

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

## Остівні одноелектронні стани адсорбційних комплексів Ge на поверхні Si(001)(4×2)

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна  
тел. (044)422-96-32, [terebinska\\_m.i@bigmir.net](mailto:terebinska_m.i@bigmir.net)*

Розрахунки (ТФГ, ВЗЛҮР, 6-31 G\*\*) хімічних зсувів компоненти  $3d_{5/2}$  остівного рівня  $3d$  атомів германію, які входять в поверхневий шар кластера  $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ , що моделює молекулярний адсорбційний комплекс германію на реконструйованій грані Si(001)(4×2), показали що величина їх зсуву залежить від взаємного розташування атомів Ge. При впровадженні одного атома германію в кристалічну підкладку цей зсув позитивний, а впровадження двох атомів приводить до негативного хімічного зсуву. Дано трактування отриманих результатів, виходячи з розподілу заряду в кластерах, в так званому електростатичному наближенні.

**Ключові слова:** поверхня кремнію, адсорбція германію, метод теорії функціонала густини, кластерний підхід.

*Стаття постуила до редакції 23.01.2015; прийнята до друку 15.03.2015.*

### Вступ

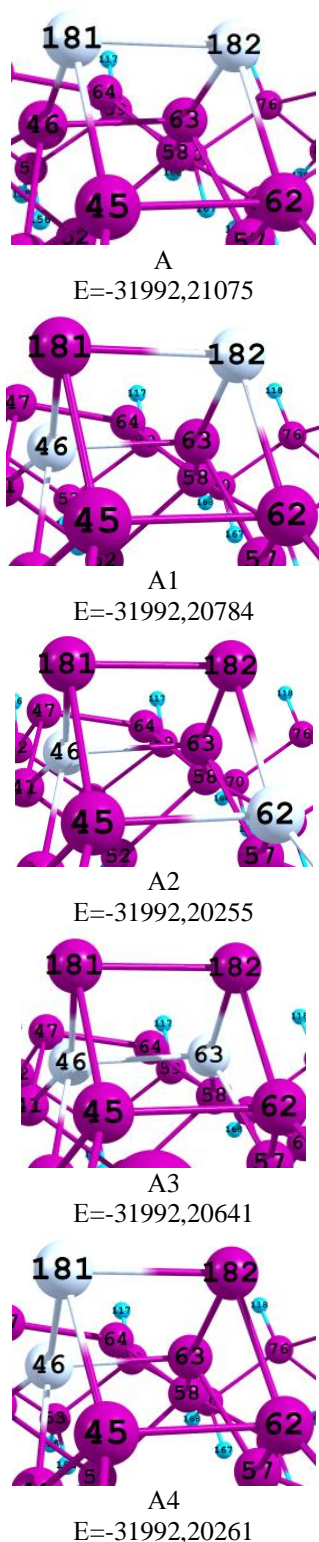
Формування гетеропереходу між квантовою точкою германію і реконструйованою поверхнею Si(001)(4×2) супроводжується одночасним або послідовним перебігом декількох проміжних стадій [1, 2]. Найважливіша з них – утворення поверхневих димерів =Ge=Ge= над рядом асиметричних =Si=Si= поверхневих димерів букльованої поверхні, обумовлене поверхневою дифузиею атомів германію. Надалі, враховуючи невелику розбіжність ковалентних радіусів атомів Si (1,17 Å) і Ge (1,22 Å) [3], можливе дифузійне проникнення атомів германію в об'ємну фазу кристалічної підкладки з одночасним виходом на поверхню атомів кремнію, які згодом приймають участь у формуванні змішаних =Si=Ge= поверхневих димерів. Все це, разом з тепловим рухом атомів приводить до розмиття гетеропереходу Ge/Si [4, 5], в наслідок чого має місце неконтрольоване погіршення експлуатаційних властивостей відповідних пристроїв твердотільної електроніки.

