

СТРУКТУРА ДИМЕРНИХ АДСОРБЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ Ge НА ГРАНІ Si(001)

О.І. Ткачук, М.І. Теремінська, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна, tkachuk_olya@bigmir.net*

*Методом ТФГ (B3LYP, 6-31G**) розрахована рівноважна просторова будова кластера $Si_{16}H_{84}$, який моделює фрагмент релаксованої поверхні $Si(001)(4 \times 2)$, а також адсорбційних комплексів атомів Ge і димера Ge_2 на грані $Si(001)$. Визначені типи активних центрів грані $Si(001)(4 \times 2)$, на яких відбувається адсорбція атомарного германію і димера Ge_2 , а також енергії утворень відповідних поверхневих сполук..*

Сучасний стан природознавства характеризується стрімкозростаючим інтересом до технології отримання структур нанометрового діапазону, їх фізичних і хімічних властивостей та перспектив практичного використання таких структур, які, згідно науково обґрунтованим прогнозам, будуть основою матеріально-технічної бази електроніки нового покоління. Серед них чільне місце займають структури, в яких на поверхні кристалічного кремнію сформовані наноострівці германію і які володіють властивостями квантових точок. Особливо цікавими є перспективи їх використання в інфрачервоній оптоелектроніці при кімнатних температурах [1], для збільшення швидкодії транзисторів [2], як елементів пам'яті [3] тощо. Інтерес до можливого застосування в оптоелектроніці та сонячній енергетиці обумовлений фотолюмінесценцією та фотопровідністю в інфрачервоній області, яка спричинюється електронними переходами між локалізованими станами в нанокластерах Ge. Іншими перспективними застосуваннями структур з нанокластерами Ge на SiO_2 є транзистори [4] та пристрої енергонезалежної пам'яті [5, 6].

Незважаючи на те, що кремній і германій – домінуючі матеріали елементної бази твердотілої електроніки, деякі складності в їх практичному застосуванні пов'язані з непрямою зонною структурою [4, 5]. Однак при переході до нанорозмірних систем на основі кремнію та германію зонна структура їх істотно змінюється за рахунок появи додаткових рівнів в забороненій зоні і викривлення країв зон, обумовленого просторовим обмеженням області руху носіїв заряду [6]. Крім того, пружні деформації, що виникають по периферії квантових точок Ge на поверхні кремнію через невідповідність їх постійних ґраток, додатково трансформують спектр одноелектронних станів таких систем [7]. Вивченню впливу пружних деформацій на зонну структуру гетеросистем, в тому числі з квантовими точками Ge на Si, присвячено чимало робіт, наприклад [8, 9]. Однак розподіл локальних деформацій усередині самих нанокластерів та їх зв'язки з зонною структурою і рухом носіїв заряду експериментально досліджено не було, що обумовлено певними експериментальними труднощами.

На сьогоднішній день немає повного розуміння фізикохімії процесу утворення наноточок германію Ge/Si, особливо це відноситься до первинних стадій адсорбції атомів Ge і димерів Ge_2 на грані $Si(001)$, що пов'язано з відсутністю достовірних експериментальних даних і невідповідністю між ними та результатами висновків теоретичних розрахунків. Експериментальні роботи, зазвичай, присвячені опису структури та властивостей вирощених острівців германію. У такому випадку в нагоді стають методи квантової хімії, які дозволяють досліджувати наноструктури на

атомарному рівні, зокрема з'ясувати основні особливості первинних стадій адсорбції германію на кремнії.

В статті наведені результати, отримані в кластерному наближенні, щодо просторової будови і електронної структури, енергії утворення атомних та молекулярних комплексів Ge на грані Si(001), реалізація яких з необхідністю веде до формування наноточок германію на поверхні кристалічного кремнію. Розрахунки виконувались з використанням програмного модуля [10] методом теорії функціоналу густини з базисним набором 6-31G** та гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP.

