

СТРУКТУРА ЧИСТИХ Si–Si, Ge–Ge ТА ЗМІШАНИХ АДДИМЕРІВ Si–Ge НА ПОВЕРХНІ Si(001)

Т.В. АФАНАС'ЄВА, О.А. ГРИНЧУК, І.П. КОВАЛЬ, М.Г. НАХОДКІН

УДК 539.2
© 2011

Національний університет ім. Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64, Київ; e-mail: greenchuckaa@gmail.com)

Використовуючи кластерні квантовохімічні та гібридні квантово-хімічні-молекулярно-механічні розрахунки з перших принципів (*ab initio*), досліджено адсорбцію Ge на поверхню Si(001). Розрахунки з врахуванням конфігураційної взаємодії (кв) використовувалися для визначення геометричної та електронної структури чистих Si–Si, Ge–Ge, та змішаних Si–Ge аддимерів на поверхні Si(001). Як чисті Si–Si, Ge–Ge, так і змішані Si–Ge аддимери – не нахилені до поверхні та носять бірадикальний характер. Довжини зв'язків чистих Si–Si та змішаних Si–Ge аддимерів становлять 2,35 Å, 2,45 Å та 2,41 Å відповідно. Утворення чистих Ge–Ge аддимерів на поверхні Si(001) є більш енергетично вигідним, ніж утворення змішаних аддимерів Si–Ge. Заселеності натуральних антизв'язуючих орбіталей чистих Si–Si, Ge–Ge та змішаних Si–Ge аддимерів становлять 0,56, 0,65 та 0,66 відповідно. Натуральні заселеності антизв'язуючих орбіталей для димерів поверхні становлять 0,35. Бірадикальний характер був більший у випадку аддимерів. Також розглянуто вплив прикладеної до вістря напруги на натуральні заселеності антизв'язуючих орбіталей чистих Si–Si та змішаних Si–Ge аддимерів поверхні Si(001). Під дією напруги вістря спостерігалася зміна щільності чистого аддимера Ge–Ge з синглету на триплет.

1. Вступ

у зв'язку з застосуванням в мікро- і наноелектроніці гетероструктур типу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ потрібно мати відомості про структури димерних шарів як чистих (Ge–Ge), так і змішаних (Ge–Si) аддимерів, котрі, як було показано в роботі [1], утворюються на поверхні цих гетероструктур при субмоношарових покриттях поверхні Si(001) атомами Ge.

Поверхня Si(001) є найбільш досліджуваною системою у фізиці поверхні. Відомо, що на чистій поверхні кремнію (001) відбувається реконструкція. При реконструкції на поверхні кремнію формуються поверхневі димери, які вдвічі зменшують кількість обірваних зв'язків. Димеризована поверхня Si(001) залишається хімічно активною завдяки обірваним зв'язкам, що залишилися, по-одному на кожному атомі поверхневого димера. Але питання щодо електронної та геометричної структури поверхневих димерів і досі

є предметом обговорення. Зміни умов експериментів або використання різних теоретичних методів досліджень приводять до різних результатів щодо структури поверхні Si(001). Дослідження за допомогою скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) [2] показали, що на поверхні Si(001) при температурі $t = 300$ К поверхневі димери Si–Si виглядають не нахиленими до поверхні за рахунок швидкого “переключення” нахилених до поверхні димерів. При зниженні температури до 110–120 К на СТМ спостерігались нахилені до поверхні димери, завдяки уповільненню швидкості руху атомів [3, 4]. Але за подальшого зменшення температури до $T < 40$ К спостерігався перехід від нахилених до не нахилених відносно поверхні димерів [4, 5]. Існують розбіжності в поясненні появи реконструкції $p(2 \times 1)$ поверхні Si(001) з не нахиленими до поверхні димерами при низьких температурах ($T < 40$ К). У роботі [4] показано, що при $T \cong 0$ К поверхня Si(001) представлена не нахиленими до поверхні димерами. В роботі [5] показано, що реконструкція $p(2 \times 1)$ поверхні Si(001) з не нахиленими до поверхні димерами виникає завдяки локальній взаємодії між димером та вістрям СТМ.

В теоретичних дослідженнях існують суттєві розбіжності між результатами одностерміантних методів розрахунку (HF, DFT) і методів, що враховують конфігураційну взаємодію (complete active space self-consistent field (CASSCF)). В одностерміантних методах розрахунку енергетично вигідними виявились нахилені до поверхні димери, тоді як у розрахунках з врахуванням конфігураційної взаємодії [6, 7] найбільш енергетично вигідними виявились не нахилені до поверхні димери. Така різниця в результатах розрахунків пояснюється тим, що DFT та CASSCF методи враховують дещо різні складові електронної кореляції. Методи DFT враховують динамічну кореляцію, пов'язану з корельованим рухом електронів. Квантовохімічні наближення CASSCF описують статичну кореляцію, що виникає за наявності майже вироджених енергетичних рівнів. Розбіжності (протиріччя) між результатами моделювання структури