У зв'язку з цим виникає необхідність в пошуку критеріїв коректної оцінки місць локалізації атомів Ge на межі розділу Ge/Si між квантовою точкою германію та кристалічною підкладкою Si(001)(4×2).

Найбільш точна і вичерпна інформація про локальне оточення атомів в молекулярних системах,

до яких можна віднести і адсорбційні комплекси на поверхні твердого тіла, міститься в фотоелектронних спектрах [1]. При наявності відповідних теоретичних моделей вони дозволяють дати адекватну інтерпретацію дослідних даних щодо густини одноелектронних станів в широкому інтервалі енергії [6, 7].

При інтерпретації фотоелектронних спектрів зручно умовно розділити їх на три області в залежності від енергії зв'язку ( $E_i$ ) електронів [6]. Перша область (від 0 до ~ 5 eV) містить погано визначену і досить складну структуру, обумовлену електронами валентних молекулярних орбіталей (МО), які утворені в основному з атомних орбіталей (АО) не повністю заповнених електронних підоболонок атомів. Друга область (~ 15 – 50 eV) має в більшості випадків чітку структуру, викликану АО повністю заповнених електронних підоболонок і оболонок. Ці АО можуть формувати в деяких випадках так звані, на відміну від валентних, внутрішні МО (ВМО) [8]. Фактором, який свідчать про утворення ВМО, у випадку адсорбційних комплексів може слугувати завищені значення енергії зв'язування атома. І, нарешті, третя область фотоелектронних спектрів складається з лінії, що відносяться майже виключно до остівних рівнів енергії АО, які, як правило, не беруть участь в утворенні ВМО, а тим паче і валентних МО.



**Рис. 1.** Конфігурація адсорбційного комплексу А ( $\text{Si}_9\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ ) з чистим  $\text{=Ge=Ge=}$  димером над рядом поверхневих димерів  $\text{=Si=Si=}$  і конфігурації, отримані з неї при взаємному обміні атомів Ge з атомами Si підкладки. Вказані повні енергії (ат. од.) кластерів і нумерація атомів в них.

Енергії зв'язку остівних електронів (електронів внутрішніх оболонок атомів) специфічні для атомів кожного хімічного елемента і аналіз їх зсувів ( $\Delta E_i$ ) щодо відповідного рівня в реперній системі або

ізолюваному атомі широко використовується для визначення складу досліджуваного об'єкта. Величина  $\Delta E_i$  при цьому може сягати декількох, а іноді навіть десяти і більше електрон-вольт в залежності від того, у складі якої молекулярної системи знаходиться даний атом. У випадку твердого тіла виникає додатковий зсув, який визначається місцем локалізації атома в приповерхневій області товщиною кілька моноатомних шарів або в об'ємній фазі. Цей зсув рівня енергії остівного електрона, обумовлений порушенням трансляційної симетрії, в результаті якого атоми поверхні знаходяться в іншому стані в порівнянні з атомами об'ємної фази, і може лежати в діапазоні значень від сотих електрон-вольта до  $\sim 0,5$  eV [1].

## I. Результати та їх обговорення

Теоретично розраховані спектри остівних рівнів, як і більш загальні спектри одноелектронних станів, зазвичай зображуються у вигляді залежності інтенсивності ліній від енергії зв'язку електрона. При цьому їх подають або за абсолютною шкалою енергій зв'язування, або за нуль енергетичної шкали приймають енергію зв'язку у відповідному ізолюваному атомі. Крім того, при порівнянні результатів квантовохімічних розрахунків з експериментальними даними часто використовують масштабуючі множники. Так, в [6] для остівного  $1s$  електрона атома германію ( $\text{Ge}(1s)$ ) наведено значення  $E_i = 11104,0$  eV, а згідно виконаних нами розрахунків ця енергія зв'язку складає 10850,5 eV, тобто їх відношення дорівнює 1,0234. Саме цей коефіцієнт був використаний в даній роботі при подачі відповідних даних. Позитивним енергетичним зсувом характеризуються атоми, енергії остівних рівнів яких володіють абсолютними значеннями енергії зв'язку більшими, ніж у ізолюваних атомів, а негативними зсувами – атоми з меншими значеннями енергії зв'язку.