На поверхні ідеальної, нерелаксованої і нереконструйованої грані Si(001) містяться двократно координовані поверхневі атоми Si, що зумовлює її підвищену реакційну здатність і схильність до таких перебудов структури, які приводять до зменшення кількості «висячих» зв'язків. На першій стадії такої перебудови між парами поверхневих атомів Si утворюються зв'язки (виникають поверхневі димери) і кожен з них набуває трикратну координацію, що відповідає реконструкції типу (2×1). При такому типі реконструкції утворені поверхневі димери розташовуються паралельно грані Si(001). Кінцева стадія перебудови поверхні відповідає зміні орієнтації поверхневих димерів щодо грані Si(001) і утворення структури типу (4×2). В такій структурі поверхневі димери нахилені під невеликим кутом до площини Si(001) і мають різні напрями нахилу як в ряду димерів, так і стосовно найближчих димерів в сусідніх рядах. Така структура носить назву «букльованої».

Нереконструйована поверхня Si(001) задавалась кластером Si₉₆H₈₄, оптимізація структури якого призвела, як і очікувалось, до утворення метастабільної структури з рядами димерів з вдвічі меншою кількістю обірваних зв'язків (структура типу (2×1)) (рис. 1). Така система відповідає локальному мінімуму на поверхні потенціальної енергії. Перехід до глобального мінімуму, тобто до структури типу (4×2), здійснювався додатковим зміщенням атомів поверхневих димерів згідно їх антисиметричному розміщенню в кожному рядку і стосовно сусідів в суміжних рядках (рис. 2).

Результати виконаних розрахунків засвідчили, що енергія кластера, який моделює реконструйовану поверхню Si(001)(4×2), на 24 еВ нижче енергії кластера, який відповідає грані Si(001)(1×2).

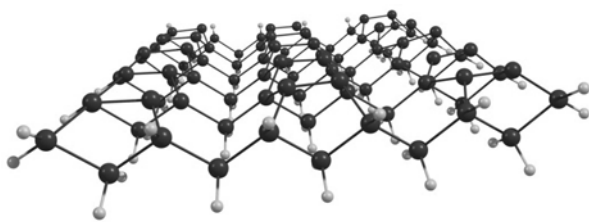


Рис. 1. Кластер, що моделює поверхню Si(001) з рядами симетричних димерів (реконструкція типу (2×1)).

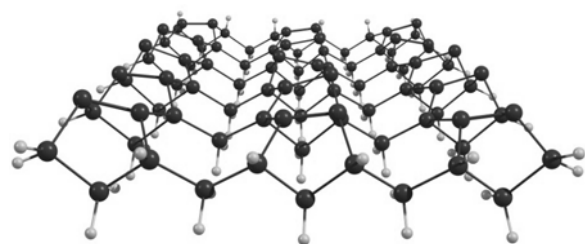


Рис. 2. Кластер, який представляє поверхню Si(001) з рядами антисиметричних димерів (реконструкція типу (4×2)).

Розрахована ширина забороненої зони E_g для букльованої поверхні складала 1,32 еВ, а для поверхні з симетричними димерами – 0,57 еВ, в той час як її експериментальне значення становить 1,21 еВ при $T = 0$ К [11]. Незначна розбіжність між теоретично розрахованим значенням E_g та отриманим експериментально є доказом адекватності застосування кластера з «букльованою» структурою поверхневих димерів для розгляду властивостей реконструйованої Si(001) поверхні. Тому в

подальшому всі розрахунки проводились з використанням кластера, що відтворює грань Si(001)(4×2), на якій присутні антисиметричні димерні ряди.

Реконструкція грані Si(001) типу (4×2) приводить до зміни довжини зв'язків як поверхневих димерів $d(\text{Si-Si})$, так і тих, якими вони з'єднані з атомами кремнію приповерхневого шару порівняно з довжиною зв'язку між атомами в об'ємній фазі кристалічного кремнію, яка становить 2,35 Å [11]. Так, згідно виконаних розрахунків $d(\text{Si-Si})$ складає 2,30 Å, а довжини зв'язків атомів димера з нижче розміщеними атомами становлять $d_{up} = 2,36$ та $d_{dw} = 2,32$ для більш та менш віддалених від другого поверхневого шару відповідно. Для довжини $d(\text{Si-Si})$ в літературі наведені різні значення, які суттєво відрізняються один від одного і потрапляють в інтервал від 2,18 до 2,32 Å [12] в залежності від типу кластера, що моделює поверхню, та використаного в розрахунках методу. В той же час експериментальні вимірювання дають значення $2,26 \pm 0,1$ [13], 2,37 [14] та 2,25 Å [15].

