

УДК 621.385.833

Афанас'єва Т.В., к.ф.-м.н., пров. інж.,
Гнатюк Д.І., студент,
Коваль І.П., к.ф.-м.н., доц.,
Находкін М.Г., д.ф.-м.н., проф., академік НАН
України.

Оптичні спектри поглинання поверхонь Si(001) та Me/Si(001), (де Me=As, Sb, Bi)

Київський національний університет імені
Тараса Шевченка, 83000, м. Київ, пр-т.
Глушкова 4д,
e-mail: afanasieva@univ.kiev.ua

T.V. Afanasieva, PhD, leading engineer,
D.I. Gnatyuk, student,
I.P. Koval, PhD, Asc. Prof.,
M.G. Nakhodkin, Dr. Sci., Professor, Academician
of NAS of Ukraine.

Optical absorbtion spectra of Si(001) and Me/Si(001) surfaces, (where Me=As, Sb, Bi)

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
83000, Kyiv, Glushkova st., 4d,
e-mail: afanasieva@univ.kiev.ua

Обраховано оптичні спектри поглинання поверхонь Me/Si(001)–0,5 МШ та Me/Si(001)–1 МШ (де Me=As, Sb, Bi) методом TDDFT (B3LYP). Визначені головні електронні переходи, перехідні дипольні моменти та інтенсивності переходів. Положення максимумів поглинання становлять ~3,9, ~3,8 та ~3,7 eV для систем As/Si(001), Sb/Si(001) та Bi/Si(001), відповідно.

Ключові слова: Оптичний спектр, TDDFT, кремній, сурфактанти.

The optical absorbtion spectra of the surfaces Me/Si(001)–0,5 ML and Me/Si(001)–1 ML (where Me=As, Sb, Bi) were calculated by using time-dependent density functional theory (TDDFT) with the hybrid nonlocal exchange and correlation functional of Becke and Lee, Yang and Parr (B3LYP). The major transitions of the spectra, the transition dipole moments and intensity have been described. The shift of the absorption edge of 1 ML compared to 0,5 ML is associated with the removal of the reconstruction (2x1) of Si (001) surface. The absorption maxima positions are ~3.9, ~3.8 and ~3.7 eV for the systems of As/Si(001), Sb/Si(001) and Bi/Si(001), respectively.

Keywords: Optical spectrum, TDDFT, silicon, surfactants.

Статтю представив д.ф.-м.н. Анісімов І.О.

Електронні збудження грають важливу роль в фізиці поверхні, оскільки вони можуть бути промоутерами хімічних або фотохімічних реакцій. Їх дослідження дають ще й важливу інформацію про характеристики адсорбованих поверхневих шарів.

Інтерес до вивчення структур поверхні Si(001) вкритої субмоношаровими плівками елементів V групи (As, Sb, Bi) виникає в зв'язку з їх використанням в якості сурфактантів для покращення гетероепітаксії Si/Ge. Ці сурфактанти насичують обірвані зв'язки та пасивують поверхню Si(001). За допомогою сурфактантів можна керувати хімічною активністю поверхні кремнію [1,2].

Структури чистих та вкритих субмоношаровими плівками As [3] та Sb [4] поверхонь Si(001) досліджувались за допомогою методу RDS (RDS/RAS – reflectance anisotropy/difference spectroscopy) – спектроскопії анізотропного відбиття. Інтерпретація RDS

спектрів потребує встановлення відповідностей між спектральними характеристиками та електронними переходами. Користуючись лише експериментом, важко судити про природу всіх ліній спектра, тим більше, коли вони мають малу інтенсивність. Особливості RDS спектра в області 0,4–2 eV для чистої поверхні Si(001) асоціюють з переходами між електронними рівнями (π орбіталями поверхневих димерів Si—Si) [5]. Адсорбція As, Sb зсуває максимуми поглинання в область енергій ~3,7–4 eV [3,4]. Автори роботи [4] пов'язують максимум поглинання ~3,7 eV для системи Sb/Si(001)–1 МШ (МШ – моношар) із електронними переходами між молекулярними орбіталями (МО), що відповідають зв'язкам Sb—Si та Si—Si на поверхні та в об'ємі кремнію, відповідно. Для системи As/Si(001), за даними експерименту [3], максимуму поглинання ~3,7 eV інтерпретації ще не надано. Автори роботи [6] пов'язують максимум поглинання ~3,7 eV для системи