В запропонованій статті наведені результати розрахунку густини одноелектронних станів ряду кластерів: кластер А, брутто-формула  $\text{Si}_9\text{H}_{84}\cdot\text{Ge}_2$ , представляє ділянку релаксованої поверхні  $\text{Si}(001)(4\times 2)$  із поверхневим димером  $\text{=Ge=Ge=}$ , розташований над рядом поверхневих димерів  $\text{=Si=Si=}$ ; кластери А1, А2, А3 і А4 моделюють конфігурації адсорбційних комплексів з різною локалізацією атомів Ge в приповерхневій області підкладки.

Всі розрахунки рівноважної просторової структури і електронної будови досліджуваних кластерів виконані методом теорії функціонала густини з використанням програмного модуля GAMESS [9] з гібридним обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [10, 11] в базисному наборі 6-31 G\*\*.

У нашій попередній роботі [12] було показано, що найбільш стійким є кластер А, який містить чистий поверхневий димер  $\text{=Ge=Ge=}$ , в той час як

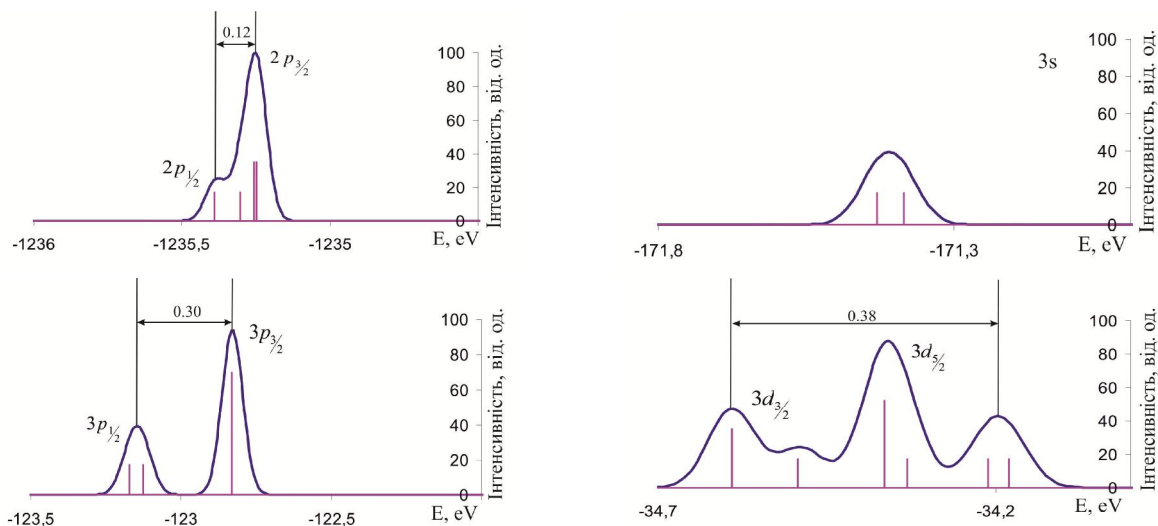


Рис. 2. Густина остівних одноелектронних станів молекули Ge<sub>2</sub> в області енергій 2*p*-, 3*s*-, 3*p*- і 3*d*-електронів.

