

УДК 544.18:544.72

О.И. Ткачук, М.И. Терebinская, В.В. Лобанов

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЕРВИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ ГЕРМАНИЯ НА ГРАНИ Si(001): КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: tkachuk_olya@bigmir.net*

*Проведен сравнительный анализ применимости методов квантовой химии различной степени сложности к описанию структуры и свойств чистой грани Si(001), содержащей на поверхности атомы германия. Установлено что наиболее рациональным с точки зрения как воспроизводимости экспериментально установленных результатов и предсказания неизвестных фактов, так и умеренности затрат вычислительного времени и машинных ресурсов является метод теории функционала плотности в кластерном приближении с привлечением обменно-корреляционного функционала B3LYP и базиса 6-31 G**. Показано, что именно в этом приближении квантовохимические расчеты правильно передают длину поверхностных димерных связей $>Si-Si<$, $>Si-Ge<$ и $>Ge-Ge<$ и воспроизводят экспериментально установленный факт их буклирования.*

Ключевые слова: *грань Si(001), атомы германия на поверхности, теория функционала плотности, кластерное приближение*

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние естествознания характеризуется быстрорастущим интересом к структурам нанометрового диапазона, технологии их получения, физическим и химическим свойствам таких систем, что обусловлено перспективами возможного практического использования [1]. Наносистемы, согласно научно обоснованным прогнозам, в скором времени могут составить основу материально-технической базы микроэлектроники нового поколения. Такие структуры получили название квантоворазмерных и к ним относятся квантоворазмерные пленки, нити и точки. Последние образуются в результате пространственного ограничения трехмерных систем по трем направлениям и имеют характеристические размеры ~ 10 нм. Их еще называют 0 D структурами. Среди 0 D систем особое место занимают гетероструктуры, образующиеся при осаждении на грани Si(001) атомарного германия методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Именно эта грань в силу своей наибольшей структурной однородности по сравнению с другими реконструированными

гранями кристаллического кремния наиболее часто используется при эпитаксиальном выращивании гетероструктур типа Ge/Si [2]. Поэтому перед тем, как приступить к описанию результатов квантовохимических исследований свойств гетероструктур Ge/Si, следует рассмотреть данные, полученные различными расчетными методами относительно чистой поверхности Si(001), и, где это возможно, сопоставить их с экспериментальными результатами.

Следует отметить, что интерпретация опытных данных не всегда дает однозначные результаты и при их анализе полезно заранее иметь определенные теоретически обоснованные идеи об ожидаемом результате. Подспорьем в этом являются расчетные методы квантовой химии, результаты которых дают возможность правильного истолкования и обобщения экспериментальных данных.

Вопрос о применимости определенного квантовохимического метода для верного воспроизведения имеющихся экспериментальных данных не может быть решен однозначно в общем случае. Как правило, требуется

проведение многочисленных расчетов с использованием разных расчетных методов с привлечением как кластерного приближения, так и подходов, основанных на теории твердого тела. И только тщательный их анализ и систематическое сопоставление с результатами соответствующих экспериментов позволяет получить правильный ответ.

Поэтому, наряду с рассмотрением свойств гетероструктур типа Ge/Si, пристальное внимание в обзоре уделено выяснению возможностей применимости конкретных вычислительных схем для предсказания строения и свойств образований на грани Si(111).

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ДИМЕРОВ НА ГРАНИ Si(001)

Поверхность Si(001) (рис. 1), в отличие от поверхности Si(111), не получается при скалывании кристалла вдоль плоскости (111), поэтому для ее приготовления используются циклы обработки ионами Ag^+ с последующим отжигом при $T = 1173$ К в сверхвысоком вакууме [3]. Данные дифракции медленных электронов указывают на то, что грань Si(001)(1×1) реконструируется с появлением на ней участков типов (2×1) [4] (рис. 2) и (4×2) [5] (рис. 3). Результаты дифракции атомов He свидетельствуют о наличии на реконструированной грани Si(001) также областей типа (2×2) [3] (рис. 4).

