

Т.В. АФАНАС'ЄВА

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
(Вул. Володимирська 64/13, Київ 01601; e-mail: Afanasieva@univ.kiev.ua)

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ АТОМІВ ЕЛЕМЕНТІВ IV ТА V ГРУП З ГРАНЯМИ Si(001), Ge(001)

УДК 539

*Наведено результати досліджень адсорбції та дифузії атомів елементів IV (Si, Ge), V (As, Sb, Bi) груп на поверхні Si(001) та Ge(001) методами квантової хімії. Досліджено механізм впливу адсорбції атомів елементів V групи на властивості грані (001) кремнію. Проаналізовано роботи, присвячені проблемам адсорбції та коадсорбції атомів елементів V групи (As, Sb та Bi) та кисню на поверхні Si(001), дифузії аддимерів Bi на поверхні Si(001) та аддимерів Si, Ge на поверхні Ge(001). Результати досліджень демонструють високий потенціал методів квантової хімії для отримання унікальної інформації про взаємодію адсорбатів з поверхнею напівпровідника.*

*Ключові слова:* адсорбція, дифузія, поверхня напівпровідника, окиснення.

### 1. Вступ

Вивчення впливу дозованої адсорбції чужорідних атомів на хімічну активність поверхні кремнію (а також інших важливих у прикладному відношенні напівпровідників) є однією з провідних задач сучасної фізики поверхні та мікроелектронної технології. Характерним прикладом є зміна хімічної активності поверхні кремнію по відношенню до окиснення після адсорбції атомів металів. Такі ефекти спостерігались у лабораторії “Електронної спектроскопії” Київського національного університету імені Тараса Шевченка під керівництвом академіка Миколи Григоровича Находкіна. Так, адсорбція моношарового покриття атомів елементів V-ї групи (As, Sb та Bi) на поверхні кремнію приводить до її пасивації при невеликих експозиціях кисню ( $\sim 10^3$  Л, 1 Ленгмюр =  $10^{-6}$  Тор·с) [1]. При великих експозиціях ( $\sim 10^6$  Л для Sb [2, 3] та  $\sim 10^5$  Л для Bi [4, 5]) активність такої поверхні збільшується.

Ще один напрям досліджень, пов'язаний з адсорбцією субмоношарових кількостей чужорідних

атомів, інтенсивний пошук шляхів створення досконалих гетероструктур Ge/Si. Головною перешкодою є те, що Ge має істотно більшу сталу кристалічної ґратки, ніж кремній. В результаті на чистій поверхні кремнію не вдається виростити епітаксійну плівку германія. Виявилось, що деякі речовини, (наприклад, As, Sb, Bi) впливають на умови росту гетероструктури SiGe, що дозволяє в багатьох випадках одержувати майже епітаксійне покриття. Отже, під час гетероепітаксії SiGe за участю атомів елементів V-ї групи (As, Sb та Bi) відбуваються складні фізико-хімічні процеси, вивчення яких є передумовою створення методів бажаного впливу на гетероепітаксійний ріст, електронні властивості, хімічну активність та можливість стимуляції самоорганізаційних процесів.

Для інтерпретації результатів експериментів, необхідно було провести комп'ютерне моделювання відповідних процесів. В ролі теоретичних методів дослідження були вибрані методи квантової хімії.

Складністю моделювання реакцій на поверхнях Si(001) та Ge(001) є необхідність врахування багатоконфігураційного характеру хвильової функції як для перехідних, так і основних станів си-

стем. Експериментально визначені енергії перехідних станів з точністю  $<0,1$  eV та невелика різниця в енергіях перехідних станів різних дифузійних шляхів потребують застосування методів квантової хімії з максимальним врахуванням енергії кореляції електронів. Але такі розрахунки є технічно складними та потребують значних обчислювальних ресурсів навіть для невеликих кластерів. Кластерна модель поверхні мала бути досить великою для коректного опису поверхневої релаксації, з одного боку, з іншого – складатись із невеликої кількості атомів для проведення розрахунків з перших принципів. Відповідно, з необхідності компромісу між рівнем теоретичних наближень та вартістю обчислень виникла проблема вибору адекватних обчислювальних підходів.

У наших роботах застосовувались одностепенні наближення спин-обмеженого та спин-необмеженого методів DFT (Density Functional Theory) з функціоналом B3LYP (hybrid functional for Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr), наближення з багатоконфігураційним описом хвильових функцій CASSCF(N,M) (Complete Active Space Self-Consistent Field) та напівемпіричний метод MNDO-PM3 (Modified Neglect of Differential Overlap – Parametric Method 3). Також, для моделювання поверхні Si(001) застосовувався комбінований метод квантової механіки–молекулярної механіки (КМ/ММ) з використанням вбудованих кластерів – SIMOMM (Surface Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics). Розрахунки здійснювались за допомогою програмного пакета GAMESS-US [6].

В роботі представлено основні результати квантово-хімічного моделювання, які були отримані під керівництвом академіка М.Г. Находкіна та надано короткий аналіз літературних даних.

## 2. Структури граней Si(001), Ge(001)

Грань кристала Si(001) є однією з найбільш досліджуваних у фізиці поверхні. Спочатку розглянемо структуру грані (001). Енергетика грані (001) буде визначати перебіг реакцій на її поверхні та накладати вимоги на вибір адекватних розрахункових моделей. Відомо, що чиста ційноутворена грань Si(001) реконструюється, внаслідок чого на поверхні формуються димери, які вдвічі зменшують кількість обірваних зв'язків (рис. 1). Ди-

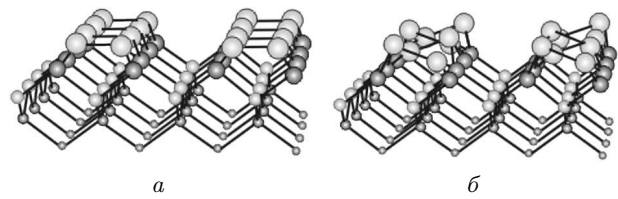


Рис. 1. Структура поверхонь Si(001): а – реконструйованої Si(001)2×1 та б – реконструйованої Si(001)4×2

меризована поверхня Si(001) залишається хімічно активною завдяки обірваним зв'язкам по одному на кожний атом димера. Але питання про структуру поверхневих димерів, симетричні вони, чи букльовані (несиметричні), ще й досі обговорюється. Зміни умов експериментів або використання різних теоретичних методів досліджень приводять до різних висновків щодо структури поверхні Si(001) [7–13].