димерів на поверхні Si(001), отриманими методами DFT та MCSCF, пов'язані з різницею врахування кореляційних ефектів. Існують декілька методик для визначення необхідності використання багатоконфігураційного опису хвильової функції за значеннями заселеностей натуральних орбіталей [8] та за величиною спінового забруднення $\langle S^2 \rangle$ для хвильових функцій спін-необмеженого методу Хартрі-Фока (UHF) [9]. Однодетермінантні хвильові функції є коректними, якщо значення заселеності нижчої незаповненої натуральної орбіталі (NOON LUMO) дорівнює 0, а значення заселеності верхньої заповненої натуральної орбіталі (NOON HOMO) дорівнює 2,0. В роботі [8] показано, що однодетермінантне наближення є недостатнім, якщо для багатоконфігураційної хвильової функції значення заселеності незаповненої натуральної орбіталі (NOON LUMO) більше 0,1. В роботі [6] встановлено, що чиста поверхня Si(001) має бірадикальний характер, а її поверхневі димери мають частково заповнені антизв'язуючі (NOON LUMO становить 0,33) орбіталі.

Незважаючи на численну кількість робіт, присвячену дослідженням структур SiGe/Si(001), досі не було проведено розрахунків з перших принципів із використанням багатоконфігураційних хвильових функцій для опису структур, що утворюються на початкових етапах адсорбції Ge на поверхні Si(001). Метою даної роботи став аналіз електронної та геометричної структур як поверхневих димерів (Si-Si та Si-Ge), так і аддимерів (Si-Si, Ge-Si та Ge-Ge) на поверхні Si(001) з використанням багатоконфігураційних хвильових функцій. У роботі також розглядається вплив зовнішнього електричного поля (поля вістря СТМ) на електронну структуру як чистих, так і змішаних аддимерів на поверхні Si(001).

2. Методика

Розрахунки здійснювали з перших принципів за допомогою повного квантовомеханічного розрахунку (КМ) та комбінованого методу квантової механіки/молекулярної механіки (КМ/ММ), реалізованих у програмі GAMESS [10]. У роботі використовували однодетермінантні наближення спін-обмеженого методу Хартрі-Фока (RHF), спін-необмеженого методу Хартрі-Фока (UHF) та багатодетермінантні наближення CASSCF(2,2) та CASSCF(4,4). Спочатку розрахунки проводились за допомогою однодетермінантних RHF та UHF методів. Далі проводилась перевірка чи є достатнім однодетермінантний опис хвильової функції. Величина спінового забруднення – очі-

кувальна величина квадрата оператора спіна $\langle S^2 \rangle = S(S+1)$ для хвильової функції Хартрі-Фока визначалась за методом UHF. Для синглетних станів відхилення величини $\langle S^2 \rangle$ від нуля (так зване спінове забруднення) свідчить про наявність сильної електронної кореляції та мультирадикального характеру системи [9]. Багатоконфігураційні хвильові функції CASSCF будувалися на основі RHF хвильових функцій. В молекулярно механічних (ММ) розрахунках використовувалось емпіричне силове поле ММ3. Для всіх атомів Si, H, Ge та O використовувались базисні набори хвильових функцій N21-3** та N21-3. Дослідження поверхні Si(001) за допомогою дифракції рентгенівських променів показали, що атоми 8 поверхневих шарів є зміщеними відносно їх положень в кристалічній ґратці в об'ємному Si [11]. З одного боку, кластерна модель поверхні повинна бути досить великою для коректного опису поверхневої релаксації, з іншого боку, складатись з невеликої кількості атомів, для розрахунків з перших принципів, особливо під час використання багатоконфігураційних хвильових функцій, що потребують великих обчислювальних потужностей навіть для невеликих систем. Тому в роботі використовували метод SIMOMM (Surface Integrated Molecular Orbital Molecular Mechanics) [12], який дозволяє коректно змодельовати об'ємне оточення при прийнятній обчислювальній вартості. Розглянемо застосування цієї схеми розрахунку до моделювання поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$. Кластер, що моделює поверхню, розділено на дві частини (рис. 1, а, б).

КМ та ММ розрахунки проводяться окремо. Для того щоб краще пояснити схему розрахунку розіб'ємо кластер на три регіони (рис. 1). Атоми першого регіону присутні в КМ та ММ розрахунках. Їх положення змінюються під дією КМ/ММ градієнтів в КМ розрахунках, в ММ розрахунках їх положення залишається сталим. Атоми другого регіону насичують об'єднані зв'язки на границі активної частини кластера і присутні лише в КМ розрахунках та змінюють своє положення під дією КМ градієнтів. Атоми третього регіону присутні лише в ММ розрахунках та їх положення змінюється під дією ММ градієнтів. Така схема розрахунку дозволяє суттєво зменшити час розрахунку при цьому покращивши граничні умови. Розрахунки за схемою SIMOMM порівнювались з КМ розрахунками на маленьких кластерах Si_9H_{12} , $\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{12}$, показаних на рис. 1, в, г.

