

ТРАНСФОРМАЦІЯ АДДИМЕРІВ $>Ge=Ge<$, $>Ge=Si<$ ТА $>Si=Si<$ НА РЕЛАКСОВАНІЙ ГРАНІ $Si(001)(4\times 2)$

М.І. Теремінська, О.І. Ткачук, А.М. Дацюк, О.В. Філоненко, В.В. Лобанов

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

*Методом теорії функціоналу густини (B3LYP, 6-31G**) розраховані три види переміщень, а саме коливання як цілого, обертання та дифузії димерів $>Ge=Ge<$, $>Ge=Si<$ та $>Si=Si<$, які формуються на кристалічній поверхні $Si(001)(4\times 2)$ при осадженні на ній атомів германію в умовах молекулярно-променевої епітаксії. Проведені розрахунки кутів буклювання аддимерів. Показано, що при коливаннях аддимерів як цілого навколо рівноважного положення енергетичні бар'єри досить низькі, найвищий з них має місце для змішаного аддимера $>Si=Ge<$. Чисті аддимери $>Ge=Ge<$ та $>Si=Si<$ коливаються між двома виродженими станами з енергетичним бар'єром 0,042 та 0,014 eV відповідно. Отримано структури перехідного стану та інтермедіата при переміщенні аддимера $>Ge=Ge<$ між сусідніми комірками в наближенні постійної довжини зв'язку $>Ge=Ge<$. Як показали розрахунки, всі трансформації поверхневих димерів відбуваються з відносно невеликими енергіями активізації, чисельні значення яких задовільно узгоджуються з результатами СТМ-експериментів, наявних в літературі.*

Ключові слова: *метод теорії функціоналу густини, адсорбція германію, переміщення по поверхні, перехідний стан*

При осадженні атомів Германію на реконструйовану грань $Si(001)(4\times 2)$ в умовах молекулярно-променевої епітаксії вони не відразу займають так звані епітаксійні місця, а на ній, поряд з формуванням гетеропереходу Ge/Si, тобто об'ємною дифузією атомів германію, можливий перебіг декількох процесів важливих для утворення квантових точок германію. Серед них, перш за все, це відноситься до появи над букльованими поверхневими димерами $>Si=Si<$ підкладинки змішаних $>Si=Ge<$ і чистих $>Si=Si<$ та $>Ge=Ge<$ аддимерів. Чільне місце у формуванні наноострівців германію займають переміщення над рядом букльованих димерів субстрату трьох типів аддимерів $>Ge=Ge<$, $>Si=Ge<$ та $>Si=Si<$. Основними типами переміщення є коливання, обертання та дифузія змішаних і чистих аддимерів [1].

1. Коливання аддимерів $>Ge=Ge<$, $>Ge=Si<$ та $>Si=Si<$ як цілого на релаксованій грані $Si(001)(4\times 2)$. В експериментах із скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) отримані два типи зображень поверхні Ge/Si(001) на початкових стадіях осадження германію [2, 3]. На одному із них над зображенням ряду поверхневих димерів $>Si=Si<$ підкладинки чітко проявляються зображення симетричних горбиків, які автори [3] відносять до симетричних аддимерів $>Ge=Ge<$ та $>Si=Si<$ (див. рис.1, а). На СЕМ-зображеннях другого типу (рис. 1, б), ці зображення горбиків мають асиметричну форму, яка періодично дзеркально змінюється, що свідчить про наявність на поверхні структур, які відповідають цим типам горбиків, з двома граничними станами.