На свежесформированной идеальной поверхности Si(001)(1×1) на каждом поверхностном атоме кремния имеются по две ненасыщенные (висячие, оборванные) орбитали, которые вместе с орбиталями двух примыкающих к этому атому связей Si–Si имеют sp^3 -тип гибридизации. Взаимодействие двух орбиталей висячих связей по одной от каждого из

соседних поверхностных атомов кремния приводит к их дегибридации с последующим образованием химической связи между этими атомами и формированием реконструированных структур типа Si(001)(2×1) и Si(001)(2×2) с поверхностными димерами $>Si-Si<$. Движущей силой процесса такой реконструкции является стремление системы к уменьшению числа висячих связей на каждом из поверхностных атомов с двух до одного, следствием чего есть понижение ее энергии. Относительно взаимной ориентации образованных димеров существуют две альтернативные точки зрения. Согласно первой из них связи Si–Si поверхностных димеров $>Si-Si<$ параллельны друг другу и плоскости грани Si(001) (симметричная структура), а вторая предполагает, что связи Si–Si наклонены под некоторым углом ω (угол буклирования) к грани Si(001) [6]. Если эти наклоненные связи Si–Si параллельны, то говорят о релаксированной структуре типа Si(001)(2×1) (рис. 2). При этом подразумевается, что в каждом из рядов образованных поверхностных димеров ориентация связей Si–Si по отношению к грани Si(001)(2×1) одинакова. Если углы наклона связей Si–Si одного димерного ряда последовательно равны ω , $180^\circ - \omega$, ω , $180^\circ - \omega$, и т.д. и такое чередование имеет место для всех рядов димеров, т.е. димеры в соседних рядах имеют одинаковую фазу, то образуются реконструированные поверхности Si(001)(p-2×2) и Si(001)(c-2×2). Для первого типа реконструкции атомы Si второго слоя остаются в положениях, характерных для объемной фазы, а для второго – происходит их смещение из этих положений. Для наиболее глубокого типа реконструкции Si(001)(c-4×2) углы наклона димеров в соседних рядах равны ω и $180^\circ - \omega$.

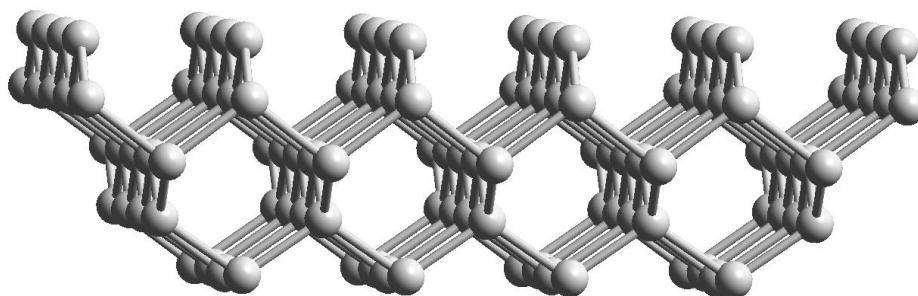


Рис. 1. Строение идеальной нерелаксированной грани Si(001)

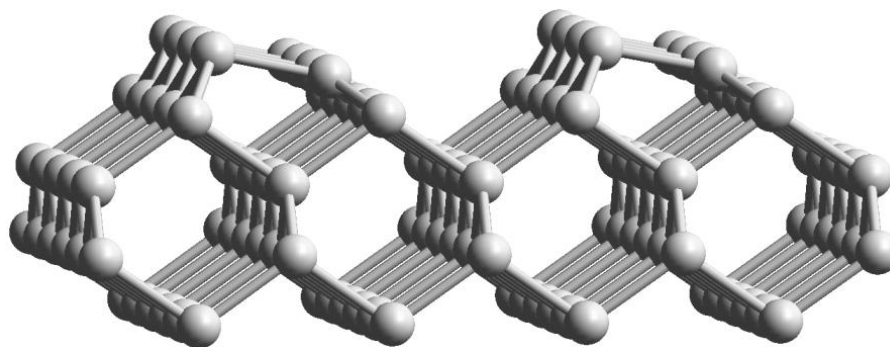


Рис. 2. Строение реконструированной грани Si(001)(2×1) [4]