Відзначимо, що в процесі розрахунку, оптимізація положення атомів регіону 1 відбувається під дією КМ та ММ градієнтів. Саме це дозволило врахувати вплив атомів, що представляють об'єм (атоми

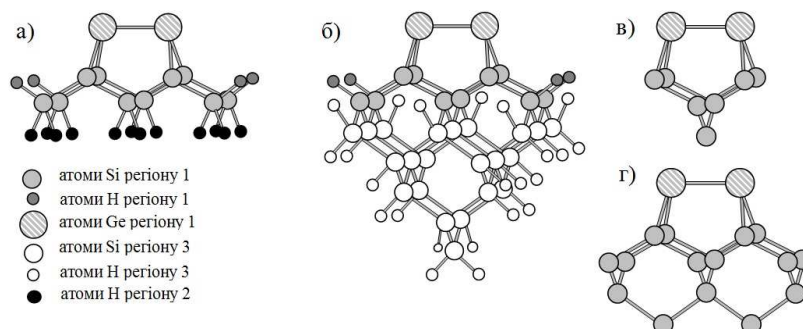


Рис. 1. Модель розрахунків за схемою SIMOMM: *a* – кластер $\text{Ge}_2\text{Si}_{10}\text{H}_{12}$, що розраховувався за допомогою квантової механіки; *б* – кластер $\text{Ge}_2\text{Si}_{32}\text{H}_{32}$, що розраховувався за допомогою молекулярної динаміки. Кластери, що моделюють поверхню $\text{Si}(001)2 \times 1$: *в* – $\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{12}$; *г* – $\text{Ge}_2\text{Si}_{15}\text{H}_{16}$. Атоми водню не показано

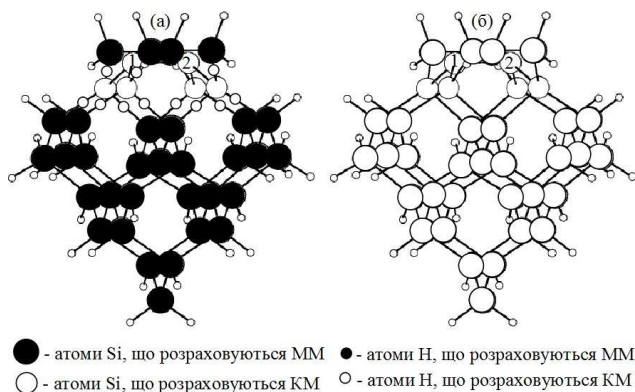


Рис. 2. Кластер $\text{Si}_6\text{H}_{12}/\text{Si}_{38}\text{H}_{36}$, що використовувався в КМ/ММ розрахунках (*a*) та кластер $\text{Si}_{38}\text{H}_{36}$, що використовувався КМ розрахунках, роботи [12]

регіону 3) на атоми аддимера та двох приповерхневих шарів (атомів регіону 1). Такий підхід дозволяє не тільки зменшити час розрахунку, але й отримати результати, ідентичні до квантово-механічного розрахунку. Так, різниця в довжинах зв'язку між атомами отримана після повного квантово-механічного розрахунку кластера $\text{Si}_{38}\text{H}_{36}$ (рис. 2, *б*) та розрахунку кластера $\text{Si}_6\text{H}_{12}/\text{Si}_{38}\text{H}_{36}$ (рис. 2, *a*) за схемою SIMOMM становила $0,03 \text{ \AA}$ (атомів 1 та 2 рис. 2, *a, б*), тоді як різниця в двограних кутах та кутах між атомами не перевищувала 2° [12].

Таким чином, комбіновані КМ/ММ розрахунки дають можливість скоротити час розрахунку (за рахунок низької розрахункової вартості ММ розрахунків), при цьому забезпечуючи точність визначення геометричних параметрів, близьку до повного квантово-механічного розрахунку.

Довжини зв'язків вибирались такими: для Si–Si $2,35 \text{ \AA}$, як в об'ємі кристалічного кремнію, для Si–

H $1,48 \text{ \AA}$, Si–Ge $2,41 \text{ \AA}$, Ge–Ge $2,44 \text{ \AA}$. В розрахунках з використанням кластера $\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{12}$ (рис. 1, *в*) проводилась оптимізація координат атомів Ge. В розрахунках з використанням кластера $\text{Ge}_2\text{Si}_{17}\text{H}_{14}$ (рис. 1, *г*) проводилась оптимізація координат атомів Si двох верхніх шарів поверхні та координат адатомів Ge. В розрахунках кластерів $\text{Ge}_2\text{Si}_{32}\text{H}_{32}$ і $\text{Si}_{34}\text{H}_{32}$ методом SIMOMM проводилась повна оптимізація координат атомів Ge, Si та H.