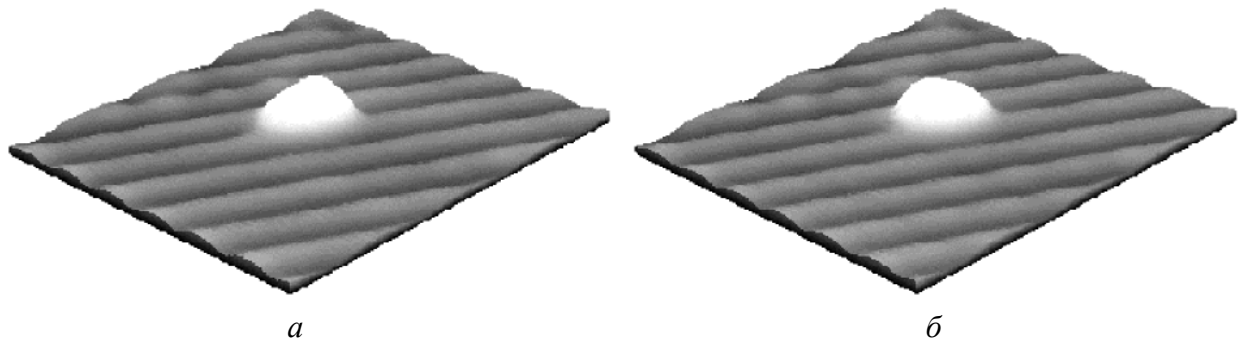


Рис. 1. СЕМ-зображення симетричних >Ge=Ge< і >Si=Si< (а) та асиметричного аддимера >Ge=Si< (б), розміщених над поверхневими димерами >Si=Si< грані $\text{Si(001)(4}\times\text{2)}$. Ряди поверхневих димерів >Si=Si< субстрату проявляються у вигляді темних ліній [3]

Тобто, крім обертання та дифузії чистих і змішаних аддимерів над букльованими димерами >Si=Si< субстрату, аддимери приймають участь ще в одному типі поверхневих рухів, а саме в коливаннях із зміною кута буклювання від значення $+\theta$ до $-\theta$. У попередніх розрахунках [4] встановлено, що для випадку, який розглядається, $\theta=12^\circ$. Автори роботи [3] встановили, що характеристичний час взаємного переходу цих станів один в одного при кімнатній температурі складає в середньому 3 с. Це дозволяє їх візуалізацію методом СЕМ. Виходячи із температурної залежності швидкості зміни асиметричних станів горбиків, в [3] наведена величина активаційного бар'єру відповідного переходу, яка склала 0,82 еВ.

Зважаючи на великий об'єм розрахунків енергетичних параметрів (енергія активації, різниця енергії граничних станів) коливання, обертання та дифузії аддимерів над рядом букльованих димерів >Si=Si< грані $\text{Si(001)(4}\times\text{2)}$, підкладинка моделювалась кластером $\text{Si}_{28}\text{H}_{28}$ (кластер К, див. рис. 2), який містить ряд із п'яти букльованих поверхневих димерів >Si=Si< .

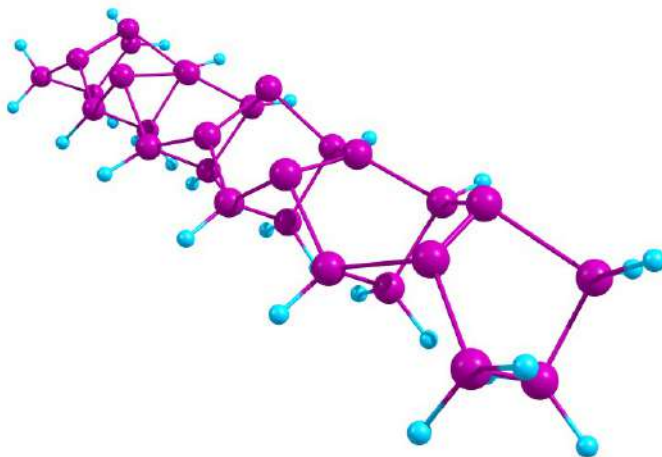


Рис. 2. Зображення кластера К, який був задіяний при розрахунках енергетичних параметрів коливань, обертання та дифузії аддимерів над рядом букльованих поверхневих димерів >Si=Si< грані $\text{Si(001)(4}\times\text{2)}$

Спочатку розглянемо процес коливання аддимерів >Ge=Ge< , >Si=Ge< та >Si=Si< із зміною кута буклювання ω від 12° до -12° , тобто перехід в рамках конфігурації А між станами $\text{K}^{(+)}$ та $\text{K}^{(-)}$ (див. рис. 3). Для чистих аддимерів >Ge=Ge< та >Si=Si< є тільки ці два стани, в той час як для змішаного аддимера >Si=Ge< таких станів може бути чотири в залежності від того, де знаходиться атом Германію, в *up*- чи *down*-положенні в складі змішаного димера >Si=Ge< . На рис. 4 подано розраховані залежності енергії кластера К з аддимерами >Ge=Ge< , >Si=Si< та >Si=Ge< як функція кута буклювання θ , з якого видно, що стан з атомом Ge змішаного аддимера >Si=Ge< в *up*-положенні на 0,16 еВ нижче по

енергії стану з його *down*-положенням. В аддимері $>Si=Ge<$ електронна густина всякий раз, коли атом Ge переміщується в *up*-положення, переноситься від атома Si до атома Германію, що обумовлено вищою електронегативністю атома Ge у порівнянні з атомом Силіцію.