As/Si(001) з переходами між МО, які відповідають зайнятим та вільним станам димерів As—As. В роботі [7] було досліджено поверхню системи Si(001)—Bi(2x1) методом спектроскопії інверсної фотоемісії (IPES), де спостерігалось два піки із енергіями 3,4 еВ та 4,6 еВ, які пояснюються переходами в об'ємі кремнію.

Досить цікавий приклад застосування RAS був нещодавно опублікований для досліджень інтерфейсів в напружених фасетках Ge/Si(105) [8]. Отже RAS починає застосовуватись і в нанoeлектроніці. Однак інтерпретація результатів оптичних методів потребує моделювання.

Отже, метою роботи було проаналізувати зміни, що відбуваються в оптичних спектрах поглинання при адсорбції субмоношарових плівок металів V групи (As, Sb, Bi) на поверхню Si(001).

Методика моделювання

В роботі представлені розрахунки з перших принципів електронних спектрів поверхонь Si(001) чистих та з субмоношаровими плівками металів V групи з двома ступенями покриття $\Theta_{Me} = 0,5$ і 1 МШ. Спектри розраховувалися за допомогою методу TDDFT (залежна від часу теорія функціоналу густини – Time Dependent Density Functional Theory), вид обмінного функціоналу – B3LYP (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr). Обірвані зв'язки на границях кластеру насичувалися воднем, для вирішення проблеми вільних валентностей. Оптимізація геометрії кластеру здійснювалася методом теорії функціоналу густини (DFT).

Для моделювання поверхні кремнію чистих та вкритих шаром сурфактанту, використовувалися кластери $Si_{32}H_{28}$, $Me_2Si_{32}H_{28}$ і $Me_6Si_{32}H_{28}$ (де Me=As, Sb, Bi), наведені на рис.1. Для всіх атомів Si, H, As, Sb, Bi використовувався набір базисних функцій SBK (Stevens, Basch, Krauss) для валентних електронів з ефективним SBK потенціалом для остовних електронів та ще й всеелектронний набір базисних функцій N31-6 для атомів Si, H, As. Для підвищення точності враховувалися поляризаційні функції (d – для атомів Si, As, Sb, Bi та p – для атомів H) та дифузні функції. Всі розрахунки здійснювалися за допомогою програми GAMESS [9].

Результати та обговорення

Розраховано енергії (E) та сили осциляторів – (I) інтенсивності електронних переходів, що відповідають максимумам поглинання спектрів

електронних збуджених станів. В роботі розглядалися синглетні-синглетні $S_0 \rightarrow S_n$ та синглет-триплетні $S_0 \rightarrow T_n$ вертикальні переходи, при яких геометрія структур залишалася незмінною, змінювався лише розподіл електронної густини.