Дослідження за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) [7] показали, що на поверхні Si(001) при температурі  $T = 300$  К димери Si–Si виглядають симетричними за рахунок швидкого “переключення” букльованих (несиметричних) димерів. При зниженні температури до 110–120 К димери Si–Si виглядають на СТМ-зображеннях букльованими, внаслідок уповільнення швидкості руху поверхневих атомів Si [7, 8]. Але за подальшого зменшення температури до  $T < 40$  К димери Si–Si знов виглядають симетричними [8, 9]. Існують розбіжності в поясненнях появи симетричної  $p(2 \times 1)$  фази на поверхні Si(001) при низьких температурах ( $T < 40$  К). У роботі [7] показано, що симетрична структура є основним станом поверхневого димера при  $T \cong 0$  К. У роботі [9] було припущено, що симетрична  $p(2 \times 1)$  структура виникає завдяки локальній взаємодії між димером та вістрям СТМ.

У теоретичних дослідженнях існують суттєві розбіжності між результатами одностепенних (DFT [10]) і багатоконфігураційних (MCSCF [11, 12] – MultiConfigurational Self-Consistent Field) методів розрахунку. В одностепенних методах розрахунку енергетично вигідними виявились букльовані димери (рис. 2), тоді як у розрахунках з врахуванням конфігураційної взаємодії [11, 12] найбільш енергетично вигідними виявились симетричні димери (рис. 2). Коливальний рух поверхневих димерів кремнію, за теорією функціонала

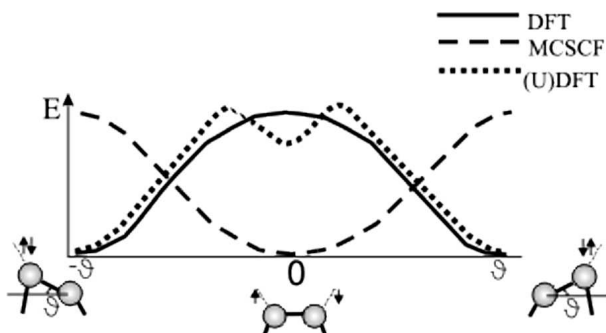


Рис. 2. Залежності енергії системи  $E$  від кута буклювання  $\vartheta$ , розраховані за допомогою DFT та MCSCF методів

густини, відбувається між двома мінімумами при кутах буклювання  $\vartheta \cong \pm 16^\circ$  [13]. Розрахунки з врахуванням конфігураційної взаємодії, вказують на зовсім іншу залежність енергії системи від кута буклювання  $\vartheta$  (рис. 2). За MCSCF даними коливання поверхневого димера відбуваються навколо єдиного мінімуму при  $\vartheta = 0^\circ$ . Інших мінімумів енергії при  $\vartheta \neq 0^\circ$  не було знайдено [11]. (U)V3LYP (Unrestricted V3LYP) метод функціонала густини із порушеною симетрією систем електронів з різними спінами, є більш придатним для конструювання хвильової функції з врахуванням багаторадикального характеру системи, ніж одностермінантний метод DFT/V3LYP. За допомогою цього методу (U)V3LYP були отримані як локальний мінімум, що відповідає симетричній структурі ди-

Таблиця 1. Заселеності натуральних вищої зайнятої (H – HOMO) та (L – LUMO) нижньої вакантної молекулярних орбіталей етиленоподібних молекул  $X_2H_4$  (де  $X = C, Si, Ge, Sn$ )

	MCSCF		MCSCF		DFT		$\vartheta$ , grad
	$X_2H_4$		$X(001)2 \times 1$		$X(001)4 \times 2$		
X	H	L	H	L	H	L	
C	1,92e	0,08e	1,83e	0,17e	2e	0e	$0^\circ$ [16]
Si	1,84e	0,16e	1,71e	0,29e	2e	0e	$16^\circ$ [13]
Ge	1,82e	0,18e	–	–	2e	0e	$18^\circ$ [15]
Sn	1,78e	0,22e	–	–	2e	0e	$22^\circ$ [17]

мерів, так і глобальні мінімуми, що відповідають букльованій геометрії димерів [11].

Розбіжності результатів розрахунків пояснюються тим, що DFT та MCSCF методи враховують різні складові електронної кореляції. Методи DFT враховують “динамічну” кореляцію, пов’язану з корельованим рухом електронів, а квантово-хімічні наближення MCSCF – “статичну” кореляцію, що виникає за наявності майже вироджених енергетичних рівнів.

Найпростішими модельними системами для опису взаємодії між атомами в димерах на поверхнях C(001), Si(001), Ge(001), Sn(001) є етиленоподібні молекули  $C_2H_4$ ,  $Si_2H_4$ ,  $Ge_2H_4$ ,  $Sn_2H_4$ . В етиленоподібних молекулах типу  $X_2H_4$  (де  $X = C, Si, Ge, Sn$ ) порядок зв’язку зменшується зі збільшенням номера атомів за рахунок перенесення частини електронної густини з вищої зайнятої молекулярної орбіталі (HOMO – Highest Occupied Molecular Orbital) до нижчої вакантної молекулярної орбіталі (LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital). А заселеність натуральної нижньої вакантної орбіталі NOON (Natural orbital occupation number) LUMO зростає зі збільшенням номера атома. У табл. 1 наведено дані щодо бірадикального характеру етиленоподібних молекул [14]. Стереоточення димерів C–C і Si–Si на поверхнях C(001), Si(001) приводить до більшого переносу електронної густини зі зв’язуючої HOMO до антизв’язуючої LUMO, ніж це має місце в плоских молекулах  $C_2H_4$ ,  $Si_2H_4$ , як видно з табл. 1. Тобто, вплив кристалічної ґратки приводить до збільшення бірадикального характеру поверхневих димерів та їх активності. Чим більш плоска димерна структура, тим менший її бірадикальний характер та сильніший димерний зв’язок. Відповідно, різниця між результатами розрахунків за методами MCSCF та DFT буде зменшуватись.