Для моделювання впливу електричного поля вістря СТМ, кластери $\text{Ge}_2\text{Si}_{32}\text{H}_{32}$ та $\text{Si}_{34}\text{H}_{32}$ розташовано в зовнішнє однорідне електричне поле з напруженістю 2 В/\AA . Таке зовнішнє електричне поле приводить до суттєвого збільшення градієнтів енергії системи в основному стані. Таким чином, для знаходження стаціонарного стану системи необхідно змінити критерії збіжності ітеративної процедури при розв'язку рівняння Шредінгера. Пошук нових критеріїв збіжності ітеративної процедури є темою для окремого дослідження, що потребує значних розрахункових затрат. Тому в даній роботі ми проводили розрахунок електронної структури кластерів (вже оптимізованих при $E = 0 \text{ В/\AA}$) в прикладеному зовнішньому електричному полі без оптимізації координат атомів кластера.

3. Поверхня Si(001) та поверхня Si(001) з змішаним димером Si–Ge

У роботі [6] було показано, що поверхня Si(001) має бірадикальний характер. Тому важливо перевірити чи залишається вона бірадикальною з субмоношаровим покриттям атомами Ge, коли крім аддимерів чистих (Ge–Ge) та змішаних (Si–Ge) на поверхні можуть утворюватись змішані димери Si–Ge рис. 3. Для

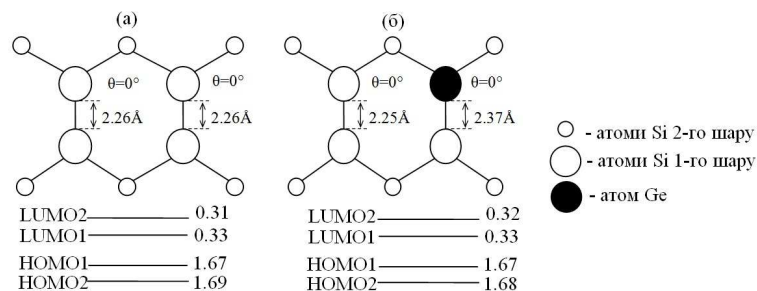


Рис. 3. Моделі поверхонь Si(001): чистої (а) та поверхні Si(001) з одним змішаним димером Si-Ge (б). HOMO1, LUMO1; HOMO2, LUMO2 – заселеності натуральних орбіталей, θ – кути нахилу димерів до поверхні

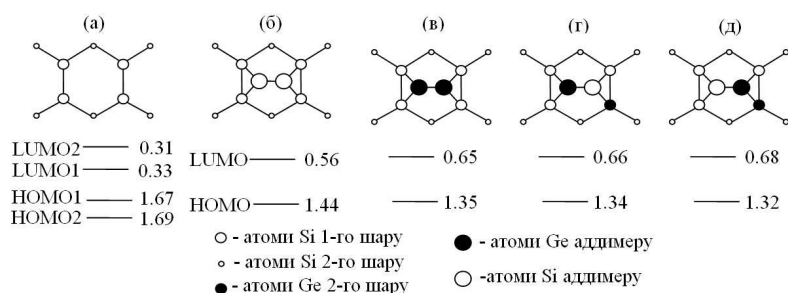


Рис. 4. Структури та заселеності зв'язуючих (HOMO) та антизв'язуючих (LUMO) орбіталей поверхневих димерів та аддимерів у випадку чистої поверхні Si(001) (а), поверхні з чистими аддимерами Si-Si (б), Ge-Ge (в) та зі змішаними аддимерами Si-Ge (г), (д)

цього було проведено розрахунки з перших принципів з урахуванням кореляційної взаємодії (методом CASSCF(4;4)(N21-3**)) для двох поверхонь Si(001): чистої з двома димерами Si рис. 3,а і для поверхні з одним змішаним димером Si-Ge, наведеної на рис. 3,б. Активний простір у методі CASSCF(4;4) складався з зв'язуючих π , π та антизв'язуючих π^* , π^* орбіталей двох поверхневих димерів.

Для вибору найбільш коректного методу розрахунку, структури нахилених та не нахилених до поверхні аддимерів Si-Si, Si-Ge та Ge-Ge на поверхні Si(001) спочатку розраховано в однодетермінантному наближенні за допомогою RHF і UHF методів, базисним набором N21-3 та використанням маленьких кластерів $\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{14}$, Si_9H_{14} . Формування чистих аддимерів Ge-Ge на поверхні Si(001) (рис. 4,в) виявилось більш енергетично вигідним, ніж формування змішаних аддимерів Si-Ge (рис. 4,г,д), в усіх методах розрахунку (RHF, UHF). Енергії (ΔE) формування змішаних Si-Ge аддимерів відносно енергії формування чистого Ge-Ge аддимера рис. 4.в (розраховані з однаковим рівнем наближень), довжини зв'язків та кути нахилу до поверхні наведено в табл. 1.