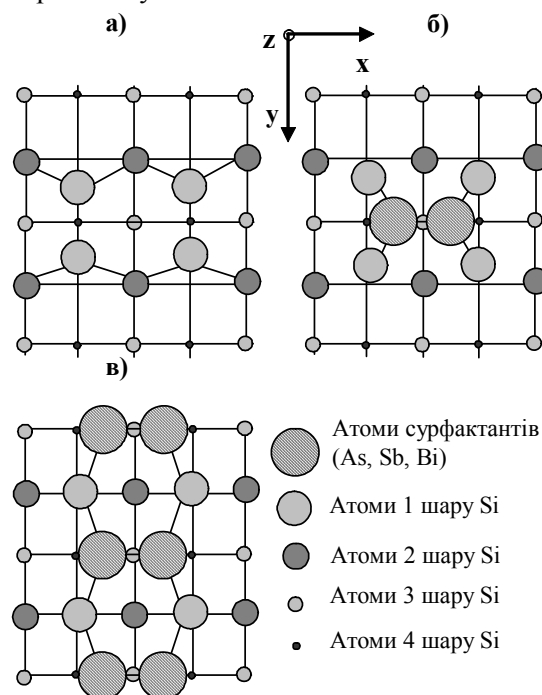


Рис 1. а) кластер $Si_{32}H_{28}$ моделює фрагмент чистої поверхні Si(001); б) кластер $Me_2Si_{32}H_{28}$ моделює фрагмент поверхні Me/Si(001)—0,5 МШ; в) кластер $Me_6Si_{32}H_{28}$ моделює фрагмент поверхні Me/Si(001)—1 МШ. Атоми водню не показано.

Край поглинання. Спочатку аналізувався край поглинання (оптична ширина забороненої зони) для двох реконструкцій (4x2) та (2x1) чистої поверхні Si(001). Краю поглинання відповідає перехід HOMO-LUMO. Цей перехід має відносно малу інтенсивність, тому він може розглядатись як найнижча межа реального (експериментального) піку поглинання.

Результати розрахунків наведено в таблиці 1 (тут E – енергія переходу, μ – дипольний момент переходу, I – інтенсивність переходу; буква в дужках вказує напрямок дипольного моменту переходу) та рис.2. Синглет-триплетні переходи $S_0 \rightarrow T_n$ є забороненими, тому відповідні інтенсивності переходів є нульовими. Для чистої поверхні Si(001) низькоенергетичні електронні збудження біля краю поглинання є $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами. Ці переходи знаходяться в діапазоні 0,4-2 еВ (див. табл. 1 та рис.2). Цим переходам відповідають переходи між π орбіталями поверхневих димерів Si(001).

Таблиця 1

Загальні характеристики краю поглинання Si(001).

Структура	Триплетні стани		Синглетні стани		
	перехід	E, eV	E, eV	μ , Д	I, відн.од.
4x2 букльовані димери	$\pi_0 \rightarrow \pi_0^*$	0,84	1,43	-0,08 (z)	0
	$\pi_{-1} \rightarrow \pi_0^*$	0,88	1,68	-0,33(x)	0,005
	$\pi_0 \rightarrow \pi_{+1}^*$	1,58	1,84	-0,33 (x)	0,18
	$\pi_{-1} \rightarrow \pi_{+1}^*$	1,62			
2x1 симетричні димери	$\pi_0 \rightarrow \pi_0^*$	0,42	1,15		
	$\pi_{-1} \rightarrow \pi_0^*$	0,53	1,25		
	$\pi_0 \rightarrow \pi_{+1}^*$	1,35	1,45		
	$\pi_{-1} \rightarrow \pi_{+1}^*$	1,48	1,81		

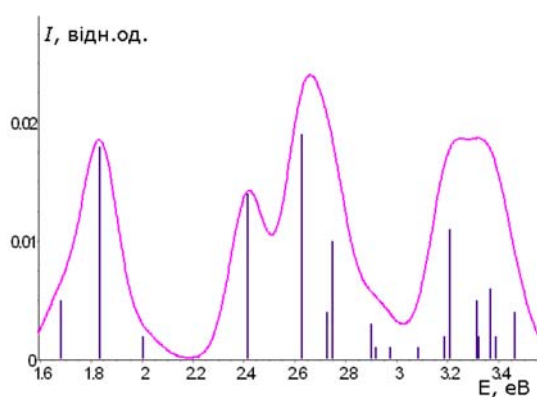


Рис.2 Спектр електронних збуджених станів поверхні Si(001)-(4x2), розрахований з перших 60 синглетних збуджених станів. Обвідні спектральних ліній побудовано за формулою Доплерівського уширення з напівшириною лінії 0.165 eV.