З табл. 1 також видно, що бірадикальний характер в етиленоподібних молекулах ( $C_2H_4$ ,  $Si_2H_4$ ,  $Ge_2H_4$ ,  $Sn_2H_4$ ) збільшується зі збільшенням атомного номера. Тому можна припустити, що для симетричної структури поверхневих димерів, бірадикальний характер також збільшується із збільшенням атомного номера. Тобто, симетрична геометрія поверхневих димерів Ge має більший бірадикальний характер, порівняно з димерами Si. З табл. 1, 2 видно, що між атомами в димерах може існувати ще й сильна “статична” кореляція, яку

Таблиця 2. Заселеності орбіталей HOMO і LUMO в системах Si/Si(001), Ge/Si(001) та M/Si(001), де M = As, Sb та Bi. Розрахунки методом CASSCF(2,2)/SBK\*\*

	C/Si(001)	Si/Si(001)	Ge/Si(001)	Ge/Ge(001)	As/Si(001)	Sb/Si(001)	Bi/Si(001)
LUMO	0,02e	0,33e	0,44e	0,88e	0,02e	0,02e	0,02e
HOMO	1,98e	1,67e	1,56e	1,12e	1,98e	1,98e	1,98e

необхідно враховувати при дослідженні як стабільних структур димерів та аддимерів, так і при елементарних актах дифузії цих аддимерів. DFT розрахунки [13, 15–17] показують, що на поверхнях Si(001), Ge(001), Sn(001) зі збільшенням атомного номера (Si, Ge, Sn) відбувається збільшення кута буклювання поверхневого димера, та, відповідно, більший перенос електронної густини від нижнього атома в димері до верхнього.

Різниця енергій між симетричною та букльованою структурами поверхневих димерів для Si(001) становить 0,1–0,2 ккал/моль [11]. Дослідження епітаксійного росту на поверхнях Si(001), Ge(001) за допомогою СТМ [18] також вказують на те, що різниця енергій між симетричною та букльованою структурами поверхневих димерів є більшою для поверхні Ge(001), ніж для Si(001). Для поверхні C(001) встановлено симетричну геометрію поверхневих димерів, як теоретичними, так і експериментальними методами дослідження [16]. Отже, теоретичні і експериментальні дані вказують на те, що у димерів на поверхні C(001) переважає бірадикальна структура, на поверхні Si(001) конкурують бірадикальна і цвіттеріонна структури, а на поверхні Ge(001) існують одночасно і бірадикальна, і цвіттеріонна структури.

Внески “динамічної” та “статичної” частин електронної кореляції до енергії залежать від геометрії системи. Це має зрозумілу фізичну інтерпретацію, бо букльована структура концентрує електронну густину на одній стороні димера, що збільшує внесок “динамічної” кореляції. Наявність вироджених станів симетричного димера описує “статична” кореляція.

Поява аддимерів Si, Ge, As, Sb та Bi на поверхнях Si(001), Ge(001) змінює структуру їхніх поверхневих димерів, які стають симетричними під аддимерами Si, Ge, As, Sb та Bi. Геометрія поверхневого димера сильно залежить від геометрії сусідніх поверхневих димерів. Збільшення або змен-

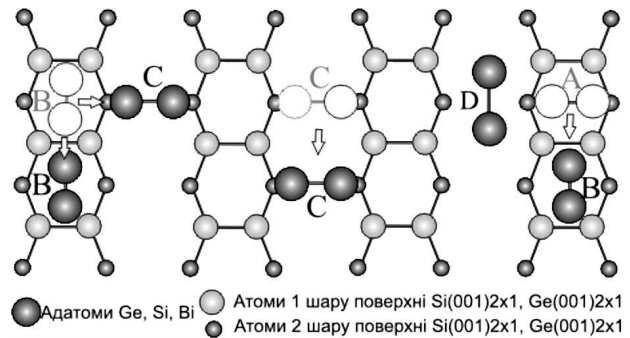


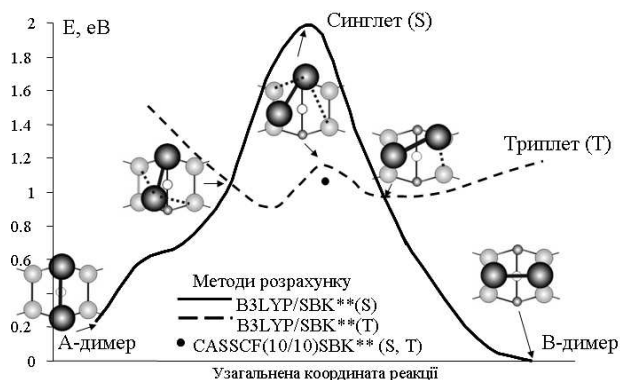
Рис. 3. Чотири стабільних адсорбційні місця А, В, С і D для аддимерів As, Sb, Bi, Ge та Si на поверхнях Ge(001) та Si(001). Елементарні акти дифузії аддимерів на поверхнях Si(001) і Ge(001): В-типу вздовж димерного ряду (В → В); С-типу вздовж димерного ряду (С → С); перетворення В-типу в С-тип (В → С); обертання аддимерів (А → В)

шення кута буклювання поверхневого димера приведе до, відповідно, збільшення або зменшення кута буклювання сусідніх поверхневих димерів. Отже, відбудеться збурення декількох сусідніх поверхневих димерів вздовж димерного ряду. Змінити кут буклювання (або стабілізацію симетричних чи букльованих поверхневих димерів) можуть: наявність адатомів, аддимерів, дифузія адатомів, аддимерів, дефекти, сходинки і т.д., а також зовнішні збурення при дослідженні, наприклад, дія вістря СТМ. Ці впливи ще й досі не повністю вивчені.

### 3. Адсорбція димерів Si, Ge, As, Sb, Bi на поверхні Si(001)2 × 1

Дослідження епітаксійного росту плівок Si, Ge, As, Sb та Bi на поверхні Si(001) показали, що на початковій стадії адсорбції атомів елементів IV (Si, Ge) групи аддимери утворюються переважно в В-конфігурації (див. рис. 3).

Розглянемо електронну будову поверхні Si(001) з аддимерами (адсорбованими димерами) атомів елементів IV та V груп. У попередньому розділі показано, що електронна будова поверхневих



**Рис. 4.** Перерізи ППЕ вздовж найбільш імовірних шляхів перетворення А-димера Ві-Ві в В-димер на поверхні Si(001) для синглетного та триплетного станів системи. Енергії в еВ, відраховано від енергії В-димера в синглетному стані. Наведено конфігурації, що відповідають особливим точкам на перерізах ППЕ синглетного та триплетного станів

димерів Si(001) Ge(001) може бути представлена як цвіттеріонна (букльовані димери)  $X^+-X^-$  або бірадикальна (симетричні димери)  $X^\bullet-X^\bullet$  (де  $X = \text{Si}, \text{Ge}$ ). Такі системи характеризуються наявністю  $\pi, \pi^*$  станів у забороненій зоні. Верхня зайнята молекулярна орбіталь (НОМО) та нижня вакантна молекулярна орбіталь (LUMO) відповідають за ці  $\pi, \pi^*$  стани. При адсорбції димерів As, Sb та Bi на поверхні Si(001) ці стани зникають, але при адсорбції димерів Si, Ge залишаються (див. табл. 2).