Утворення квантової точки на грані Si(001) починається з адсорбції ізолюваних атомів Ge на активних центрах поверхні. До таких слід, перш за все, віднести атоми кремнію поверхневих димерів (в *up*- та *down*-положеннях). Конфігурація трьох Si-Si зв'язків навколо них дещо відрізняється від тетраедричної. Так, для *up*-атомів валентні кути Si-Si-Si становлять 103,6; 95,0 та 94°. Сума абсолютних значень відхилень цих кутів від тетраедричних складає 35,9°. Для *down*-атомів ця сума становить 17,8° а самі кути дорівнюють 113,6; 115,4 та 117,3°. Тобто можна стверджувати, що «висячі» зв'язки на цих атомах разом із їх Si-Si зв'язками утворюють тетраедричну конфігурацію, або близьку до неї. Зважаючи на наведені вище значення сум абсолютних відхилень висячих кутів від тетраедричних, найбільш імовірним місцем приєднання атома Ge до грані Si(001)(4×2) повинні бути *down*-атоми поверхневих =Si-Si= димерів. На користь цієї думки свідчить і структура нижньої вакантної молекулярної орбіталі (див. рис. 3), зосередженої в основному на *down*-атомах кремнію поверхневих димерів.

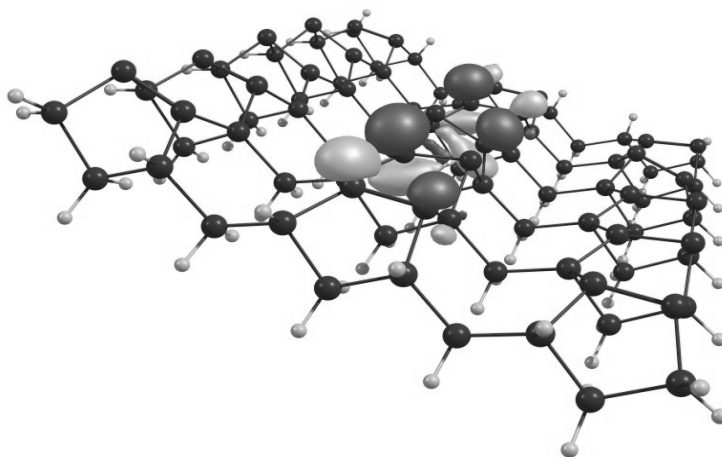


Рис. 3. Просторовий розподіл нижчої вакантної молекулярної орбіталі.

Безпосередні розрахунки рівноважної будови адсорбційних комплексів Si(001)•Ge з різними вихідними розміщеннями атома Ge щодо атомів грані Si(001) привели до структури з локалізацією атома в околі *down*-атома кремнію поверхневого димера (рис. 4) з енергією зв'язування 7,8 eV (рис. 5).

Основний електронний стан кластера Si₉₆H₈₄, що моделює букльовану поверхню Si(001), виявився триплетним, енергія якого лише на 0,7 eV нижче за енергію синглетного стану, в той час як для атома Ge ця різниця складає 1,15 eV (див. таблицю).

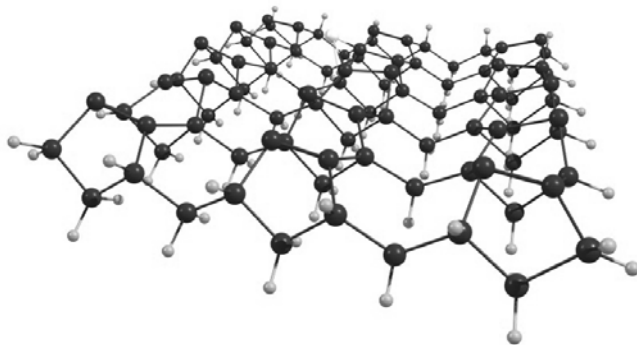


Рис. 4. Рівноважна структура адсорбційного комплексу $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}$.