В розрахунках за методом RHF, незалежно від розміру кластера, найбільш енергетично вигідним ви-

явилось формування нахилених до поверхні аддимерів Ge-Ge, Si-Ge та Si-Si. Мінімуми енергії, що відповідають формуванню не нахилених до поверхні аддимерів Ge-Ge, Si-Ge та Si-Si за методом RHF не знайдено. Довжини зв'язків в аддимерах Ge-Ge, Si-Ge та Si-Si, отримані за допомогою маленьких кластерних моделей ($\text{Ge}_2\text{Si}_7\text{H}_{14}$, $\text{Si}_{17}\text{H}_{14}\text{Ge}_2$) з невеликою кількістю координат атомів, що оптимізуються, більші, ніж довжини зв'язків аддимерів, отримані експериментально [15, 16]. Довжини зв'язків аддимерів Ge-Ge на поверхні Si(001), отримані на експерименті [15, 16], знаходяться у межах 2,51 Å–2,55 Å. Покращення базисного набору N21-3 за допомогою p та d поляризаційних функцій, збільшення кластерної моделі та кількості геометричних параметрів, що оптимізуються, зменшують довжини зв'язків в аддимерах, до величин, що узгоджуються з експериментом.

За допомогою UHF методу розрахунку знайдено мінімуми енергії, що відповідають формуванню не нахилених до поверхні аддимерів Si-Si, Si-Ge та Ge-Ge на поверхні Si(001). Для всіх структур, не нахилених до поверхні аддимерів, величина $\langle S^2 \rangle$, отримана за допомогою методу UHF, виявилася не нульовою (табл. 1). Розбіжність результатів, отриманих UHF та RHF методами розрахунку, та нерівна нулю величина

Т а б л и ц я 1. d – довжина зв'язку аддимера; ΔE – енергія формування змішаних Si–Ge аддимерів (рис. 4, з, д) відносно енергії формування чистого Ge–Ge аддимера (рис. 4, е), розраховані з однаковим рівнем наближень; НОМО, LUMO – заселеності натуральних зв'язуючої та антизв'язуючої орбіталей відповідно; θ – кут нахилу до поверхні аддимера; $\langle S^2 \rangle$ – величина, яка характеризує спінове забруднення

	d , Å	ΔE , eV	НОМО	LUMO	θ	$\langle S^2 \rangle$
Ge–Ge/Si(001) (рис. 4, е)						
Ge ₂ Si ₇ H ₁₄ (UHF(N21-3))	2,58	0	–	–	0°	1,0
Ge ₂ Si ₇ H ₁₄ (RHF(N21-3))	2,73	0	2	0	13,2°	0,0
Si ₁₇ H ₁₄ Ge ₂ (RHF(N21-3**))[14]	2,62	0	2	0	13,8°	–
Ge ₂ Si ₃₂ H ₃₂ (RHF(N21-3**))	2,54	0	2	0	11,5°	0,0
Ge ₂ Si ₃₂ H ₃₂ (CASSCF(2;2)(N21-3**))	2,45	0	1,35	0,65	0°	–
Еxp.		2,51 Å ($\theta = 0^\circ$) [15], 2,55 Å ($\theta = 12^\circ$) [16]				
Ge–Si/Si(001) (рис. 4, з)						
Ge ₂ Si ₇ H ₁₄ (UHF(N21-3))	2,52	0,95	–	–	0°	0,9
Ge ₂ Si ₇ H ₁₄ (RHF(N21-3))	2,65	0,31	2	0	12,5°	0
Ge ₂ Si ₁₇ H ₁₄ (RHF(N21-3**))[14]	2,58	0,10	2	0	11,7°	–
Ge ₂ Si ₃₂ H ₃₂ (RHF(N21-3**))	2,51	0,35	2	0	15,2°	0,0
Ge ₂ Si ₃₂ H ₃₂ (CASSCF(2;2)(N21-3**))	2,41	0,41	1,34	0,66	0°	–
Ge–Si/Si(001) (рис. 4, д)						
Ge ₂ Si ₇ H ₁₄ (UHF(N21-3))	2,51	0,15	–	–	0°	1,0
Ge ₂ Si ₇ H ₁₄ (RHF(N21-3))	2,58	0,44	2	0	9,7°	0
Ge ₂ Si ₁₇ H ₁₄ (RHF(N21-3**))[14]	2,51	0,06	2	0	6,9°	–
Ge ₂ Si ₃₂ H ₃₂ (RHF(N21-3**))	2,46	0,34	2	0	14,2°	0,0
Ge ₂ Si ₃₂ H ₃₂ (CASSCF(2;2)(N21-3**))	2,41	0,13	1,32	0,68	0,0°	–
Si–Si/Si(001) (рис. 4, б)						
Si ₉ H ₁₂ (UHF(N21-3))	2,33	–	–	–	0°	1,0
Si ₉ H ₁₂ (UHF(HW*)) [7]	2,32	–	–	–	0°	0,9
Si ₉ H ₁₂ (RHF(N21-3))	2,55	–	2	0	13,0°	0,0
Si ₃₄ H ₃₂ (CASSCF(2;2)(N21-3**))	2,35	–	1,44	0,56	0°	–
Si(001)						
Si ₃₂ H ₃₂ (CASSCF(4;4)(N21-3**))	2,26	–	1,67	0,33	0,0°	–

$\langle S^2 \rangle$, що характеризує так зване спінове забруднення системи, вказує на необхідність врахування кореляційної взаємодії.