Як видно з табл. 2 значення заселеності нижньої вакантної орбіталі (LUMO) в системах M/Si(001) становлять  $\sim 0,02$  е. Отже, атоми елементів V групи дійсно насичують обірвані зв'язки на поверхні Si(001), що відповідають за її хімічну активність. Це узгоджується з експериментальними дослідженнями [18–23].

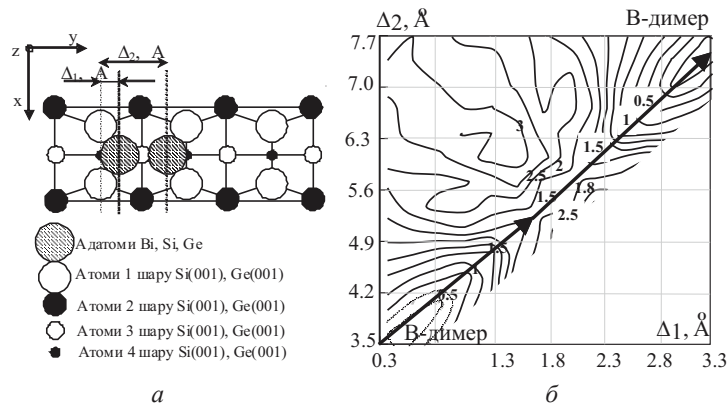
За допомогою СТМ експерименту в системі Si/Si(001) при кімнатній температурі спостерігались ізольовані димери в конфігураціях А, В та С типів [24–26]. На поверхні Ge(001) спостерігались ізольовані аддимери Ge–Ge в конфігураціях В, С типів та інколи в проміжному А/В стані [27, 28]. У системі Si/Ge(001) ізольовані димери були знайдені виключно в проміжному А/В стані [29, 30]. Виникає питання: А/В – це нова метастабільна конфігурація, чи наслідок швидкої трансформації аддимера із конфігурації А в В. Дослідження за допомогою СТМ не дають відповіді на це питання, бо

дані СТМ обмежуються швидкістю, з якою можна розрізнати динамічні події.

#### 4. Дифузія димерів Ві на поверхні Si(001) $2 \times 1$

Експериментальні дослідження за допомогою скануючого тунельного мікроскопа (СТМ) показали, що спочатку атоми елементів V групи (Sb, Bi) адсорбуються у вигляді тетрамерів  $\text{Sb}_4$  [31],  $\text{Bi}_4$  [32] та димерів  $\text{Bi}_2$  [33]. При певних умовах атоми елементів V групи (Sb, Bi) самоорганізуються в упорядковані довгі лінії аддимерів (нанонитки) Ві [35, 36] та Sb [37].

На початковій стадії адсорбції Ві на поверхні Si(001) утворюються аддимери переважно в В конфігураціях [34]. У системі Ві/Si(001) знайдено дуже рухливі і менш стабільні аддимери в А-конфігураціях [34]. За допомогою СТМ в [34] спостерігалось перетворення аддимерів Ві–Ві з А конфігурації в В конфігурацію, рух А-та В-димерів вздовж димерного ряду. За даними СТМ енергія активації дифузії В димера Ві–Ві на поверхні Si(001) вздовж димерного ряду становить 1,04 еВ [34]. Енергія активації дифузії А димера вздовж димерного ряду дорівнює 0,82 еВ [34]. Експериментально визначені енергії активації обертання становлять 0,87 еВ для  $A \rightarrow B$  перетворення та 1,04 еВ для  $B \rightarrow A$  перетворення [34]. Розрахунки методами (U)V3LYP, CASSCF, здійснені в нашій лабораторії, показали, що найбільш енергетично вигідною є конфігурація В-димера Ві–Ві на поверхні Si(001). Енергія конфігурації В-димера Ві–Ві відрізняється від енергії конфігурації А-димера на 0,2 еВ (рис. 4), що досить добре узгоджується з експериментальним значенням рівним 0,17 еВ, визначеним за допомогою СТМ [34]. Побудовано поверхню потенціальної енергії (ППЕ) обертання В-димера Ві–Ві на поверхні Si(001)  $2 \times 1$  (рис. 4). Визначено оптимальний шлях перетворення (обертання) аддимера Ві–Ві з А- в В-конфігурацію ( $A \rightarrow B$ ). Цей шлях відповідає корельованому руху адатомів Ві, такому, що адатоми рухаються по черзі. Енергетичний бар'єр  $B \rightarrow A$  перетворення становить 1,1 еВ, що узгоджується з величиною 1,04 еВ, отриманою експериментально за допомогою СТМ [34]. Важливим здобутком є врахування того, що система в перехідному стані свого шляху має



**Рис. 5.** Зміщення атомів аддимера ( $\Delta_1$  та  $\Delta_2$ ) вздовж димерного ряду (а). ППЕ та шлях дифузії В-димера Ві-Ві вздовж димерного ряду на поверхні  $\text{Si}(001)2 \times 1$  (б). ППЕ наведено у вигляді мапи еквіпотенціальних ліній. Позначення білі еквіпотенціальних ліній – це енергії адсорбції аддимерів (eВ) у заданій точці, відраховані відносно енергії В-димера

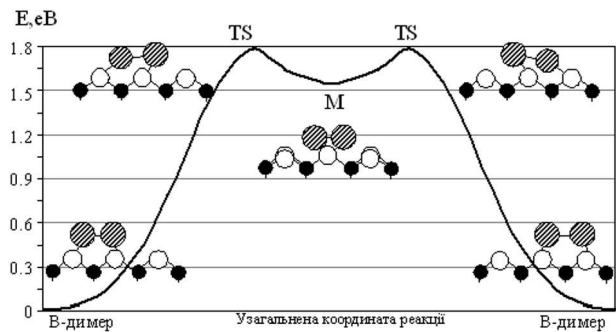
бірадикальний (100%) характер. Такий почерговий рух атомів Ві при обертанні виявився більш енергетично вигідним, ніж одночасний рух атомів Ві, запропонований у літературі, де енергія активації  $B \rightarrow A$  перетворення вважалась рівною 1,48 eВ [38].

У [39] нами побудовано поверхню потенціальної енергії дифузії В-димера Ві-Ві вздовж димерного ряду на поверхні  $\text{Si}(001)2 \times 1$  (рис. 5). Визначено активаційний бар'єр дифузії В-димера Ві-Ві вздовж димерного ряду на поверхні  $\text{Si}(001)2 \times 1$ , який становить  $\sim 1,79$  eВ (рис. 6). Система в перехідній точці TS має мультирадикальний характер. Найбільш імовірному шляху дифузії В-димера Ві-Ві відповідає рух цілого аддимера без його дисоціації вздовж димерного ряду на поверхні  $\text{Si}(001)2 \times 1$ .