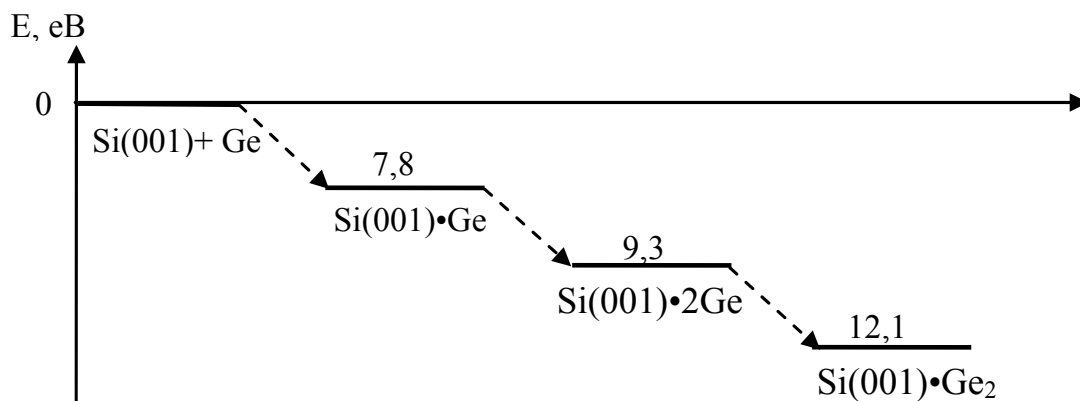


Рис. 5. Енергія утворення адсорбційних комплексів $\text{Si}(001)\cdot\text{Ge}$, $\text{Si}(001)\cdot 2\text{Ge}$ та $\text{Si}(001)\cdot\text{Ge}_2$.

Таблиця. Енергії атомів Si, Ge, двоатомних молекул Si_2 , Ge_2 та SiGe в різних спінових станах (ат. од.). Для молекул подані розраховані рівноважні відстані (R_0).

Мультиплетність Атом чи молекула	1		3		5	
	E, ат. од.	R_0 , Å	E, ат. од.	R_0 , Å	E, ат. од.	R_0 , Å
Si	-289,3296		-289,3723		-289,2069	
Ge	-2074,9243		-2074,9668		-2074,7681	
Si– Si	-578,81571	2,09	-578,8525	2,18	-578,8058	2,46
Ge–Ge	-4150,0142	2,16	-4150,0504	2,24	-4150,0048	2,54
Si–Ge	-2364,4177	2,11	-2364,4536	2,21	-2364,4064	2,50

Адсорбційний комплекс представлявся кластером $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}$, основний електронний стан якого виявився синглетним, недивлячись на те, що основний стан його складових триплетний. В цьому комплексі взаємна орієнтація зв'язків Si–Si та Si–Ge біля *down*-атома поверхневого димера ще ближча до тетраедричної, ніж у вихідного кластера $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}$, а довжина зв'язку Si–Ge складає 2,44 Å, в той час як в двоатомній молекулі Si–Ge в триплетному (основному) стані вона рівна 2,11 Å. Таке видовження зв'язку Si–Ge в адсорбційному комплексі свідчить про рухливість атома Ge і його можливі переміщення по поверхні, тобто про поверхневу дифузію.

Енергія утворення кластера $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ з кластера $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}$ і атома Ge становить 1,5 eV (див. рис. 5). Значне відхилення цієї величини від енергії зв'язування кластером $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}$ першого атома Ge свідчить про суттєву взаємодію атомів Ge в адсорбційному шарі поверхні Si(001).

Після адсорбції двох атомів Ge на грані Si(001) відбувається їх поверхнева дифузія з утворенням адсорбційного комплексу $\text{Si}_{196}\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$, енергія якого на 2,8 еВ нижче енергії комплексу з розділеними на поверхні атомами германію (див. рис. 5).

Експериментальні дослідження і квантовохімічні розрахунки дозволяють запропонувати чотири різні конфігурації димерів Ge_2 щодо поверхневих димерів кремнію (див. рис. 6) [12]. Димер Ge_2 може розташовуватись вище поверхневих $=\text{Si}-\text{Si}=$ димерів перпендикулярно їм (конфігурація А). Конфігурація В відрізняється від попередньої поворотом димера Ge_2 на 90° і характеризується паралельністю поверхневих димерів $=\text{Si}-\text{Si}=$ і димера Ge_2 .