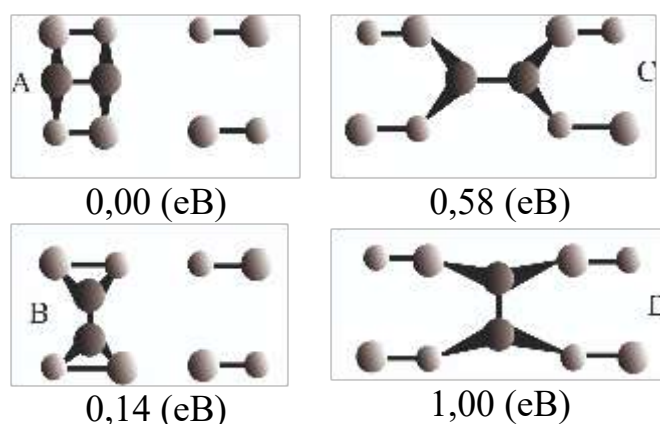


Рис. 3. Схематичне зображення структури можливих адсорбційних комплексів Ge_2 на реконструйованій грані $Si(001)(4 \times 2)$. Під кожною конфігурацією наведені їх енергії (в eV) відносно енергії конфігурації A

При отриманні залежностей, наведених на рис. 4, величина кута буклювання вважалась незмінною при певному його значенні, а всі інші структурні параметри системи «кластер K+аддимер» оптимізувались. Чисті димери $>Ge=Ge<$ та $>Si=Si<$ коливаються між двома виродженими станами з енергетичним бар'єром 0,042 та 0,014 eV відповідно. Для змішаного димера $>Si=Ge<$ крива залежності енергії від кута θ має асиметричний вид, а величина бар'єру активації переходу від стану з атомом Ge у *up*-положенні в стан з його *down*-положенні становить 0,24 eV. Для протилежного переходу бар'єр знижується до 0,080 eV. Перехідний стан для чистих аддимерів досягається при куті буклювання $\theta=0^\circ$. Для змішаного димера цей кут $\theta=6^\circ$.

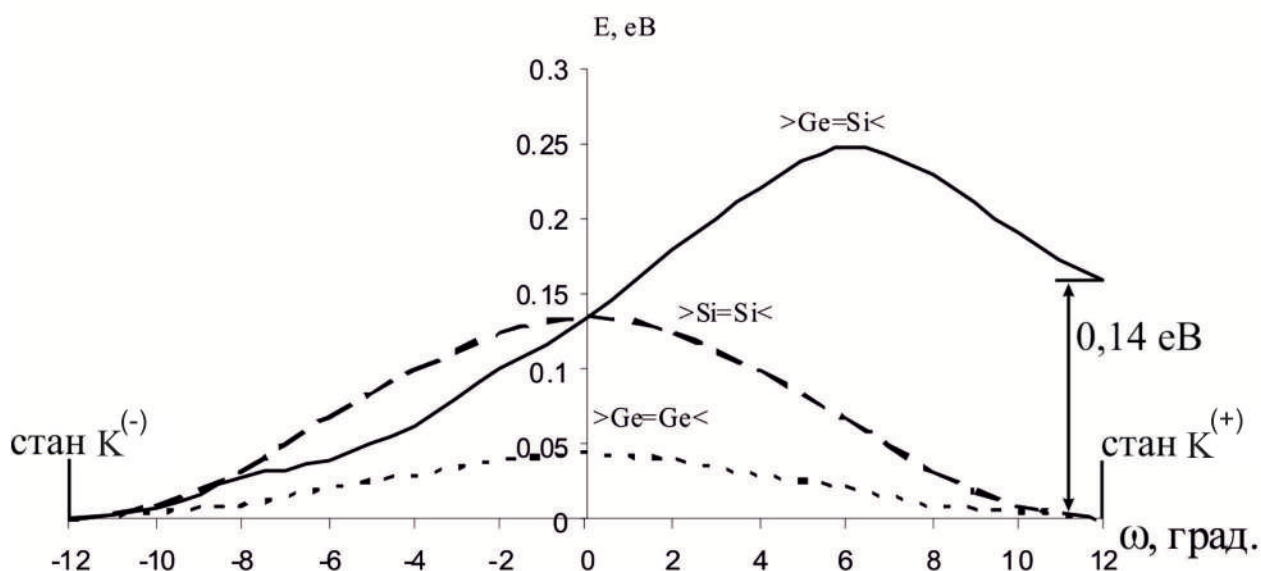


Рис. 4. Залежність енергії коливання чистих $>Si=Si<$, $>Ge=Ge<$ та змішаних $>Si=Ge<$ аддимерів як цілого від кута буклювання над рядом поверхневих димерів $>Si=Si<$ підкладинки