### 5. Дифузія димерів Si, Ge на поверхні $\text{Ge}(001)2 \times 1$

Дослідження за допомогою СТМ показали, що динаміка окремих адатомів на поверхні є дуже складною. Окремі адатоми навіть при температурі 160 К швидко рухаються. При кімнатній температурі ці адатоми утворюють аддимери, що мають досить великі бар'єри дифузії і дисоціації, та уникають утворювати більш структури. Аддимери Si-Si, Ge-Ge і Si-Ge можуть рухатись та обертатись на поверхнях Si(001) і Ge(001) [24-30] (рис. 3).

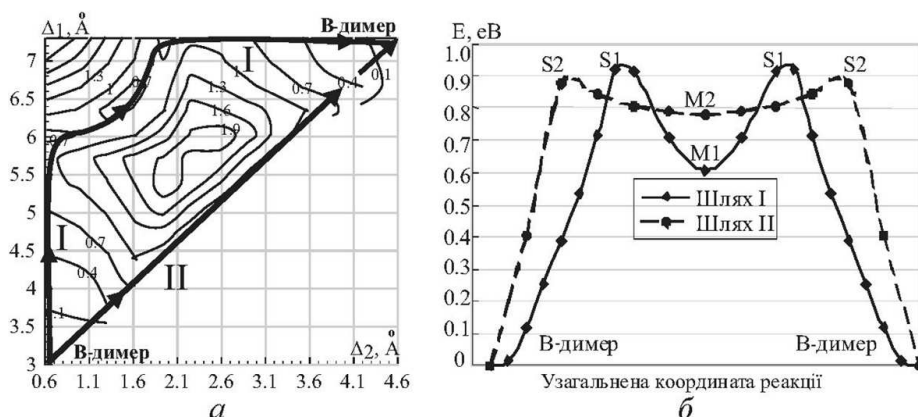
В табл. 3 наведено експериментальні та розрахункові бар'єри обертання та дифузії Si, Ge, Ві ад-



**Рис. 6.** Залежність енергії адсорбції від шляху дифузії та основні атомні конфігурації під час руху вздовж шляху дифузії, розрахована методом CASSCF(8,8)/SBK\*\*. Конфігурації TS – відповідають перехідним станам; конфігурація M – відповідає локальному мінімуму

**Таблиця 3.** Бар'єри дифузії В-димерів Si-Si та Ge-Ge на поверхнях Si(001) та Ge(001). У дужках наведено результати, виміряні за допомогою СТМ при кімнатній температурі. Енергетичні бар'єри наведено в eВ

	Ge/Ge(001)	Si/Ge(001)	Ge/Si(001)	Si/Si(001)
A → B	0,3 [51]	0,4 [50, 51]	(0,82 [40]) 0,74 [45]	(0,68 [24]) (0,65 [42]) (0,82 [48])
B → B	0,95 [47, 49] (0,82 [47])	0,9 [47, 49] (0,83 [47])	(1,01 [41]) (0,77 [46])	0,94 [43] 1,09 [44] (0,94 [42]) 1,02 [44]



**Рис. 7.** ППЕ (а) та найбільш імовірні шляхи (I і II) дифузії В-димерів Ge–Ge вздовж димерного ряду на поверхні Ge(001) (б), розраховані методом (U)ВЗЛР/Н21-3\*\*. Позначення біля еквіпотенціальних ліній – це енергії адсорбції аддимерів (eВ) у заданій точці, відраховані відносно енергії В-димера

димерів на поверхнях Si(001) та Ge(001). Як видно з табл. 3, дифузія аддимерів на поверхні Si(001) має анізотропію більшу, ніж дифузія на поверхні Ge(001). Найбільш швидко є дифузія В-димерів вздовж димерних рядів [24–30]. Але виникає питання, яким чином аддимери рухаються по поверхні, чи атоми в дифундуючому аддимері зв'язані, чи вони дифундують незалежно, а потім знов утворюють димер.

Незважаючи на те, що адсорбція димерів Si, Ge на поверхнях Si(001) інтенсивно досліджувалась останнім часом, існує деяка розбіжність у результатах. У роботі [46] показано, що при дифузії В-димерів Si (Ge) вздовж димерного ряду поверхні Si(001) відбувається корельований рух атомів Si (Ge), тобто спочатку рухається один атомом, а потім другий. В процесі такого руху димерний зв'язок розривається. Шлях дифузії, при якому димерний зв'язок не розривається, а димер рухається як єдине ціле, знайдено менш енергетично вигідним. У роботі [41] запропоновано інший шлях дифузії В-димера, за якого аддимер рухається як єдине ціле та обертається.

Наші розрахунки за методом (U)ВЗЛР показали, що енергетичні бар'єри обертання аддимерів Si–Si та Ge–Ge на поверхні Ge(001) з епітаксійної конфігурації (В-димер) до неепітаксійної конфігурації (А-димер) становлять  $\sim 0,3$  та  $\sim 0,4$  eВ, відповідно [51]. Адатоми, що входять до складу аддимерів Si–Si та Ge–Ge, у процесі обертання рухаються по черзі (аналогічно руху атомів Ві при  $A \rightarrow B$

перетворенні (рис. 4). Невелике значення енергетичного бар'єра вказує на те, що експериментально виявлений за допомогою СТМ А/В мінімум є наслідком швидкого обертання аддимерів Si–Si та Ge–Ge на поверхні Ge(001).

Дифузія аддимерів Ge–Ge, Si–Si та Bi–Bi має подібні дифузійні властивості на поверхнях Ge(001) та Si(001). Рух атомів, що входять до складу аддимерів Ge–Ge, Si–Si та Bi–Bi, при обертанні є корельованим: спочатку рухається один атомом, другий лишається нерухомим, а потім починає рухатись другий атом (рис. 4).

Також, побудовано поверхні потенціальної енергії (ППЕ) дифузії В-димерів Ge–Ge (рис. 7, а) і Si–Si вздовж димерного ряду на поверхні Ge(001) [47, 49]. Залежності енергії адсорбції вздовж найбільш імовірних шляхів дифузії В-димера Ge–Ge показано на рис. 7, б. Залежності енергії адсорбції аддимера Si–Si вздовж шляхів I та II мають майже такий самий вигляд. Відповідні атомні конфігурації шляхів I і II відображено на рис. 8.

Шлях I відповідає корельованому руху атомів, коли спочатку один з атомів (верхній) стрибає у сусідню комірку, а другий лишається в початковому стані, потім другий атомом йде вслід за першим і утворює димер у сусідній комірці (рис. 8). Шлях II відповідає руху цілого недисоційованого аддимера вздовж димерного ряду.