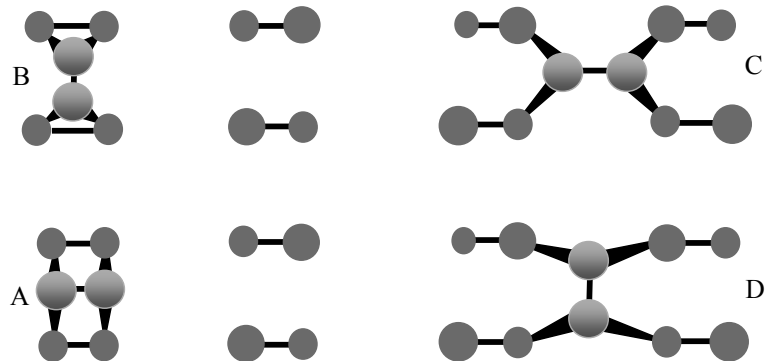


Рис. 6. Схематичне зображення структури можливих адсорбційних комплексів Ge_2 на реконструйованій грані $\text{Si}(001)(4\times 2)$ [12].

В конфігураціях C і D димер Ge_2 розташовується між рядами поверхневих димерів паралельно (конфігурація C) або перпендикулярно димерам $=\text{Si}-\text{Si}=$ (конфігурація D) [16]. Щодо енергій адсорбційних комплексів в розглянутих конфігураціях як теоретичні, так і експериментальні роботи приводять до дещо суперечливих даних [17, 18].

Згідно виконаних нами розрахунків найбільш вигідною по енергії виявилась конфігурація А, за нею – конфігурація В (210 меВ), потім конфігурація C (820 меВ), і найменш стійкою виявилась конфігурація D (1,8 еВ).

Після утворення димера Ge_2 в конфігурації А можлива дифузія одного або двох атомів германію в об'ємну фазу підкладки з одночасним виходом із неї одного або двох атомів кремнію відповідно. Термодинамічно цей процес може бути обумовлений невеликою різницею в енергій зв'язків $\text{Si}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{Ge}$ і $\text{Ge}-\text{Ge}$, які згідно виконаних розрахунків становлять 2,93, 3,11 і 3,18 еВ відповідно для двохатомних молекул Si_2 , SiGe і Ge_2 (див. таблицю).

Найбільш близькою по енергії до конфігурації А виявилась конфігурація А1 (рис. 7), що відрізняється від вихідної переходом одного *up*-атома Si в об'ємну фазу і переміщенням на його місце атома кремнію із підкладки. Енергія цього процесу становить 80 меВ. В конфігурації А2 у такому взаємному переміщенні беруть участь дві пари атомів Ge і Si з розташуванням двох атомів германію в об'ємній фазі підкладки по одну сторону від щойно утвореного поверхневого димера $\text{Si}-\text{Si}$. Енергія цієї конфігурації на 120 меВ вище енергії конфігурації А. Перехід до конфігурацій А3 і А4 обумовлений затратою 220 меВ енергії щодо енергії конфігурації А. Слід відмітити, що різниця енергій конфігурацій А і А1–А4 досить невелика, що дозволяє зробити припущення про їх можливі взаємні перетворення при кімнатній температурі, якщо не брати до уваги активаційні бар'єри переходів між ними.