Таким чином, зіставляючи експериментально отримані СЕМ-зображення чистих та змішаних аддимерів з результатами розрахунків їх коливання як цілого, слід зазначити, що енергетичні бар'єри досить низькі, найвищий з них має місце для змішаного аддимера $>Si=Ge<$. Крива для змішаного аддимера $>Ge=Si<$ має асиметричний вид, результатом чого є те, що він в стані з вищою енергією буде перебувати менший проміжок часу, ніж в стані з нижчою енергією. Наслідком цього буде асиметричний характер відповідного СЕМ-зображення [3].

2. Обертання аддимерів із стану А в стан В. Другим важливим типом руху аддимерів як чистих, так і змішаних, над букльованими $>Si=Si<$ димерами підкладинки є їх обертання, при якому вони залишаються в межах однієї комірки, обмеженої двома сусідніми поверхневими димерами $>Si=Si<$ грані $Si(001)(4 \times 2)$.

Для пояснення деталей цього переходу скористаємося рис. 5, на якому наведена система «кластер K^+ аддимер $>Ge=Si<$ ». В цій системі кожен атом змішаного аддимера $>Ge=Si<$ має по два зв'язки з атомами Силіцію підкладинки. На першій стадії обертання при зміщенні атома $Si(57)$ аддимера із свого рівноважного положення в системі «кластер K^+ аддимер $>Ge=Si<$ » зв'язок між атомами $Si(57)$ та $Si(25)$ значно подовжується із збереженням довжини зв'язків атома $Ge(58)$ з атомами $Si(9)$ та $Si(8)$ підкладинки. При цьому, атом $Ge(58)$ залишається практично в позиції, яка мала місце для початкового рівноважного стану системи, що розглядається. Наступна стадія полягає в подальшому переміщенні атома $Si(57)$ в область над атомами $Si(26)$ та $Si(9)$ підкладинки із значним подовженням зв'язку $Si(27)-Si(25)$ та збереженням двох зв'язків атома $Ge(58)$ з атомами $Si(9)$ та $Si(8)$ підкладинки. В подальшому атом $Ge(58)$ утворює зв'язок з атомом $Si(25)$, займаючи позицію, притаманну для конфігурації В, а атом $Si(57)$ залишається в позиції попередньої стадії. На останньому етапі обертання аддимера $>Ge=Si<$ із конфігурації А в конфігурацію В зміщення атома $Ge(58)$ відбувається із збереженням його зв'язків з атомами $Si(8)$ та $Si(25)$ підкладинки. Важливо відмітити, що на всіх стадіях обертання зберігається аддимерний зв'язок $Ge(58) - Si(57)$, який протягом повороту на 90° дещо подовжується.

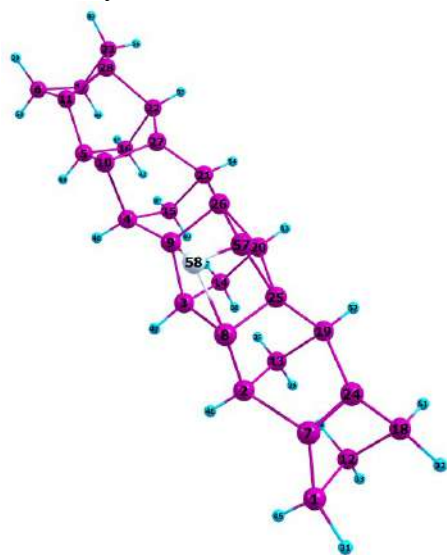


Рис. 5. Нумерація атомів в системі «кластер K^+ аддимер $>Ge=Si<$ »

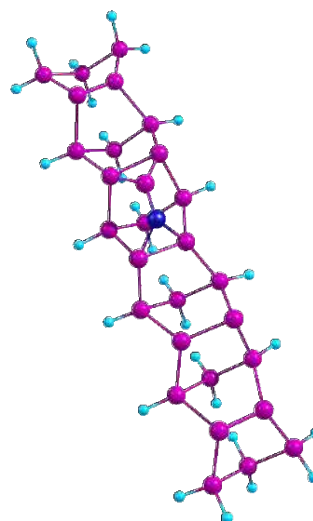


Рис. 6. Структура перехідного стану обертання $A \rightarrow B$ аддимера $>Ge=Si<$ в межах однієї комірки