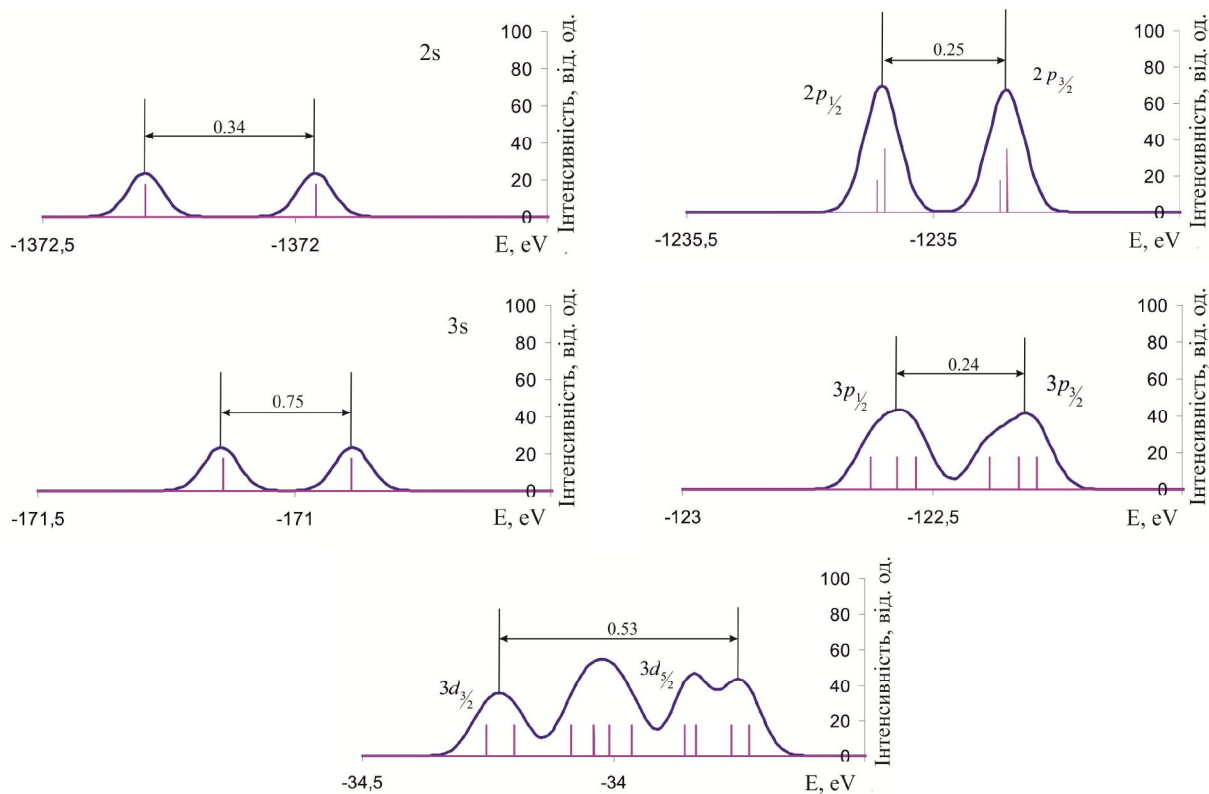


Рис. 3. Густина остівних електронних станів кластера А в області енергій атомних орбіталей 2*s*-, 2*p*-, 3*s*-, 3*p*-, і 4*d*- атома германію.

енергії кластерів А1 – А4 з чистим =Si=Si= (кластери А1 і А4) і змішаним =Si=Ge= (кластери А2 і А4) поверхневими димерами дещо вищі, ніж енергія кластера А. Це свідчить про ендотермічність обміну атомів Ge димера =Ge=Ge= і одного або двох атомів Si підкладки (рис. 1).

З рис. 2, на якому показано положення ліній, які відповідають енергіям зв'язування остівних 2*p*-, 3*s*-, 3*p*- і 3*d*- електронів двоатомної молекули Ge<sub>2</sub>, видно, що 2*p*- і 3*p*- рівні є спін-орбітальними

дублетами і складаються з 2*p*<sub>1/2</sub>, 2*p*<sub>3/2</sub> і 3*p*<sub>1/2</sub>, 3*p*<sub>3/2</sub> компонент з величинами спін-орбітального розщеплення 0,12 і 0,30 еВ відповідно. Спектр густини Ge(3*d*) станів має більш складну структуру і крім максимумів, що відповідають компонентам спін-орбітального розщеплення 3*d*<sub>3/2</sub> і 3*d*<sub>5/2</sub>, містить ще два додаткові максимуми, що є наслідком утворення ВМО з АО остівних електронів повністю заповненою 3*d*-оболонки, яка бере участь у

Таблиця 1

Хімічні зсуви (eV) компоненти  $3d_{5/2}$  лінії Ge ( $3d$ ) в кластерах A1, A2, A3 і A4 відносно її положення в кластері А.