Як видно з таблиці 1 та рис.2 деякі з цих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів мають суттєву інтенсивність. Енергії цих $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів узгоджуються зі значенням енергії піку біля 1,4 eV на RDS спектрі чистої поверхні Si(001), який автори [5] асоціюють з обірваними зв'язками на поверхні.

Далі аналізувалися оптичні спектри поглинання для двох систем Me/Si(001)-0,5 МШ та Me/Si(001)-1 МШ. Енергії синглет-синглетних переходів НОМО \rightarrow ЛУМО ($S_0 \rightarrow S_1$) та енергії синглет-триплетних переходів НОМО \rightarrow ЛУМО ($S_0 \rightarrow T_0$) для систем Me/Si(001), (де M=As, Sb, Bi), з двома ступенями покриття $\theta_{Me}=0,5$ та 1 МШ наведені в таблиці 2. Край поглинання в системі з $\theta_{Me}=0,5$ МШ формується переходом із зв'язуючих орбіталей поверхневого димера Si-Si на антизв'язуючі орбіталі, що відповідають зв'язкам Me-Me в аддимері металу. Край поглинання в системі з $\theta_{Me}=1$ МШ формується

переходом $\sigma(\text{Me-Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Me-Me})$ із зв'язуючої орбіталі між атомом металу та поверхневим атомом кремнію на σ^* антизв'язуючу орбіталь між атомами металу (Me-Me). З таблиці 2 видно, що в усіх системах Me/Si(001) для синглет-синглетних та синглет-триплетних переходів спостерігається збільшення оптичної ширини забороненої зони при збільшенні ступеня покриття θ_{Me} атомами металів з 0,5 до 1 МШ. Таке збільшення краю поглинання у бік більших енергій при збільшенні θ_{Me} з 0,5 МШ до 1 МШ, виникає внаслідок переходу від структури 2x1 до 1x1, що супроводжується розривом поверхневих димерів (рис.1). При збільшенні покриття θ_{Me} поверхні Si(001) до 1 МШ край поглинання зсувається у бік більших енергій за рахунок зникнення орбіталі $\sigma(\text{Si-Si})$, що відповідає зв'язку між атомами поверхневого димеру Si-Si.

Дипольні моменти переходів ($S_0 \rightarrow S_1$) направлені нормально до поверхні в напрямку осі Z (рис.1) для систем As/Si(001), Sb/Si(001) та Bi/Si(001). Отже якщо виникне різниця потенціалів у напрямку осі Z, то спектральна лінія зсунеться. Але напруга в інших напрямках X, Y не змінить положення спектральної лінії.

Дипольні моменти переходів ($S_0 \rightarrow S_1$) змінюють напрямки при збільшенні покриття θ_{Me} від 0,5 до 1 МШ для поверхонь As/Si(001), Sb/Si(001). В системі As/Si(001)-0,5 МШ при переході $S_0 \rightarrow S_1$ відбувається перенесення електронної густини з об'єму на поверхню (додатня величина дипольного моменту переходу μ в таблиці 2). А для As/Si(001)-1 МШ – навпаки (від'ємна величина μ в таблиці 2), електронна густина переноситься з поверхні до об'єму.

Таблиця 2

Загальні характеристики краю поглинання Me/Si(001).

Структура	0,5 МШ			1 МШ		
	E, eV	μ , Д	I, відн.од.	E, eV	μ , Д	I, відн.од.
As/Si(001)	2,42	-0,20 (z)	0,002	3,18	0,12 (z)	0,001
Sb/Si(001)	2,61	0,17 (z)	0,002	3,22	-0,12(z)	0,001
Bi/Si(001)	2,53	-0,38 (x)	0,009	3,08	0,282(y)	0,006
	2,57	-0,22 (z)	0,003			