Вище були описані деякі стани, які реалізуються при переході аддимера >Ge=Si< із конфігурації А в конфігурацію В. Відмітимо, що в роботах [5, 6] при розгляді повороту $\text{A} \rightarrow \text{B}$ аддимера >Si=Ge< проводилась попередня побудова поверхні потенціальної енергії при різних розміщеннях атомів аддимера >Ge=Si< в межах однієї комірки, обмеженої двома сусідніми поверхневими димерами >Si=Si< підкладки, а згодом визначався шлях мінімальної енергії згаданого повороту. Вважалося, що точка з максимальною енергією на цьому шляху відповідає перехідному стану.

Інший метод, застосований в даній роботі, передбачає пошук структури перехідного стану між двома рівноважними конфігураціями А і В. Після локалізації точки на поверхні потенціальної енергії, яка відповідає перехідному стану (величина перехідного вектора склала $1360i$), його структура незначно деформувалась як в напрямку конфігурації А, так і конфігурації В. В подальшому до структур, які дещо відрізнялися від структури перехідного стану, застосовувалась процедура мінімізації енергії. Всякий раз кінцевим станом такої мінімізації були рівноважні конфігурації станів А та В відповідно в залежності від попередньої деформації структури перехідного стану. Це дозволило з'єднати конфігурації А, перехідного стану та В неперервною лінією мінімальної енергії.

Отримана структура перехідного стану наведена на рис. 6, а величина активаційного бар'єру склала $0,90 \text{ eV}$, в той час як в літературі наведені теоретично отримані значення $0,82$ [6] та $0,74 \text{ eV}$ [7]. Невелика розбіжність, очевидно, пов'язана з відмінностями розмірів модельних кластерів, які були використані в цитованих вище статтях, від розміру кластера К. Експериментально виміряна величина складає $0,80 \text{ eV}$ [8].

3. Дифузія аддимера >Ge=Ge< вздовж димерного ряду >Si=Si< грані $\text{Si}(001)(4 \times 2)$.

Найважливішим типом преміщення аддимера >Ge=Ge< при формуванні наноострівців германію є їх дифузія в В (див. рис. 3) конфігурації над рядом поверхневих димерів >Si=Si< підкладки. Для з'ясування загального виду залежності енергії системи «кластер К+аддимер >Ge=Ge< » від взаємного положення складових системи були виконані розрахунки при поступовому зміщенні аддимера >Ge=Ge< із комірки 1 в комірку 2 (див. рис. 7) із кроком $0,35 \text{ \AA}$.