Значення бар'єрів дифузії В-димерів германія та кремнію вздовж димерного ряду поверхні Ge(001)



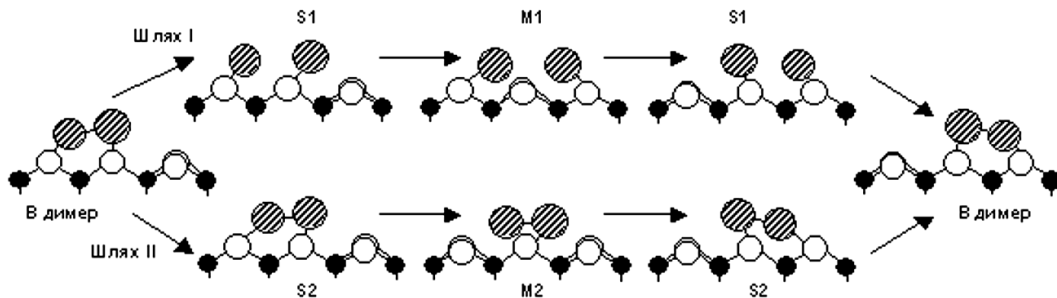


Рис. 8. Основні атомні конфігурації під час руху вздовж шляхів I та II. Конфігурації S1, S2 – відповідають перехідним станам; конфігурації M1, M2 – відповідають локальним мінімумам

становлять  $\sim 0,9$  і  $\sim 0,95$  еВ, відповідно [47, 49]. Вони добре узгоджуються з величинами 0,82 та 0,83 еВ, отриманими за допомогою СТМ [47].

### 6. Вплив електричного поля на динаміку аддимерів Si-Si та Si-Ge на поверхні Si(001)

У роботах [24, 41, 45, 48] досліджено вплив електричного поля на обертання ( $A \rightarrow B$ ) та дифузії вздовж димерного ряду ( $B \rightarrow B$ ) аддимера Si-Si на поверхні Si(001). Знайдено, що прикладене електричне поле знижує активаційний енергетичний бар'єр, як для додатної, так і від'ємної різниці потенціалів. У роботах [45, 46] запропоновано шляхи обертання аддимерів Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge на поверхні Si(001). Розраховані енергії активації обертання аддимерів Si-Si і Ge-Si узгоджуються з експериментально визначеними величинами (див. табл. 3). Але розраховані залежності відповідних енергій перехідних станів від напруженості прикладеного електричного поля не відповідають експериментальним залежностям [41, 48]. У роботах [41, 48] запропоновано інший шлях дифузії В-димерів вздовж димерного ряду поверхні Si(001), що включає обертання та трансляцію аддимерів Si-Si, Si-Ge. Енергетичні бар'єри, що відповідають цим шляхам, теж узгоджуються з експериментальними величинами, але на відміну від роботи [46] залежності енергетичних бар'єрів від напруженості прикладеного електричного поля також узгоджуються з експериментом. Порівняння розрахованої та експериментально отриманої залежностей бар'єрів для елементарних актів дифузії (обертання  $B \rightarrow A$  та дифузії  $B \rightarrow B$ ) від прикладеного перпендикулярного електрично-

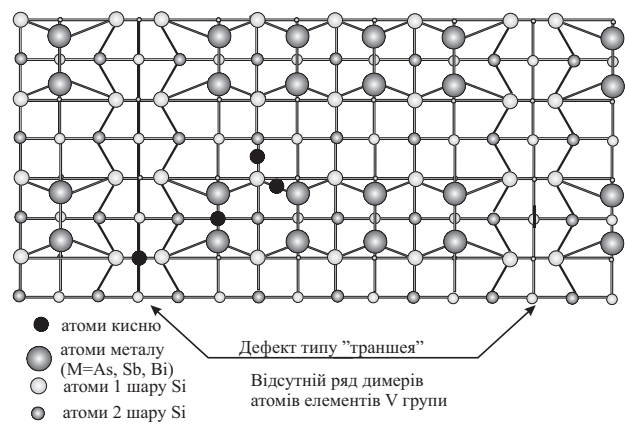


Рис. 9. Модель поверхні  $M/Si(001)-2 \times 5$  ( $M = As, Sb$  та  $Bi$ ). Показано місця адсорбції атомарного кисню

го поля допомагає визначити найбільш імовірний шлях дифузії. Це є важливим, коли різні дифузійні механізми мають близькі значення активаційних бар'єрів.

Перехідний стан реакції має більшу поляризованість завдяки наявності розірваних зв'язків, ніж стійкі конфігурації. У роботі [52] нами показано, що присутність електричного поля змінює розподіл електронної густини. Це ускладнює порівняння експерименту та обчислень, виконаних для нульового поля. Перехідні стани, в яких відбувається розрив одних зв'язків та утворення інших, найчастіше потребують використання для розрахунків багатоконфігураційних хвильових функцій, котрі дозволяють часткову заселеність МО та адекватно описують вироджені та псевдовироджені стани. У роботі [52] показано, що в системах з частково заповненими МО зміни електронної та геометричної структури під дією зовнішнього електричного поля є значними.