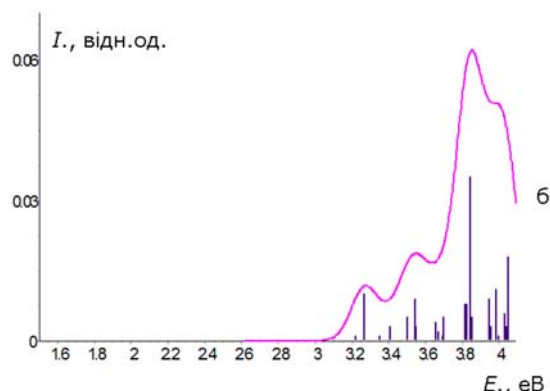
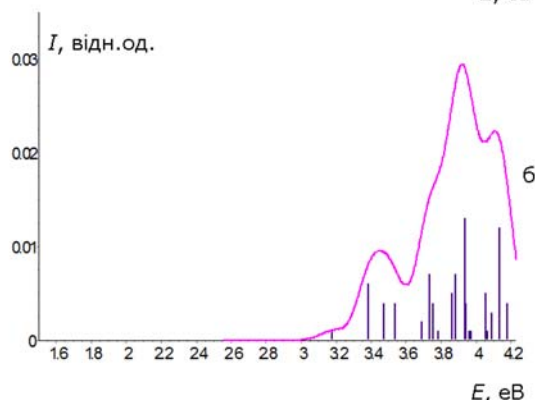
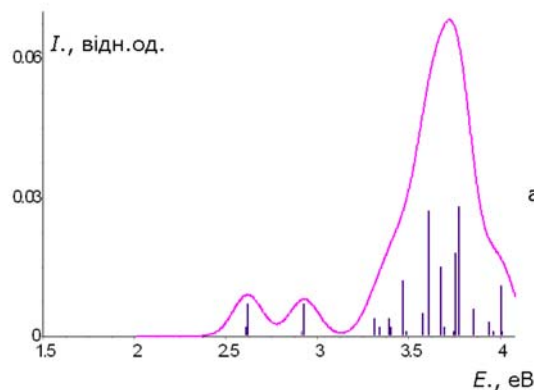
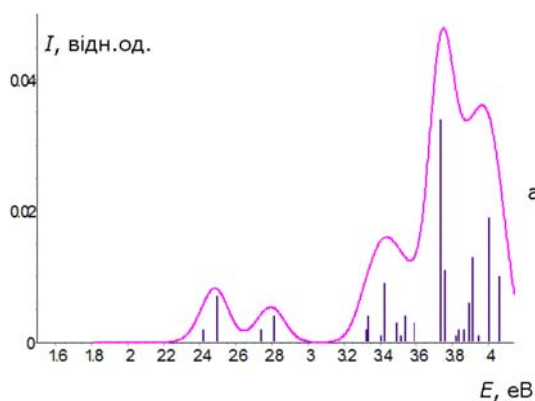


Рис.3 Спектри електронних збуджених станів поверхонь As/Si(001)–0,5 МШ (а) та As/Si(001)–1 МШ (б), розраховані з перших 40 синглетних збуджених станів. Обвідні спектральних ліній побудовано за формулою Доплерівського уширення з напівшириною лінії 0.165 eV.

Рис.4 Спектри електронних збуджених станів поверхонь Sb/Si(001)–0,5 МШ (а) та Sb/Si(001)–1 МШ (б), розраховані з перших 40 синглетних збуджених станів. Обвідні спектральних ліній побудовано за формулою Доплерівського уширення з напівшириною лінії 0.165 eV.

Для поверхні Sb/Si(001) ситуація протилежна. В системі Sb/Si(001)–0,5 МШ при переході ($S_0 \rightarrow S_1$) електронна густина переноситься з поверхні до об'єму, а в Sb/Si(001)–1 МШ – навпаки, з об'єму на поверхню.