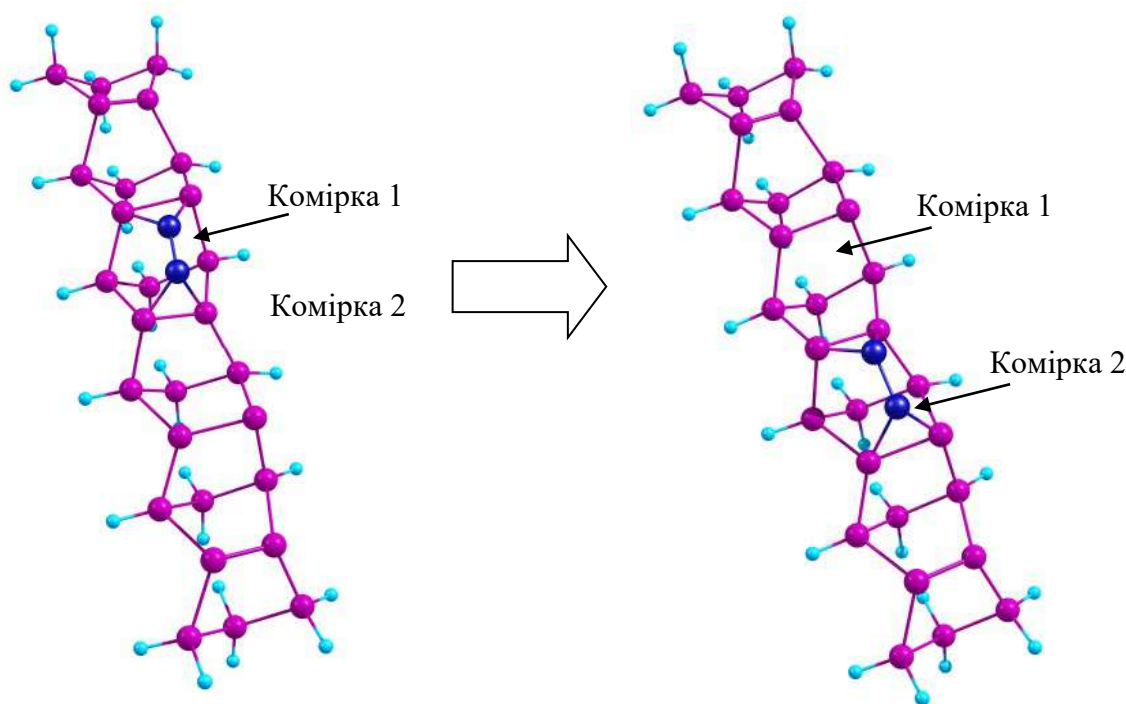


Рис. 7. Дифузія аддимера >Ge=Ge< із комірки 1 в комірку 2 кластера А

При оптимізації просторової структури усіх станів в якості незмінного параметру задавалась відстань (R) між проекцією середньої точки зв'язку в аддимері >Ge=Ge< на грань $\text{Si}(001)$ та середньою точкою зв'язку поверхневого димера >Si=Si< (R), який розмежовує комірки 1 та 2 кластера K . В результаті була отримана залежність, наведена на рис. 8.

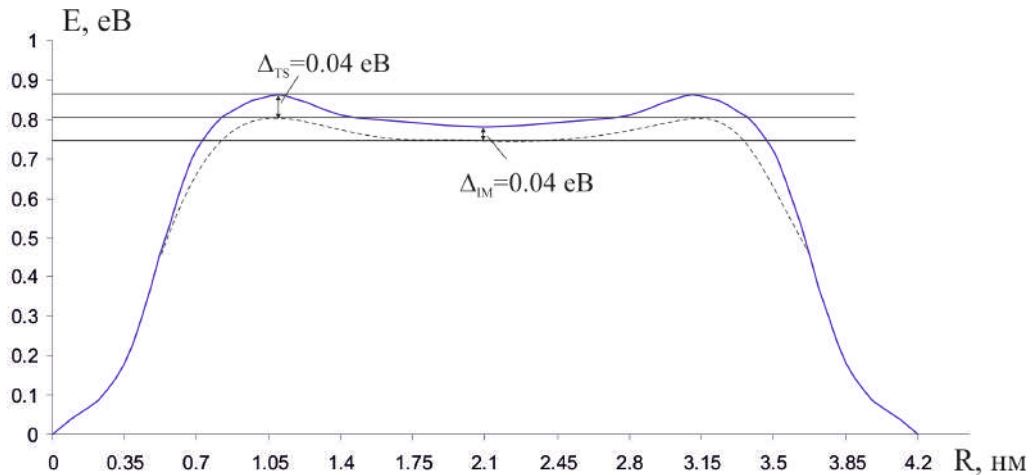


Рис. 8. Залежність енергії системи «кластер $A+$ аддимера >Ge=Ge< » при переміщенні аддимера >Ge=Ge< із комірки 1 в комірку 2 при постійній довжині зв'язку Ge=Ge

Наявність на кривій рис. 8 мінімуму свідчить, що дифузія аддимера >Ge=Ge< між двома сусідніми комірками кластера K відбувається з утворенням проміжного стану (інтермедіата), структура якого відповідає положенню середньої точки зв'язку >Ge=Ge< над середньою точкою зв'язку поверхневого димера >Si=Si< кластера K . Далі, як і при пошуку структури перехідного стану обертання $A \rightarrow B$ аддимера >Si=Ge< , в даному випадку застосований аналогічний підхід. Спочатку визначалася рівноважні структури системи «кластер $K+$ аддимер >Ge=Ge< » при розміщенні аддимера >Ge=Ge< в двох суміжних комірках (див. рис. 7), а також рівноважна структура інтермедіата. Одержані параметри будови згаданої системи використовувались як вхідні дані при пошуку структури перехідного стану і оцінки величини активаційного бар'єру. Для того, щоб впевнитися, що початковий, перехідний та проміжний стани можна з'єднати однією лінією мінімальної енергії на поверхні потенціальної енергії системи «кластер $K+$ аддимер >Ge=Ge< » конфігурація перехідного стану дещо спотворювалася у відповідності з координатою реакції дифузії аддимера >Ge=Ge< . При цьому аддимер >Ge=Ge< дещо переміщувався відносно димера >Si=Si< між комірками 1 та 2 підкладки. Всякий раз оптимізація просторової будови деформованої системи «кластер $K+$ аддимер >Ge=Ge< » приводила до рівноважної конфігурації із розміщенням аддимера >Ge=Ge< в одній із сусідніх комірок, або в проміжному стані.