## 7. Формування моношарових покриттів атомів елементів V групи (As, Sb, Bi) на поверхні Si(001)

Експериментальні дані [19–23] вказують на те, що атоми елементів V групи (As, Sb і Bi) пасивують поверхню Si(001)  $2 \times 1$ , насичуючи обірвані поверхневі зв'язки кремнію при товщинах покриттів, близьких до 1 моношару (1МШ). За даними експериментів в системах Sb/Si(001), Bi/Si(001) формується  $(2 \times n)$  надструктура [20, 54], де  $n$  варіюється залежно від температури. Структура  $(2 \times n)$  складається з  $(n-1)$  димерів з відсутнім одним димером Bi (Sb), що формує лінію вакансій або дефект типу “траншея”, як показано на рис. 9. Така поверхнева структура M/Si(001)- $2 \times n$ , як і M/Si(001)- $2 \times 1$ , не має обірваних зв'язків [20, 54]. Утворення  $(2 \times n)$  надструктур відбувається внаслідок анізотропії поверхневих напружень, яка збільшується із збільшенням атомного номера для моношарових покриттів As, Sb і Bi. Поверхні As/Si(001)–1МШ, Sb/Si(001)–1МШ та Bi/Si(001)–1МШ мають однакову димерну структуру  $(2 \times 1)$ , проте електронні структури інтерфейсу метал–кремній відрізняються. У роботах [22, 55] показано, що в системі Sb/Si(001) спостерігається менший хімічний зсув енергії остовних рівнів кремнію, ніж в системі As/Si(001). Автором роботи були отримані дані про перенесення електронної густини між адсорбатом і підкладкою в усіх трьох системах [49]. У системі Sb/Si(001) переноситься мінімальний заряд ( $Q = +0,13e$ ), в системі As/Si(001) – більший ( $Q = +0,19e$ ), величина якого збігається з літературними даними [51, 52] і, нарешті, в Bi/Si(001) переноситься максимальний заряд ( $Q = +0,37e$ ). Існує зв'язок між перенесенням електронної густини і зсувом енергії остовних рівнів. Як правило, чим більше заряд на атомі, тим сильніше зсув енергії внутрішніх рівнів. Також нами розраховано зсуви остовних  $2p$  рівнів поверхневих атомів кремнію [57]. Нами показано, що в системі Sb/Si(001) зсув остовних рівнів Si є найменшим, а в системі Bi/Si(001) – найбільшим. Раніше було показано [55], що у системі Sb/Si(001) спостерігається менший хімічний зсув енергії остовних рівнів кремнію, ніж в системі As/Si(001), що, імовірно, пов'язано з тим, що в системі Sb/Si(001) виникають найменші напруження. У всіх трьох системах на атомах металів концентрується позитивний заряд, але за рахунок впливу неподіленої електронної пари  $s$ -

електронів металу, по-різному змінюється дипольний момент у різних системах. Отже, по-різному повинна змінюватись робота виходу. Ці висновки потребують, додаткової експериментальної перевірки, тим більш, оскільки робота виходу і інші електронні характеристики приповерхневої області напівпровідника, надзвичайно важливі для розуміння його роботи в різних напівпровідникових приладах.

## 8. Взаємодія кисню з поверхнями As/Si(001), Sb/Si(001), Bi/Si(001)

Результати розрахунків методами B3LYP, MNDO-PM3 вказують, що адсорбований на поверхні M/Si(001)-1 МШ атомарний кисень утворює містки M–O–M, M–O–Si і Si–O–Si [53]. Містки Si–O–Si є найбільш імовірними для бездефектних поверхонь M/Si(001)-1 МШ. Показано, що за наявності дефектів типу “траншея”, що утворюються відсутніми димерами металу, спочатку утворюються містки Si–O–Si між атомами кремнію верхнього шару кремнію, а потім утворюються містки Si–O–Si під верхнім шаром атомів кремнію з мілкішими екстремумами енергії адсорбції. Визначено зсуви остовних  $3d$ ,  $4d$  рівнів атомів As та Sb, відповідно [57]. Зсуви остовних  $3d$  атомів As узгоджуються з літературними даними [1, 55, 56]. В [53] доведено, що атомарний кисень дійсно вбудовується в містки Si–O–Si, Si–O–M, M–O–M.

Дисоціація адсорбованої на поверхні M/Si(001)-1 МШ молекули кисню на дефектах типу “траншея” або на поверхневих подвійних вакансіях атомів металів V групи моделювалась методами MNDO-PM3 [53]. Показано існування як активаційних, так і безактиваційних процесів при дисоціації молекули кисню. Для активаційних процесів характерним є зменшення енергетичного бар'єра зі збільшенням атомного номера адатомів елементів V групи [53, 58].

## 9. Висновки

Вдало підібраний набір адекватних методів аналізу існуючих або запропонованих нами моделей та використання складних кластерів для розрахунків дозволяє врахувати вплив електронної кореляції й отримати нові імовірні дані відносно елементарних актів дифузії аддимерів на поверхнях атомарних напівпровідників у системах Bi/Si(001), Ge/Ge(001) та Si/Ge(001).

Визначено бар'єри елементарних актів дифузії В-димерів Ge та Si на поверхні Ge(001) та В-димерів Bi на поверхні Si(001) за допомогою квантово-хімічних розрахунків високого рівня. Показано, що дифузія В-димерів Bi на поверхні Si(001) відбувається за складним механізмом, за якого система перебуває в станах з частковими заселеностями зв'язуючих та антизв'язуючих орбіталей. Відповідність теоретично отриманих бар'єрів дифузії з визначеними експериментально свідчать про адекватність запропонованої моделі для опису елементарних актів дифузії.

Запропоновано нову модель взаємодії адатомів кисню з поверхнями M/Si(001), де M – атоми металів V групи. У цій моделі адсорбований на поверхні M/Si(001)-1 МШ атомарний кисень утворює містки M–O–M, M–O–Si і Si–O–Si. Найбільш імовірним для бездефектних поверхонь M/Si(001)-1 МШ є місток Si–O–Si.