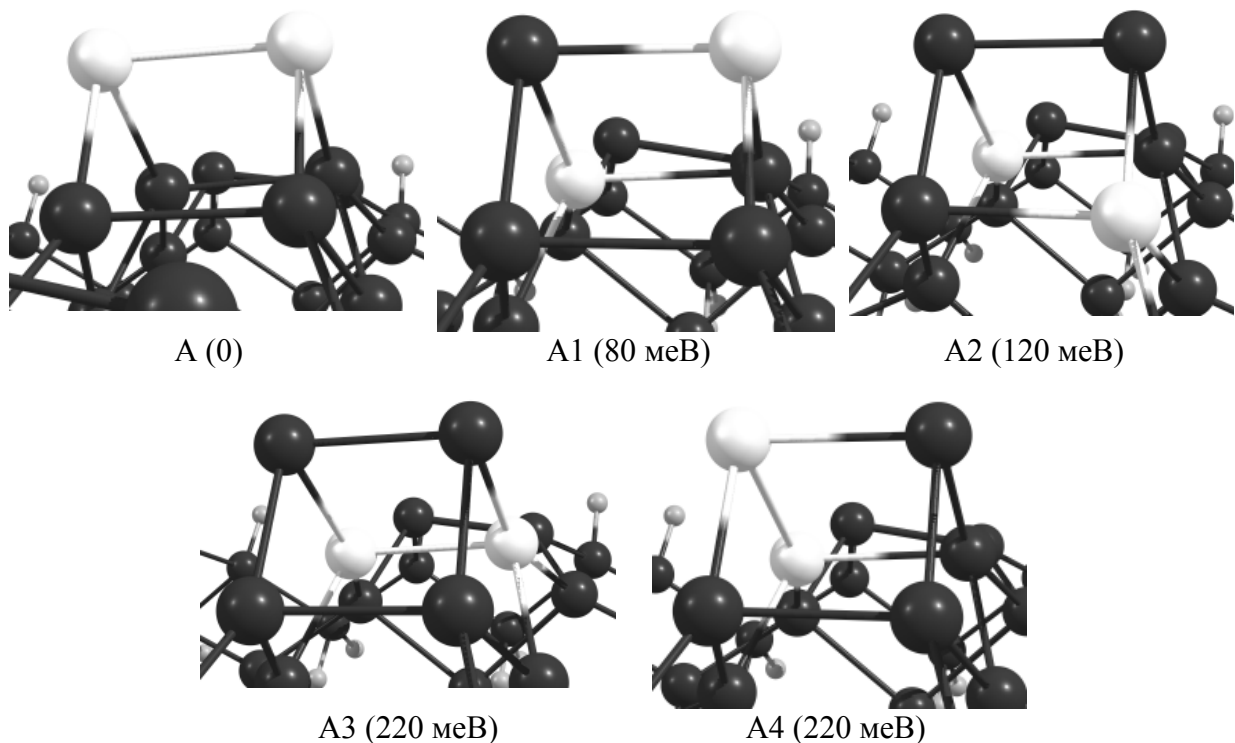


Рис. 7. Конфігурація чистого Ge–Ge димера і конфігурації, що утворюються із неї при взаємообміні атомів Ge і атомів Si підкладки Si(001)(4×2).

Таким чином, результати виконаних розрахунків з використанням розширеної кластерної моделі грані Si(001)(4×2) дозволяють зробити наступні висновки:

- адсорбція одного атома германію відбувається на трьохкратно координованому *down*-атомі кремнію поверхневого димера, енергетичний ефект відповідного процесу становить 7,8 еВ;
- енергетичний ефект адсорбції другого атома германію кластером $\text{Si}_9\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}$ становить лише 1,6 еВ, що свідчить про значну взаємодію адсорбованих атомів германію;
- утворення димера Ge_2 на поверхні кластера $\text{Si}_9\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ також є екзотермічним процесом, в результаті якого формується поверхневий димер $=\text{Ge}-\text{Ge}=\text{}$, який розміщується над рядом поверхневих димерів $=\text{Si}-\text{Si}=\text{}$ паралельно їм (конфігурація A);
- енергії конфігурацій, сформованих при взаємному обміні атомів германію поверхневого димера $=\text{Ge}-\text{Ge}=\text{}$ з атомами кремнію поверхневих димерів $=\text{Si}-\text{Si}=\text{}$ незначно відрізняються від енергії вихідної конфігурації A. Це служить непрямим доказом можливості дифузійного впровадження адсорбованих атомів германію в кремнієву підкладку з одночасним виходом із неї атомів Si і утворенням змішаних поверхневих $=\text{Si}-\text{Ge}=\text{}$ димерів.

Література

1. Yakimov A.I., Dvurechenskii A.V., Nikiforov A.I. Handbook of Semiconductor Nanostructures and Nanodevices (Ed. By A.A. Balandin and K.L. Wang). – 2006. – 1. – P. 33–102.
2. Rodriguez N., Cristoloveanu S., G'amiz F. Evidence for mobility enhancement in double-gate silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 102. – P. 083712–083716.