В протипагу пошуку структури перехідного стану для процесу обертання $A \rightarrow B$ аддимера, для якого розрахунки виявили наявність одного активаційного бар'єру, дифузія аддимера >Ge=Ge< із однієї комірки в сусідню відбувається по шляху мінімальної енергії з двома максимумами та одним мінімумом (див. рис. 8). Максими на цьому шляху відповідають перехідним станам з енергією активації $(0,98 - 0,04 = 0,876 \text{ eV})$. Структура їх наведена на рис 9. Розраховане значення енергії активації задовільно узгоджується з результатами СТМ-експерименту $0,83 \text{ eV}$ [8, 9].

Після отримання структур перехідного стану та інтермедіата в наближенні постійної довжини зв'язку >Ge=Ge< були застосовані дві процедури. В першій із них

мінімізацією норми градієнта енергії була уточнена структура перехідного стану (величина перехідного вектора склала $980i$), а згідно другій – мінімізацією енергії отримана більш точна структура інтермедіата. В обох випадках додаткова величина зниження енергії склала $0,04$ еВ.

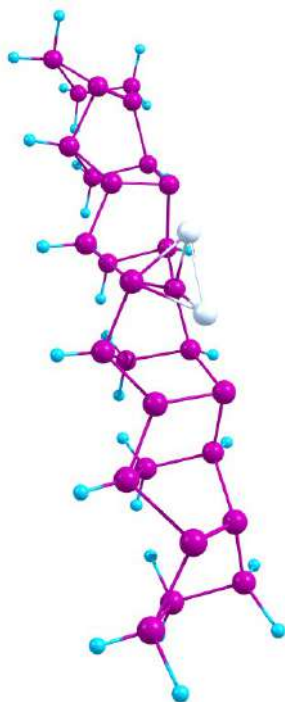


Рис. 9. Структура перехідного стану при дифузії аддимера $>Ge=Ge<$ із комірки 1 в комірку 2 кластера К

Висновок. Таким чином, результати виконаних в наближенні теорії функціоналу густини розрахунків трьох видів переміщення коливань чистих $>Si=Si<$, $>Ge=Ge<$ та змішаного аддимера $>Si=Ge<$, обертання змішаного аддимера $>Si=Ge<$ та дифузії чистого аддимера $>Ge=Ge<$ над рядом букльованих поверхневих димерів $>Si=Si<$ підкладинки, дозволили константувати, що всі вони відбуваються з відносно невеликими енергіями активізації, чисельні значення яких задовільно узгоджуються з результатами СТМ-експериментів, наявних в літературі. При коливанні ($K^{(+)} \leftrightarrow K^{(-)}$), обертанні ($A \rightarrow B$) та дифузії ($B \rightarrow B$) зв'язки в аддимерах в деяких випадках значно подовжується, але немає ніякого сенсу стверджувати про їх розрив, бо виконані розрахунки не дозволяють з'ясувати наявність вузлової поверхні хвильової функції між атомами аддимерів.

Література

1. *Ткачук О.І., Теребинська М.І., Лобанов В.В.* 3d core-level binding-energy shifts of Ge adatoms penetrating through Si(001) surface: a DFT study // 16th International conference on density functional theory and its applications Debrecen, Hungary, 2015. – P. 138.
2. *Ткачук О.И.* Зависимость положения 3d-уровней энергии атомов Ge от их локализации в поверхностном слое кристаллической подложки Si(001) // XXVII международная научная конференция «Дисперсные системы» – Одесса 19 – 23 сентября, – 2016 года. С.199–200.
3. *Шкляев А.А., Ичикава М.* Создание наноструктур германия и кремния с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа // Успехи физ. наук – 2006, Т. 176, №9, – С. 913–930.
4. *Ткачук О.И., Теребинская М.И., Лобанов В.В.* Структура и свойства первичных поверхностных образований германия на грани Si(001): квантовохимические исследования // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. Т. 5, №3. – С. 256–274.