+0,12	-0,08	-0,07	+0,10
-------	-------	-------	-------

Таблиця 2

Заряди (ат. од.) на атомах германію і сума зарядів на атомах кремнію, сусідніх з ними

Номер атома в кластері	Хімічний символ атома	Заряд на атомі	Сума зарядів на сусідніх атомах
Кластер А			
181	Ge	-0,068	0,042
182	Ge	-0,070	0,040
45	Si	0,068	-0,179
62	Si	0,039	-0,103
63	Si	0,071	-0,098
46	Si	0,044	-0,112
Кластер А1			
46	Ge	-0,081	0,074
63	Si	0,092	-0,216
182	Ge	-0,065	0,118
181	Si	0,018	-0,095
45	Si	0,051	-0,108
62	Si	0,008	-0,094
Кластер А2			
46	Ge	-0,023	0,029
63	Si	0,081	-0,165
182	Si	0,027	-0,050
181	Si	0,014	-0,021
45	Si	0,075	-0,224
62	Ge	-0,010	0,095
Кластер А3			
46	Ge	-0,065	-0,023
63	Ge	-0,006	-0,030
182	Si	0,032	-0,001
181	Si	0,020	-0,037
45	Si	-0,004	-0,107
62	Si	-0,015	-0,043
Кластер А4			
181	Ge	-0,118	0,096
46	Ge	-0,096	0,116
182	Si	-0,014	0,125
63	Si	0,111	-0,250
62	Si	0,032	-0,151
45	Si	0,014	-0,055

формуванні зв'язку Ge=Ge.

Спектр густини одноелектронних станів кластера  $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\bullet\text{Ge}_2$  (рис. 3) показує, що лінії  $2s$ - і  $3s$ - мають бімодальною форму, яка відображає нееквівалентність атомів германію в поверхневому димері  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$  реконструйованої поверхні  $\text{Si}(001)(4\times 2)$ , а саме один з них знаходиться в *down*-, а другий в *up*-положенні [12]. До того ж, інтенсивність  $2p_{3/2}$  і  $2p_{1/2}$ , а також  $3p_{3/2}$  і  $3p_{1/2}$  компонент практично однакова, що не відповідає теоретичним положенням про заселеність відповідних рівнів, як це має місце для молекули  $\text{Ge}_2$ . Форма лінії ділянки спектру, що відповідає енергії

$3d$ -електрона атома германію, відрізняється від бімодальної і в деякій мірі зберігає мотиви форми лінії молекули  $\text{Ge}_2$ . Слід зазначити, що в даному випадку її ускладнена форма обумовлена не тільки формуванням ВМО, але і вже згадану нееквівалентністю атомів германію в поверхневому димері  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$ . Це може бути непрямим свідченням наявності в адсорбційній фазі германію на поверхні  $\text{Si}(001)(4\times 2)$  молекул  $\text{Ge}_2$ , незважаючи на те, що, як показують розрахунки довжина зв'язку Ge=Ge в поверхневому димері  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$  становить 2,44 Å, в той час як у вільній молекулі вона сягає 2,11 Å.

Аналіз густини електронних остивних рівнів в

області енергій  $1s$ -,  $2s$ -,  $2p$ -,  $3s$ -,  $3p$ - і  $3d$ -електронів атома германію в кластерах А, А1 – А4 показує, що найбільш чутливим до взаємного розташування атомів германію та кремнію в них виявилось положення  $3d$ -рівня.