3. Болховитянов Ю.Б., Гутаковская А.К., Дерябин А.С., Пчеляков О.П., Соколов Л.В. Возможности и основные принципы управления пластической релаксацией пленок GeSi/Si и Ge/Si ступенчано изменяемого состава // Физика и техника полупроводников. – 2008. – N. 42. – С. 3–22.
4. Gatskevich E.I., Ivlev G.D., Volodin V.A., Dvurechenskii A.V., Efremov M.D., Nikiforov A.I., Yakimov A.I. Raman scattering diagnostics of as grown and pulsed laser modified Ge–Si nanostructures with quantum dots // Proc. SPIE. – 2007. – V. 6728. – P. 67281U–67284U.
5. Lee S.W., Park C.J., Kang T.W., Cho H.Y., Hirakawa K. Photoconductivity in lateral conduction self-assembled Ge/Si quantum dot infrared photodetectors // Proc SPIE. – 2005. – V. 5726. – P. 146–151.
6. Shchukin V.A., Bimberg D. Spontaneous ordering of nanostructures on crystal surfaces // Rev. Mod. Phys. – 1999. – V. 71, N 4. – P. 1125–1171.
7. Dadykin AA, Kozyrev YuN, Naumovets AG, Rubezhanska MYu, Lytvyn PM, Litvin Yu.M. Field and photo-field electron emission from self-assembled Ge-Si nanoclusters with quantum dots // Prog. in Surf. Sci. – 2003. – V. 74, N 1. – P. 305–318.
8. Brunner K. Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys. – 2002. – V. 65. – P. 27–72.
9. Voigtlaender B. Fundamental processes in Si/Si and Ge/Si epitaxy studied by scanning tunneling microscopy during growth // Surf. Sci. Rep. – 2001. – V. 43, N. 5–8. – P. 127–254.
10. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic-structure system. Review // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14, N 11. – P.1347–1363.
11. Смит Р. Полупроводники. – М.: Мир, 1982. – 560 с.
12. Jung Y., Akinaga Y., Jordan K.D., Gordon M.S. An ab initio study of the structure of two, three- and five-dimersilicon clusters: An approach to the Si(100) surface // Theor. Chem. Acc. – 2003. – V. 109. – P. 268–273.
13. Shi M., Wang Y., Rabalais J.U. Structure of hydrogen on the Si{100} surface in the (2×1)-H monohydride, (1×1)-H dihydride, and c(4×4)-H phases // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – P. 1689–1695.
14. Takahasi M, Nakatani S., Ito Y., Takahashi T., Zhang X.W. and Ando M. Surface X-ray diffraction study on the Si(001)2 × 1 structure // Surf. Sci. Lett.– 1995. – V. 338, N 1-3. – P. 846–850.
15. Bullock E. L., Gunnella R., Patthey L., Abukawa T., Kono S., Natoli C. R., Johansson L.S.O., Surface core-level photoelectron diffraction from Si dimers at the Si(001)(2×1) surface // Phys. Rev. Lett.– 1995. V. 74, N 14. – P. 2756–2759.
16. Yamasaki T., Uda T., Terakura K. Initial Process of Si Homoepitaxial Growth on Si(001) // Phys. Rev. Lett.– 1996. - V. 76, N 16. – P. 2949–2952.
17. Goringe C.M., Bowler D.R. *Ab initio* modeling of a diffusion mode for a Si ad-dimer on the Si(001) surface // Phys. Rev. B – 1997. – V. 56, N 12. – P. 7073–7075.
18. Terakura K., Yamasaki T., Uda T. Stich I. Atomic and molecular processes on Si (001) and Si (111) surfaces // Surf. Science. – 1997. – V. 386, N 1 – P. 207–215.

СТРУКТУРА ДИМЕРНЫХ АДсорбЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ge НА ГРАНИ Si(001)

О.И. Ткачук, М.И. Теребинская, В.В. Лобанов

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

*Методом ТФП (B3LYP, 6-31G**) рассчитано равновесное пространственное строение кластера $\text{Si}_{196}\text{H}_{84}$, воспроизводящего фрагмент релаксированной поверхности $\text{Si}(001)(4 \times 2)$, а также адсорбционных комплексов атомов Ge и димера Ge_2 на грани $\text{Si}(001)$. Определены типы активных центров грани $\text{Si}(001)(4 \times 2)$, по которым происходит адсорбция атомарного германия и димера Ge_2 , а также энергии образования поверхностных соединений.*

STRUCTURE OF THE DIMERIC ADSORPTION COMPLEX Ge ON THE FACE OF Si(001)

O.I. Tkachuk, M.I. Terebinska, V.V. Lobanov

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine*

*DFT method (B3LYP, 6-31G**) calculated equilibrium spatial cluster structure $\text{Si}_{196}\text{H}_{84}$, relaxed fragment reproducing the $\text{Si}(001)(4 \times 2)$, and adsorption complexes Ge atoms and dimer by Ge_2 face Si (001). Determination of types of active centers face $\text{Si}(001)(4 \times 2)$, in which there is a germanium atomic adsorption and dimer Ge_2 and the energy of formation of the corresponding complexes.*