5. Afanasieva T. V., Greenchuck A. A., Koval I., P and Nakhodkin M. G. Structure of Pure Si–Si, Ge–Ge, and Mixed Si–Ge Addimers on Si(001) Surface // *Ukr. J. Phys.* – 2011 – V. 56 – P. 240–247.
6. Cotton F.A., Wilkinson G., Wiley J. and Sons *Advanced inorganic chemistry* // New York. London, Sidney –1969. – 494 p.
7. Ratto F., Locatelli A., Fontana S., Kharrazi S., Ashtaputre S., Kulkarni S.K., Heun S., and Rosei F. Diffusion Dynamics during the Nucleation and Growth of Ge/Si Nanostructures on Si(111) // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V.96 – P. 096103–096107.
8. Cohen Simonsen A., Schleberger M., Tougaard S., Hansen J.L., Nylandsted Larsen A. Nanostructure of Ge deposited on Si(001): a study by XPS peak shape analysis and AFM // *Thin Solid Films* – 1999. – V. 338, № 1-2. P. 165–171.
9. Бриггс Д., Сикх М.П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Мир, М. – 1987. – 600 с.

References

1. Tkachuk O.I., Terebinska M.I., Lobanov V.V. 3d core-level binding-energy shifts of Ge adatoms penetrating through Si(001) surface: a DFT study. In: 16th International conference on density functional theory and its applications (Debrecen, Hungary, 2015.) P. 138.
2. Tkachuk O.I. Dependence of the position of the 3d energy levels of Ge atoms on their localization in the surface layer of the crystalline substrate Si (001). In: XXVII International Scientific Conference "Disperse Systems" (Odessa, September 19 - 23, - 2016.) P. 199. [in Ukrainian]
3. Shklyayev A.A. , Ichikava M. Creation of nanostructures of germanium and silicon using a scanning tunneling microscope probe. *Uspekhi fiz. Sciences.* 2006. **176**(9). 913. [in Russian]
4. Tkachuk O.I., Terebinskaya M.I., Lobanov V.V. The structure and properties of primary surface formations of germanium on the Si (001) face: quantum chemical studies. *Chemistry, physics and technology of surface.* 2014. **5**(3). 256.
5. Afanasieva T. V., Greenchuck A. A., Koval I., P and Nakhodkin M. G. Structure of Pure Si–Si, Ge–Ge, and Mixed Si–Ge Addimers on Si(001) Surface. *Ukr. J. Phys.* 2011. **56**. 240.
6. Cotton F.A., Wilkinson G., Wiley J. and Sons *Advanced inorganic chemistry* (New York. London, Sidney 1969).
7. Ratto F., Locatelli A., Fontana S., Kharrazi S., Ashtaputre S., Kulkarni S.K., Heun S., and Rosei F. Diffusion Dynamics during the Nucleation and Growth of Ge/Si Nanostructures on Si(111). *Phys. Rev. Lett.* 2006. **96**. 096103.
8. Cohen Simonsen A., Schleberger M., Tougaard S., Hansen J.L., Nylandsted Larsen A. Nanostructure of Ge deposited on Si(001): a study by XPS peak shape analysis and AFM. *Thin Solid Films.* 1999. **338**(1-2). 165.
9. Briggs D., Sikh M.P. *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy* (Mir, Moscov. 1987)

TRANSFORMATION OF ADDIMERS $>Ge=Ge<$, $>Ge=Si<$ AND $>Si=Si<$ ON THE RELAXED SIDE OF Si (001) (4×2)

M.I. Terebinska, O.I. Tkachuk, A.M. Datsyuk, O.V. Filonenko, V.V. Lobanov

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

*By the method of density functional theory (B3LYP, 6-31G **) three types of displacements are calculated, namely oscillations as a whole, rotation and diffusion of dimers $>Ge=Ge<$, $>Ge=Si<$ and $>Si=Si<$, which are formed on the crystalline surface of Si (001) (4×2) during the deposition of germanium atoms under conditions of molecular beam epitaxy. Calculations of angles of buckling of addimers are carried out. It is shown that when the addimers as a whole oscillate around the equilibrium position, the energy barriers are quite low, the highest of them occurs for a mixed addimer $>Si=Ge<$. Pure adders $>Ge=Ge<$ and $>Si=Si<$ oscillate between two degenerate states with an energy barrier of 0.042 and 0.014 eV, respectively. The structures of the transition state and the intermediate when the addimer $>Ge=Ge<$ is moved between adjacent cells in the approximation of the constant bond length $>Ge=Ge<$ are obtained. As calculations have shown, all transformations of surface dimers occur with relatively small activation energies, the numerical values of which agree satisfactorily with the results of STM experiments available in the literature.*

Keywords: *density functional theory method, germanium adsorption, surface displacement, transition state*