- F. Rochet, C. Poncey, G. Dufour *et al.*, Surf. Sci. **326**, 229 (1995).
- І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології **3**, № 4, 941 (2005).
- І.П. Коваль, В.В. Лапоша, Ю.А. Лень та ін., Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки № 4, 307 (2002).
- I. Koval, P. Melnik, N. Nakhodkin *et al.*, Surf. Sci. **384** L844 (1997).
- М.Ю. Пятницький, И.Ф. Коваль, П.В. Мельник та ін., ТЭХ **33**, № 2, 124 (1997).
- M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz *et al.*, J. Comput. Chem. **14** 1347 (1993).
- R.A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68** 2636 (1992).
- Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki *et al.*, Surf. Sci. **453**, L318 (2000).
- K. Hata, S. Yoshida, and H. Shigekawa, Phys. Rev. Lett. **89**, 286104 (2002).
- S.B. Healy, C. Filippi, P. Kratzer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 016105 (2001).
- Y. Jung, Y. Shao, M.S. Gordon *et al.*, J. Chem. Phys. **119**, 10917 (2003).
- R.M. Olson and M.S. Gordon, J. Chem. Phys. **124**, 081105 (2006).
- S.J. Jenkins and G.P. Srivastava, J. Phys.: Condens. Matter. **8**, 6641 (1996).
- M.S. Gordon, M.W. Schmidt, G.M. Chaban *et al.*, Chem. Phys. **110**, 4199 (1999).
- S.C.A. Gay and G.P. Srivastava, Phys.Rev.B. **60**, 1488 (1999).
- H. Tamura and M.S. Gordon, J. Chem. Phys. **119**, 10318 (2003).
- H.M. Tutuncu, G.P. Srivastava, and T.T. Guzelsoy, Surf. Sci. **566–568**, 900 (2004).
- P. Kruger and J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- K. Sakamoto, K. Kyooya, K. Miki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L204 (1993).
- A.G. Mark, J.A. Lipton–Duffin, J.M. MacLeod *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter. **17**, 571 (2005).
- I.F. Koval, P.V. Melnik, N.G. Nakhodkin *et al.*, Surf. Sci. **331–333**, 585 (1995).
- М.Ю. Пятницький, И.Ф. Коваль, П.В. Мельник та ін., ТЭХ **32** 168 (1996).
- D.H. Rich, F.M. Leibsle, A. Samsavar *et al.*, Phys. Rev. B **39**, 12758 (1989).
- B.S. Swartzentruber, A.P. Smith, and H. Jonsson, Phys. Rev. Lett. **77**, 2518 (1996).
- H.J.W. Zandvliet, B. Poelsema, and B.S. Swartzentruber, Phys. Today **54** 40 (2001).
- Z. Zhang, F. Wu, H.J.W. Zandvliet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3644 (1995).
- H.J.W. Zandvliet, T.M. Galea, E. Zoethout *et al.*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1523 (2000).
- T.M. Galea, C. Ordas, E. Zoethout *et al.*, Phys. Rev. B **62**, 7206 (2000).
- W. Wulfhekel, B.J. Hattink, H.J.W. Zandvliet *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 2494 (1997).
- E. Zoethout, H.J.W. Zandvliet, W. Wulfhekel *et al.*, Phys. Rev. B **58**, 16167 (1998).
- Y.W. Mo, Science **261**, 886 (1993).
- M. Naitoh, M. Takei, S. Nishigaki *et al.*, Surf. Sci. **482–485**, 1440 (2001).
- S.Yu. Bulavenko, I.F. Koval, P.V. Melnik *et al.*, Surf. Sci. **507–510**, 119 (2002).
- S.Yu. Bulavenko, I.F. Koval, P.V. Melnik *et al.*, Surf. Sci. **482–485**, 370 (2001).
- M. Naitoh, H. Shimaya, S. Nishigaki *et al.*, Appl. Surf. Sci. **142**, 38 (1999).
- J.H.G. Owen, K. Miki, and D.R. Bowler, J. Mater. Sci. **41**, 4568 (2006).
- S. Rogge, R.H. Timmerman, P.M.L.O. Scholte *et al.*, Phys. Rev. B **62** 15341 (2000).
- K. Chuasiripattana and G.P. Srivastava, Phys. Rev. B **71**, 153312 (2005).
- T. Afanasieva, I. Koval, and M. Nakhodkin, Proceedings, FMMN'2008, Kharkiv, Ukraine, 8–10 October, **2**, 471 (2008).
- X.R. Qin, B.S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. **84** 4645 (2000).
- L.M. Sanders, R. Stumpf, T.R. Mattsson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **91**, 206104 (2003).
- C.C. Fu, M. Weissmann, and A. Saul, Surf. Sci. **481**, 97 (2001).
- B.S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. **76**, 459 (1996).
- B. Borovsky, M. Krueger, and E. Ganz, Phys. Rev. Lett. **78**, 4229 (1997).
- Z.Y. Lu, F. Liu, C.Z. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5603 (2000).
- Z.Y. Lu, C.Z. Wang, and K.M. Ho, Phys. Rev. B **62**, 8104 (2000).
- T.V. Afanasieva, S.Yu. Bulavenko, I.F. Koval *et al.*, J. Appl. Phys. **93**, 1452 (2003).

48. T.R. Mattsson, B.S. Swartzentruber, R. Stumpf *et al.*, Surf. Sci. **536**, 121 (2003).
49. Т. Афанас'єва, І. Ковал, and М. Nakhodkin, Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат. науки № 1, 207 (2007)
50. T.V. Afanasieva, I.F. Koval, N.G. Nakhodkin *et al.*, Surf. Sci. **482–485**, 702 (2001).
51. Т. Афанас'єва, І. Ковал, and М. Nakhodkin, Proceedings, FMMN'2010, Kharkiv, Ukraine, 6–8 October, **2**, 484. (2010).
52. T.V. Afanasieva, A.A. Greenchuck, I.P. Koval *et al.*, Ukr. Fiz. Zh. **56**, 240 (2011).
53. T.V. Afanasieva, I.F. Koval, and N.G. Nakhodkin, Surf. Sci. **507–510C**, 788 (2002).
54. Т. Hanada and М. Kawai, Surf. Sci. **242**, 137 (1991).
55. J.K. Cho, М.Н. Kang, and К. Terakura, Phys. Rev. B **55**, 15464 (1997).
56. G. Li and Y.C. Chang, Phys. Rev. B **50**, 8675 (1994).
57. T.V. Afanasieva, I.F. Koval, Yu.A. Len *et al.*, Ukr. Fiz. Zh. **50**, 685 (2005).
58. T.V. Afanasieva, V.O. Glavadski, I.F. Koval *et al.*, Ukr. Fiz. Zh. **46** 1280 (2001).

Одержано 22.09.14

Т.В. Афанас'єва

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
АТОМОВ ЭЛЕМЕНТОВ IV И V ГРУППЫ  
С ГРАНЯМИ Si(001), Ge(001)

Р е з ю м е

Представлены результаты исследований адсорбции и диффузии атомов элементов IV (Si, Ge) и V (As, Sb и Bi) групп на поверхностях Si(001) и Ge(001) методами квантовой хи-

мии. Исследован механизм влияния адсорбции атомов элементов V группы на свойства грани (001) кремния. Проанализированы работы, посвящённые проблемам адсорбции и коадсорбции атомов элементов V группы (As, Sb, Bi) и кислорода на поверхности Si(001), диффузии аддимеров Bi на поверхности Si(001) и аддимеров Si, Ge на поверхности Ge(001). Результаты исследований демонстрируют высокий потенциал методов квантовой химии для получения уникальной информации о взаимодействии адсорбатов с поверхностью полупроводников.

T. V. Afanasieva

STUDY OF THE INTERACTION  
OF ATOMS OF THE IV- AND V-TH GROUPS  
WITH Si(001) AND Ge(001) SURFACES

Р е з ю м е

Adsorption and diffusion processes of atoms of the IV- (Si, Ge) and V-th (As, Sb, Bi) groups on the Si(001) and Ge(001) surfaces have been simulated, by using quantum chemistry techniques. The mechanism of how the adsorption of elements of the V-th group affects the Si(001) surface is considered. The literature concerning the adsorption of atoms of the V-th group (As, Sb, Bi) and their co-adsorption with oxygen on the Si(001) surface and the diffusion of Bi ad-dimers on the Si(001) surface and Si and Ge ad-dimers on the Ge(001) one is analyzed. The results obtained demonstrate a high capability of quantum chemistry methods to provide the unique information about the interaction between adsorbates and the semiconductor surface.