Розрахунки з використанням багатоконфігураційної хвильової функції проводили методом CASSCF(2;2), який містив в активному просторі зв'язуючу π та антизв'язуючу π^* орбіталі аддимерів. У розрахунках з урахуванням кореляційної взаємодії необхідно забезпечити достатню гнучкість хвильової функції [8], тому використовувався базис N21-3**. Результати розрахунків наведено в табл. 1. Формування чистих аддимерів Ge–Ge на поверхні Si(001) (рис. 4, е) виявилось більш енергетично вигідним, ніж формування змішаних аддимерів Si–Ge (рис. 4, з, д) в усіх методах розрахунку (RHF, UHF, CASSCF).

Проведені розрахунки методом CASSCF(2;2) для всіх трьох структур, наведених на рис. 4, б, в, з, д, показали, що аддимери Si–Si, Si–Ge та Ge–Ge є не на-

хиленими та мають бірадикальний характер. Заселеності антизв'язуючих орбіталей (LUMO) аддимерів Si–Si, Ge–Ge, Si–Ge на поверхні Si(001) дорівнюють 0,56, 0,65 та 0,66 відповідно, тоді як у випадку чистої поверхні Si(001) величина заселеності антизв'язуючих орбіталей поверхневих димерів є 0,35. Заселеності зв'язуючих та антизв'язуючих орбіталей в поверхневих димерах та аддимерах на поверхні Si(001) (табл. 1 та рис. 4) показують, що зв'язок між атомами в поверхневих димерах сильніший, ніж в аддимерах Si–Si, Si–Ge та Ge–Ge. Поверхня Si(001) з адсорбованими димерами більш хімічно активна, ніж чиста поверхня Si(001). Бірадикальний характер аддимерів Ge–Ge та Si–Ge виявився більшим, ніж аддимерів Si–Si. Тобто, субмоношарова плівка Ge збільшує активність поверхні Si(001).

Як відомо, процесу окислення передують дисоціація молекули O₂. Молекула кисню дисоціює після запов-

нення антизв'язуючої орбіталі. Можна припустити, що окислення буде відбуватися більш інтенсивно на поверхні Si(001) з аддимерами Ge-Ge та Si-Ge, ніж на чистій поверхні Si(001). Це припущення потребує подальшої перевірки, результати якої будуть опубліковані в нашій наступній роботі.

4. Вплив зовнішнього електричного поля на електронні структури Si-Si, Ge-Ge та Si-Ge аддимерів на поверхні Si(001)

Вище було показано, що в системі мають місце частково заповнені рівні. Під дією зовнішнього електричного поля, наприклад, поля вістря СТМ, можуть змінюватися заселеності частково заповнених рівнів (НОМО і LUMO) та розподіл електронної густини. Отже, доцільним є дослідження впливу зовнішнього електричного поля на розподіл електронної густини аддимерів Ge-Ge, Si-Si та Si-Ge на поверхні Si(001). Для моделювання впливу електричного поля вістря СТМ, кластери $\text{Ge}_2\text{Si}_{32}\text{H}_{32}$ та $\text{Si}_{34}\text{H}_{32}$ розташовано в зовнішнє однорідне електричне поле з напруженістю 2 В/Å . Електричне поле прикладали перпендикулярно до поверхні. Додатне значення напруженості електричного поля ($E = 2 \text{ В/Å}$) означає, що вектор напруженості направлений до поверхні. Це відповідає режиму зайнятих станів в СТМ експерименті. Від'ємне значення напруженості електричного поля ($E = -2 \text{ В/Å}$) відповідає режиму вільних станів в СТМ експерименті. Результати розрахунків змін заселеності молекулярних орбіталей під дією електричного поля наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 2, заселеності антизв'язуючих орбіталей Si-Si та Ge-Ge аддимерів зменшуються під дією позитивного електричного поля $E = 2 \text{ В/Å}$. Це може приводити до підвищення стабільності та зменшення довжини зв'язку в аддимері під дією поля вістря СТМ в режимі зайнятих станів. Заселеності антизв'язуючих орбіталей Si-Si та Ge-Ge аддимерів збільшу-