Ця зміна може бути пояснена тим, що адсорбція елементів V групи на поверхню Si(001) по різному перерозподіляє електронний заряд [1]. Внаслідок різного перерозподілу електронного заряду в системах Me/Si(001) (де Me=As, Sb, Bi) виникає різна активність систем Me/Si(001) по відношенню до активних газів, зокрема кисню [1,2].

Проведення додаткових експериментальних досліджень по зміщенню краю поглинання в електричному полі можуть надати додаткові дані про різний перерозподіл електронного заряду в системах Me/Si(001) (де Me=As, Sb, Bi), на що вказували попередні експериментальні та теоретичні дослідження [1,2].

Максимуми поглинання. Максимуми поглинання на УФ спектрах поверхонь Me/Si(001) (де Me=As, Sb, Bi) утворюються переходами $\sigma(\text{Me}-\text{Si}) \rightarrow \sigma^*(\text{Me}-\text{Me})$ між σ зв'язуючими орбіталями, що відповідають зв'язку

Таблиця 3

Загальні характеристики максимумів поглинання Me/Si(001).

Структура	0,5 МШ				1 МШ			
	Перехід	E, eV	μ , Д	I, відн.од.	Перехід	E, eV	μ , Д	I відн.од.
As/Si(001)	$S_0 \rightarrow S_{23}$	3,73	-0,61(x)	0,034	$S_0 \rightarrow S_{19}$	3,94	0,36(z)	0,013
					$S_0 \rightarrow S_{31}$	4,14	0,35(y)	0,012
Sb/Si(001)	$S_0 \rightarrow S_{18}$	3,61	-0,55(x)	0,027	$S_0 \rightarrow S_{24}$	3,84	0,61(y)	0,035
	$S_0 \rightarrow S_{27}$	3,78	-0,55(z)	0,028				
Bi/Si(001)	$S_0 \rightarrow S_{19}$	3,56	-0,59(y)	0,031	$S_0 \rightarrow S_8$	3,43	0,54(z)	0,025
					$S_0 \rightarrow S_{23}$	3,73	0,81(y)	0,059

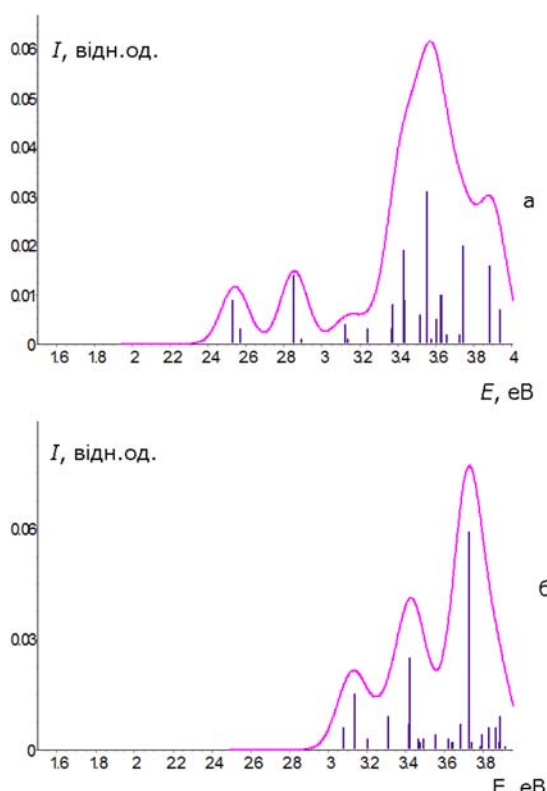


Рис.5 Спектри електронних збуджених станів поверхонь Bi/Si(001)–0.5 МШ (а) та Bi/Si(001)–1 МШ (б), розраховані з перших 40 синглетних збуджених станів. Обвідні спектральних ліній побудовано за формулою Доплерівського уширення з навівшириною лінії 0.165 eV.

Me—Si між атомом металу та поверхневим атомом кремнію та σ^* антизв'язуючими орбіталами, що відповідають зв'язку Si—Si між атомами кремнію в третьому поверхневому шарі (тобто між атомами кремнію в об'ємі). Результати моделювання наведені в таблиці 3.