В табл. 1 наведені зсуви рівнів спин-орбітальної компоненти  $3d_{5/2}$  кластерів А1 – А4 відносно їх положення в кластері А, з яких можна зробити висновок, що проникнення атомів германію з поверхневого димера  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$  в об'ємну фазу підкладки призводить до збільшення абсолютних значень енергії зв'язування  $3d$ -електронів для кластерів А1 і А4, тобто для кластерів, що моделюють конфігурації, коли на поверхні присутній змішаний  $=\text{Si}=\text{Ge}=\text{}$  димер, а один атом Ge знаходиться в об'ємній фазі підкладки. Для кластерів А2 і А3 з чистим димером  $=\text{Si}=\text{Si}=\text{}$  на поверхні і двома атомами германію в кристалічній підкладці цей зсув негативний і набагато менший за абсолютною величиною.

Для пояснення отриманих результатів доцільно застосувати на звичні для хіміків та наглядні уявлення про ефективні заряди на атомах і перенесення заряду між ними. Взагалі, енергія зв'язку як остівного, так і валентного електрона визначається електростатичним потенціалом, створюваним електронно-ядерною системою всієї молекули або кристала, і є складною функцією просторової будови системи та розподілу електронної густини в ній. Узагальнення результатів трактування зсувів у фотоелектронних спектрах показало, що вже грубе наближення «електростатичного потенціалу», при якому зміна енергії зв'язку електрона остівних рівня розглядається як функція ефективного заряду ( $q$ ) «самого атома» і ефективних зарядів решти атомів (кулонівська взаємодія точкових зарядів), дає дуже добру відповідність між розрахованими і спостережуваними значеннями  $\Delta E_i$ . Отже, існує основна, переважаюча залежність у зміні енергії зв'язку остівних електронів:  $E_i$  підвищується при відтягуванні електронної густини з електронної оболонки атома, який розглядається, до його сусідів і знижується при перенесенні електронної густини від сусідніх атомів на даний атом.

Відносно прийнятої схеми, енергія зв'язку електрона остівних рівня повинна визначатися в основному двома факторами: формальним ступенем окиснення атома, яка корелює з формальним зарядом, і відносними донорно-акцепторними властивостями цього атома і його сусідів.

З табл. 2 видно, що якщо два атоми германію (номери 181 і 182) в кластері А входять до складу поверхневого димера  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$ , то заряди на них негативні, в той час як сума зарядів їхніх сусідів позитивна. У кластері А1 атом Ge (46) впроваджений в підкладку і його негативний заряд зростає до  $-0,081$  ат. од. ( $q(\text{Ge}(182)) = -0,065$  ат. од.), збільшується також і позитивна сума зарядів на сусідніх атомах в порівнянні з кластером А (для атомів Ge (46) Ge

(182) вона складає  $0,074$  і  $0,118$  ат. од. відповідно), що викликає позитивний хімічний зсув енергії зв'язування остівного електрона відносно кластера А.

Кластер А2 містить атоми Ge (46) і Ge (62) в кристалічній підкладці, заряди на яких складають  $-0,023$  і  $-0,010$  ат. од. відповідно, при також позитивній, але помітно меншій, сумі зарядів сусідніх атомів. Як і слід було очікувати, згідно наближення електростатичного потенціалу, це призводить до негативного хімічного зсуву.

Для кластера А3 ситуація дещо складніша, бо незмінність заряду на атомі Ge (46) в порівнянні з кластером А і зменшення негативного заряду на Ge (63) до  $-0,006$  ат. од., разом з від'ємною сумою зарядів найближчих атомів, тягнуть за собою зростання ролі другого фактора, а саме донорно-акцепторних властивостей атомів кремнію, що оточують їх, і пояснює негативний хімічний зсув.