Таблиця 2. Заселеності вищої заповненої (НОМО) та нижчої незаповненої молекулярних (LUMO) орбіталей в зовнішньому однорідному електричному полі з напруженістю 2 В/Å , -2 В/Å та без прикладеного електричного поля (0 В/Å). S – мультиплетність системи

	Ge-Ge/Si(001)			Si-Si/Si(001)		
	0	-2	2	0	-2	2
$E \text{ (В/Å)}$	0	-2	2	0	-2	2
S	0	1	0	0	0	0
NOONLUMO	0,65	0,94	0,57	0,56	0,64	0,41
NOONHOMO	1,35	1,06	1,43	1,44	1,36	1,59

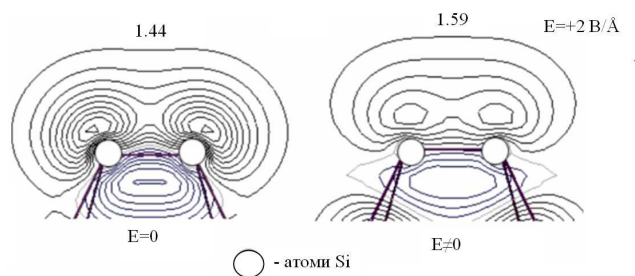


Рис. 5. Зміна заселеності зв'язуючої орбіталі в аддимері Si на поверхні Si(001) під дією поля вістря СТМ (2 В/Å)

ються під дією від'ємного електричного поля $E = -2 \text{ В/Å}$. Це означає, що в СТМ експерименті в режимі вільних станів, негативне поле вістря може зменшувати довжину зв'язку між атомами аддимера. Графічно зміну заселеностей НОМО добре можна проілюструвати на прикладі аддимера Si-Si на поверхні Si(001), рис. 5.

У роботі [17] було встановлено, що прикладене поле вістря може змінювати механізм дифузії аддимера Si-Si вздовж димерного ряду. Так, в позитивному полі спостерігається дифузія аддимера, як цілого, а в негативному полі спостерігається дифузія аддимера з розривом зв'язку у ньому. Цей факт добре узгоджується з наведеними вище результатами (табл. 2).

Із табл. 2 також видно, що при негативному полі вістря змінюється мультиплетність системи аддимера Ge-Ge на поверхні Si(001). Це вказує на те, що при різних полярностях напруг на вістрі СТМ поверхня, що досліджується, може знаходитись в різних станах. Цей факт потрібно враховувати при інтерпретації СТМ зображень.

5. Висновки

Розрахунки з використанням багатоконфігураційного методу (CASSCF(2;2)) показали, що аддимери Si-Si, Si-Ge та Ge-Ge є не нахиленими до поверхні та мають бірадикальний характер. Формування чистих аддимерів Ge-Ge на поверхні Si(001) виявилось більш енергетично вигідним, ніж формування змішаних аддимерів Si-Ge. Довжини зв'язків для Si-Si, Ge-Ge та Si-Ge аддимерів на поверхні Si(001) дорівнюють $2,35 \text{ Å}$, $2,45 \text{ Å}$ та $2,41 \text{ Å}$ відповідно.

Заселеності антизв'язуючих орбіталей (LUMO) аддимерів Si-Si, Ge-Ge, Si-Ge на поверхні Si(001) дорівнюють 0,56, 0,65, 0,66 відповідно. Для чистої поверхні Si(001) величина заселеності антизв'язуючих орбіталей поверхневих димерів дорівнює 0,35. Біра-

дикальний характер аддимерів Ge–Ge та Si–Ge на поверхні Si(001) виявився більший, ніж у аддимерів Si–Si. Поверхня Si(001) з адсорбованими димерами германію більш хімічно активна, ніж чиста поверхня Si(001).

Роботу було виконано за підтримки Міністерства освіти та науки України (грант № М/90-2010). Автори вдячні за можливість використовувати обчислювальний кластер Інформаційно-обчислювального центру Київського Національного університету ім. Тараса Шевченка.