Для поверхні As/Si(001) максимуми поглинання спостерігаються за енергії 3,73 eV (перехід $S_0 \rightarrow S_{19}$) для 0,5 МШ та 3,94 eV для покриття 1МШ (перехід $S_0 \rightarrow S_{23}$). Максимум

поглинання утворюється переходом із зв'язуючої орбіталі Si—As на антизв'язуючу між димером As—As. Для покриття 1 МШ має значну інтенсивність лінія 4,14 eV, яка відповідає переходам (перехід $S_0 \rightarrow S_{31}$) між зв'язуючою та антизв'язуючою орбіталами димерів As—As (рис.3).

Для поверхні Sb/Si(001) максимум поглинання спостерігається за енергії 3,78 eV (перехід $S_0 \rightarrow S_{27}$) для 0,5 МШ та 3,84 eV (перехід $S_0 \rightarrow S_{24}$) для 1 МШ (рис.4). Максимум поглинання $\sim 3,78$ eV для поверхні Sb/Si(001)–0,5 МШ утворюється переходом між зв'язуючими орбіталами зв'язків Si-Si в об'ємі кремнію та антизв'язуючими орбіталами Si—Sb. Максимум поглинання 3,84 eV для поверхні Sb/Si(001)-1 МШ утворюється переходом між зв'язуючими орбіталами димерів Sb-Sb та антизв'язуючими орбіталами Si-Sb.

Для поверхні Bi/Si(001) максимум поглинання спостерігається за енергії $\sim 3,56$ eV для 0,5 МШ та $\sim 3,43$, $\sim 3,73$ eV для 1 МШ (рис.5). Максимум поглинання $\sim 3,56$ eV (перехід $S_0 \rightarrow S_{19}$) для поверхні Bi/Si(001)–0,5 МШ утворюється переходами між зв'язуючими орбіталами зв'язку Bi—Si і антизв'язуючими орбіталами Si—Si в об'ємі кремнію та зв'язуючими та антизв'язуючим орбіталами зв'язків Bi—Bi. Максимум поглинання 3,73 eV (перехід $S_0 \rightarrow S_{23}$) для поверхні Bi/Si(001)–1 МШ утворюється переходом між зв'язуючими орбіталами Si—Si в об'ємі кремнію та антизв'язуючими орбіталами Bi—Si.

Висновки

Методом TDDFT розраховано електронні спектри для систем Me/Si(001)–0.5 МШ та Me/Si(001)–1 МШ, (де Me=As, Sb, Bi). Визначено дипольні моменти переходів та інтенсивності переходів.

Теоретично визначено положення максимумів поглинання на TDDFT спектрах поверхонь Me/Si(001)–0.5 МШ та Me/Si(001)–1 МШ, (де Me=As, Sb, Bi). Максимуми поглинання відповідають переходам із зв'язуючих орбіталей Si—Me на антизв'язуючі Me—Me. Положення максимумів поглинання становлять ~3.9, ~3.8 та ~3.7 eV для систем As/Si(001), Sb/Si(001), Bi/Si(001), відповідно.

Результати розрахунків вказують на те, що зміщення краю поглинання у бік більших енергій при збільшенні ступеня покриття атомами

металів (As, Sb, Bi) поверхні Si(001) з 0.5 МШ до 1 МШ відбувається внаслідок зміни структури поверхні кремнію. Край поглинання зсувається у бік більших енергій через зникнення рівня $\sigma(\text{Si—Si})$, що відповідає зв'язку між атомами поверхневого димеру Si—Si.

Показано, що край поглинання та максимуми поглинання мають однакову природу для всіх металів V групи (As, Sb, Bi).