В кластері А4 атоми Ge пов'язані між собою безпосередньо, один з яких Ge (181) входить до складу змішаного димера  $=\text{Si}=\text{Ge}=\text{}$ , а другий Ge (46) локалізований в кристалічній підкладці, заряд якого становить  $-0,118$  ат.од., а сума зарядів, що оточують його, дорівнює  $+0,116$  ат.од. Такий розподіл заряду, аналогічно розподілу в кластері А1, приводить до позитивного хімічного зсуву компоненти  $3d_{5/2}$  лінії Ge (3d).

## Висновки

Таким чином, виконані розрахунки зсувів остівних рівнів енергії в адсорбційних комплексах  $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\bullet\text{Ge}_2$  при різних взаємних розташуваннях атомів германію в поверхневому шарі і результати порівняння їх з аналогічним спектром молекули  $\text{Ge}_2$  дозволили зробити висновки:

- атомні орбіталі повністю заповненою  $d$ -підоболонки атома германію приймають участь в утворенні внутрішніх молекулярних орбіталей, які обумовлюють високу енергію зв'язування поверхневого димера  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$ ;
- для кластерів  $\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\bullet\text{Ge}_2$  з одним атомом германію, впровадженим у кристалічну підкладку кремнію, хімічний зсув компоненти  $3d_{5/2}$  лінії Ge (3d) позитивний, що відповідає підвищенню енергії зв'язування відповідних електронів в порівнянні з кластером, що містить поверхневий димер  $=\text{Ge}=\text{Ge}=\text{}$ . Для кластера з двома атомами германію в підкладці хімічний зсув від'ємний.

**Ткачук О.І.** – аспірант Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України;

**Теремінська М.І.** – к.х.н., н.с. Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

**Лобанов В.В.** – д.х.н., проф., пров.н.с. Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України.

- [1] М.Г. Гомоюнова, И.И. Пронин, Журнал технической физики 74(10), 1 (2004).
- [2] А.А. Шкляев, М. Ичикава, Успехи физических наук 176(9), 913 (2006).
- [3] F.A. Cotton, G. Wilkinson, J. Wiley and Sons, New York. London, Sidney 2, 494 (1969).
- [4] F. Ratto, A. Locatelli, S. Fontana, S. Kharrazi, S. Ashtaputre, S.K. Kulkarni, S. Heun, and F. Rosei, Phys. Rev. Lett. 96, 1 (2006).
- [5] A. Cohen Simonsen, M. Schleberger, S. Tougaard, J.L. Hansen, A. Nylandsted Larsen, Thin Solid Films 338, 165 (1999).
- [6] К. Зигбан, К. Норлинг, А. Фальман и др. Электронная спектроскопия (Мир, М. 1971).
- [7] Д. Бриггс, М.П. Сих, Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Мир, М. 1987).
- [8] Ю.А. Тетерин, С.Г. Гагарин, Успехи химии 895 (1996).
- [9] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. J. Comput. Chem. 14 (11), 1347 (1993).
- [10] R.G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules. Oxford: Oxford Univ. Press, (1989).
- [11] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38(6), 3098 (1988).
- [12] О.І. Ткачук, М.І. Теремінська, В.В. Лобанов, Поверхность. 5(20), 26 (2013).

О.І. Tkachuk, М.І. Terebinska, V.V. Lobanov

### **Core-Level States of Single-Electron Adsorption Complexes Ge on Si (001) (4 × 2)**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: [terebinska\\_m.i@bigmir.net](mailto:terebinska_m.i@bigmir.net)*

Calculations (DFT, B3LYP, 6-31 G\*\*) chemical shifts core-level components of germanium atoms, which are included in the surface layer of cluster Si<sub>96</sub>H<sub>84</sub>•Ge<sub>2</sub>, modeling complex molecular adsorption on germanium faces reconstructed Si(001)(4×2), showed that the magnitude of the shift depends on the relative position of atoms Ge. When introducing a single atom in a crystal germanium substrate, this shift is positive, and the introduction of two atoms leads to negative chemical shift. Given the interpretation of the results based on the charge distribution in clusters, the so-called electrostatic approximation.

**Keywords:** silicon surface, germanium adsorption, density functional theory method, cluster approach.