1. Z.-Y. Lu, F. Liu, C.-Z. Wang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5603 (2000).
2. R.M. Tromp, R.J. Hamers, and H.E. Demuth, Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
3. R.A. Wolkow, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992)
4. Y. Kondo, T. Amakusa, M. Iwatsuki *et al.*, Surf. Sci. **453**, 318 (2000).
5. G. Le Lay, A. Criecenti, C. Ottaviani *et al.*, Phys. Rev. Lett. **66**, 153317 (2002).
6. Y. Jung, Y. Shao, M.S. Gordon *et al.*, J. Phys. Chem. **119**, 10917 (2003).
7. Y. Jung, Y. Akinaga, K.D. Jordan *et al.*, Theor. Chem. Acc. **109**, 268 (2003).
8. P. Pulay and T.P. Hamilton, Theor. Chem. Acc. **88**, 4926 (1988).
9. M.S. Gordon, M.W. Schmidt, G.M. Chaban *et al.*, J. Phys. Chem. **110**, 4199 (1999).
10. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz *et al.*, J. Comput. Chem. **14**, 1347(1993).
11. R. Felici, I.K. Robinson, C. Ottaviani *et al.*, Surf. Sci. **55**, 375 (1997).
12. J.R. Shoemaker, L.W. Burggraf, M.S. Gordon *et al.*, J. Phys. Chem. A **103**, 3245 (1999).
13. Y. Wang, M. Shi, and J.W. Rabalais, Phys. Rev. B **48**, 1689 (1993).
14. Т.В. Афанас'єва, О.А. Гринчук, І.П. Коваль та ін., Вісник Київського університету. Серія: фіз.-мат.науки. **2**, 207 (2007).
15. H. Oyanagi, K. Sakamoto, R. Shioda *et al.*, Phys. Rev. Lett. B **52**, 5824 (1995).
16. E. Fontes, J.R. Patel, and F. Cumin, Phys. Rev. Lett. **72**, 1131 (1994).
17. J.M. Carpinelli and B.S. Swartzentruber, Phys. Rev. Lett. **58**, 13423 (1998).

Одержано 03.09.10

СТРУКТУРА ЧИСТЫХ Si–Si, Ge–Ge И СМЕШАННЫХ Si–Ge АДДИМЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ Si(001)

Т.В. Афанасьева, А.А. Гринчук, И.Ф. Коваль, Н.Г. Находкин

Резюме

Начальные стадии адсорбции атомов Ge на поверхность Si(001) исследовались кластерными квантово-механическими и гибридными квантово-химическими–молекулярно-механическими методами из первых принципов (*ab initio*). Для определения геометрической и электронной структуры чистых Si–Si, Ge–Ge и смешанных Si–Ge аддимеров на поверхности Si(001) использовались расчеты с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ). Показано, многоконfigurационными методами CASSCF(2;2)/N21-3** и CASSCF(4;4)/N21-3**, что Si–Si, Ge–Ge и смешанные Si–Ge аддимеры не наклонены относительно поверхности и имеют бирадикальный характер. Длины связей чистых Si–Si, Ge–Ge и смешанных Si–Ge аддимеров составляют 2,35 Å, 2,45 Å и 2,41 Å соответственно. Образование чистых Ge–Ge более энергетически выгодно, чем образование смешанных Si–Ge аддимеров. Натуральные заселенности антисвязывающих орбиталей чистых Si–Si, Ge–Ge и смешанных Si–Ge аддимеров составляют 0,56, 0,65 и 0,66 соответственно. Натуральные заселенности антисвязывающих орбиталей поверхностных димеров Si–Si составляют 0,35. Чистые аддимеры Si–Si, Ge–Ge и смешанные аддимеры Si–Ge имеют больший бирадикальный характер, чем поверхностные димеры. Проанализировано влияние поля острия на натуральные заселенности антисвязывающих орбиталей чистых Si–Si, Ge–Ge и смешанных Si–Ge аддимеров поверхности Ge/Si(001). Мультиплетность чистого аддимера Ge–Ge может изменяться под действием поля острия с синглетной на триплетную.

STRUCTURE OF PURE Si–Si, Ge–Ge, AND MIXED Si–Ge ADDIMERS ON Si(001) SURFACE

T.V. Afanasieva, A.A. Greenchuck, I.P. Koval, M.G. Nakhodkin

Taras Shevchenko National University of Kyiv
(64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01601, Ukraine;
e-mail: greenchuckaa@gmail.com)

Summary

The adsorption of Ge on the Si(001) surface has been studied using *ab initio* quantum chemical (QM) and combined quantum-chemical–molecular-mechanical (QM/MM) cluster calculations. Multiconfigurational self-consistent field calculations that took the configuration interaction into account were performed to examine the geometric and electronic structures of pure Si–Si, Ge–Ge, and mixed Si–Ge addimers on the Si(001) surface. All addimers were found to possess a biradical character, being not tilted with respect to the surface. The bond lengths in Si–Si, Ge–Ge, and Si–Ge addimers were determined to equal 2.35, 2.45, and 2.41 Å, respectively. The formation of pure Ge–Ge addimers on the Si(001) surface was found to be more beneficial energetically than that of mixed Si–Ge addimers. The natural orbital occupation numbers

(NOONs) of antibonding orbitals in Si-Si, Ge-Ge, and mixed Si-Ge addimer structures on the Si(001) surface were calculated to be 0.56, 0.65, and 0.66, respectively. The NOONs of antibonding orbitals for surface dimers was found to be 0.35. The biradical character was more pronounced in the addimer case. The influence

of a voltage applied to an STM tip on the NOONs of antibonding orbitals in pure Si-Si and mixed Si-Ge addimers on the Si(001) surface has been analyzed. Under the action of the tip voltage, the multiplicity of a pure Ge-Ge addimer was observed to change from the singlet to the triplet one.