Список використаних джерел

1. Afanasieva T.V. Adsorption of V – group elements and oxygen on Si(001)2x1 surface / T.V. Afanasieva, I.F. Koval, N.G. Nakhodkin // *Surf.Sci.* –2002. – **507-510**. – P.788-795.
2. Коваль І.П. Адсорбція молекулярного кисню на поверхні Sb/Si(001)/ І.П. Коваль, В.В. Лапоша, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін //Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат.науки, - 2002. –Вип.4 - С. 307-313.
3. Kipp L. Reflectance Difference Spectroscopy: Experiment and Theory for the Model System Si(001):As and Application to Si(001)/ Kipp L., Biegelsen D.K., Northrup J., et al. //*Rhys. Rev. Lett.* –1996. –P. 2810-2813.
4. Rower J.R. The influence of monolayer coverages of Sb on the optical anisotropy of vicinal Si(001)/ Rower J.R. et al // *Surf. Sci.* – 1997. – №372. - P.83-90
5. Besley N.A. Electronic Exited States of Si(100) and Organic Molecules Adsorbed on Si (100) / N.A. Besley, A.J. Blundy // *J. Phys. Chem*, – 2006. – **110**. – P.1701-1710.
6. Bork T. Surface science studies including low-temperature RDS on MOCVD-prepared, As-terminated Si(001) surfaces/ Bork T. et al// *Journal of Crystal Growth* -2007. – **298**. –P. 54-58
7. Mark. A.G. The electronic properties of Si(001)-Bi(2xn)/ A.G. Mark, J.A. Lipton-Duffin, J.M. Macleod, et al.//*J. Phys.* – 2005. – **17**. –P. 571-580.
8. Fazi.L. Intermixing and buried interfacial structure in strained Ge/Si(105) facets/L.Fazi, C.Morgan, L.Persichetti, C.Goletti, M.Palumbo, A.Sgarlatz and A.Balzarotti, // *Phys. Rev. B.* – 2013. – **88**. – P. 1953(1-6).
9. Schmidt M.W. GAMESS, The General Atomic and Molecular Electronic Structure System / Schmidt M. W., Baldrige K. K., Boatz J. A., et al.// *J. Comput. Chem.* – 1993. – **14**. – P.1347-1358.

References

1. AFANASIEVA T.V., KOVAL I.F., NAKHODKIN N.G. (2002) Adsorption of V – group elements and oxygen on Si(001)2x1 surface *Surf.Sci.* (507-510). p.788-795.
2. KOVAL I.F., LAPOSHA V.V., LEN Yu.A., NAKHODKIN N.G. (2002) Adsorption of themolecular oxygen on the Sb/Si(001) surface *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv Series Physics & Mathematics*, (4). p.307-313.
3. KIPP L. BIEGELSEN D.K., NORTHROP J., et al. (1996) Reflectance Difference Spectroscopy: Experiment and Theory for the Model System Si(001):As and Application to Si(001) *Rhys. Rev. Lett.* p. 2810-2813.
4. ROWER J.R. et al. (1997) The influence of monolayer coverages of Sb on the optical anisotropy of vicinal Si(001) *Surf. Sci.* (372). p.83-90
5. BESLEY N.A. BLUNDY A.J. (2006) Electronic Exited States of Si(100) and Organic Molecules Adsorbed on Si (100) *J. Phys. Chem*, (110). p. 1701-1710.
6. BORK T. et al. (2007) Surface science studies including low-temperature RDS on MOCVD-prepared, As-terminated Si(001) surfaces *Journal of Crystal Growth* (298) p.54-58
7. MARK. A.G. et al. (2005) The electronic properties of Si(001)-Bi(2xn) *J.Phys*, (17). P.571-580.
8. FAZI L., et al. (2013) Intermixing and buried interfacial structure in strained Ge/Si(105) facets *Phys. Rev. B.* (88). p.1953(1-6).
9. SCHMIDT M.W. et al. (1993) GAMESS, The General Atomic and Molecular Electronic Structure System *J. Comput. Chem.* (14). p.1347-1358.

Надійшла до редколегії 10.04.14