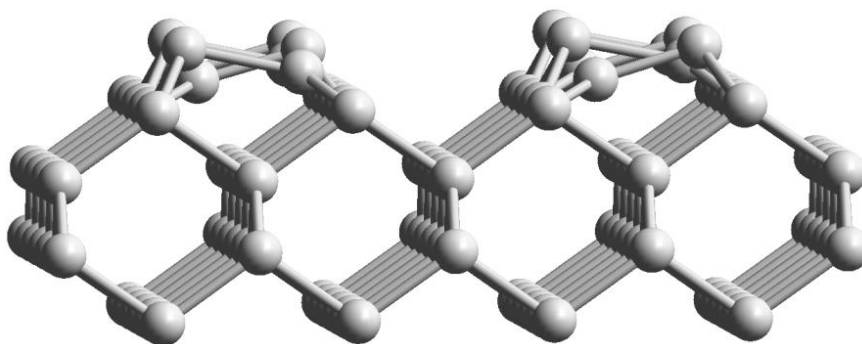


Рис. 3. Строение реконструированной грани Si(001)(4×2) [5]

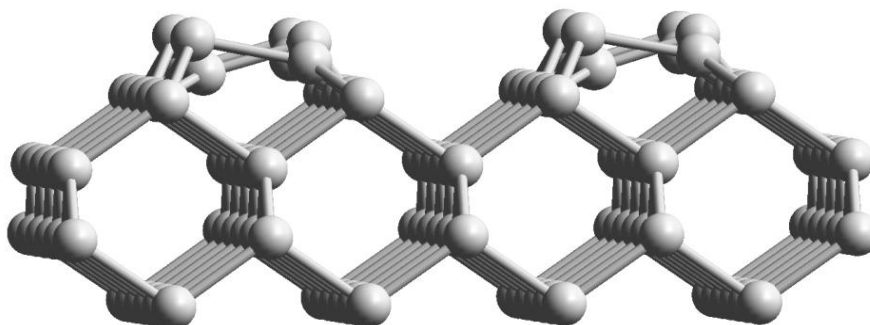


Рис. 4. Строение реконструированной грани Si(001)(2×2) [3]

В работе [7] на основе обобщения большого массива результатов экспериментальных исследований сделан вывод о том, что тип реконструкции грани Si(001) зависит от таких условий приготовления поверхности как температура отжига и скорость ее последующего охлаждения.

В работе [8] выясняется применимость конкретных методов квантовой химии, в разной степени учитывающих роль электронной корреляции для правильного воспроизведения структуры реконструированной поверхности Si(001) в рамках кластерного подхода. Следует, прежде всего, кратко остановиться на имеющихся представлениях об

энергии электронной корреляции. Под энергией электронной корреляции понимают разность между «точной» энергией системы, которую можно вычислить в нерелятивистском приближении, и энергией, получаемой в приближении Хартри–Фока (HF) при последовательном увеличении базисного набора до бесконечности. Нединамическая (или внутренняя) электронная корреляция относится к электронной корреляции, которую можно учесть увеличением гибкости волновой функции в тех случаях, когда в системе существует вырождение или почти вырождение, т.е. разность энергии высшей занятой молекулярной орбитали (HOMO) и

низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO) достаточно мала, что способствует смешиванию электронных конфигураций. Наиболее приемлемым методом учета энергии нединамической электронной корреляции является метод многоконfigurационного самосогласованного поля (MCSCF) [9]. Оставшаяся часть энергии электронной корреляции называется динамической. Многочастичная теория возмущения (MP) [10] и конфигурационное взаимодействие (CI) [11] – наиболее общие методы учета динамической корреляции. Теория функционала плотности (DFT) [12, 13] также учитывает некоторую часть энергии динамической корреляции, так как многие современные функционалы [14, 15], наряду с обменной составляющей, включают и корреляционную составляющую, однако количественные оценки в данном случае практически невозможны, особенно для функционалов, содержащих подгоночные параметры. Наиболее часто для расчета динамических и нединамических вкладов в энергию корреляции используют многоэлектронную теорию возмущений (MRMP).

В [16] был впервые показан бирадикальный характер поверхностных димеров $>Si-Si<$, что нашло свое отражение в ненулевой заселенности LUMO. Такое состояние системы нельзя воспроизвести в рамках однодетерминантной волновой функции. Поэтому, как утверждают авторы [16], для описания поверхности Si(001) в рамках кластерного подхода следует применять методы, предусматривающие использование многодетерминантной волновой функции. Они также предложили простой тест для определения необходимости привлечения в расчетах многодетерминантной волновой функции. Если энергия LUMO рассматриваемой системы, рассчитанная в рамках ограниченного метода Хартри–Фока (RHF), т.е. в однодетерминантном приближении, отрицательная, то необходим учет нединамической части энергии электронной корреляции в рамках многодетерминантной волновой функции. Приемлемость такого критерия была продемонстрирована в расчетах структурных и энергетических параметров реконструированной поверхности Si(001) с использованием кластеров различных размеров. Так, в работах [16–19] методами MCSCF было показано, что поверхностные димеры грани Si(001) симметричные (небуклированные), в то время

как методы, использующие однодетерминантные волновые функции (HF и DFT) [20–24], обычно приводят к буклированным структурам.

В [20] было показано, что динамическая корреляция играет важную роль при определении структуры малых кластеров, представляющих поверхность, и учет ее может привести к изменению даже относительных устойчивостей симметричной и буклированной конфигураций в пользу последней. Авторы [20] вычислили равновесное строение кластера Si_9H_{12} , воспроизводящего один поверхностный димер на грани Si(001), как методом DFT, так и методом MCSCF в полном активном пространстве (CAS) [10] четырех электронов на четырех орбиталях, CASSCF (4,4). Было установлено, что метод DFT дает буклированную структуру, а более сложный – CASSCF (4,4) – приводит к симметричному строению кластера (точечная группа симметрии C_{2v}). Расчеты методом MRMP с использованием равновесных конфигураций, полученных в рамках DFT и CASSCF (4,4), предсказывают, что буклированная структура на 0.9 ккал/моль устойчивей симметричной. Следует отметить, что вывод авторов [20] не вполне безупречен, так как ими были использованы данные о строении кластера Si_9H_{12} , полученные разными методами, и к тому же методом MRMP не было определено его равновесное строение. Последнее обстоятельство связано с невозможностью аналитического вычисления производных энергии по координатам ядер в методе MRMP, а привлечение численного дифференцирования для систем, представляющих практический интерес, требует больших затрат вычислительных ресурсов. Поэтому вопрос о роли нединамической корреляции в определении строения кластеров остается открытым. Однако, несмотря на малые размеры кластера Si_9H_{12} , можно сделать предварительные выводы о пригодности метода DFT для правильного предсказания структуры поверхностных димеров грани Si(001).

В работах [21–23], выполненных методом DFT, было показано, что учет взаимодействия между димерами в одном ряду также приводит к буклированной структуре. Энергия стабилизации для кластера, содержащего два димера, составила 1.5–3 ккал/моль, а для трехмерного

кластера – 3.5–4.5 ккал/моль в перерасчете на один димер. В противоположность этому результату многореференсная волновая функция метода конфигурационного взаимодействия предсказывает устойчивость именно симметричной структуры, что наводит на мысль о возможной переоценке методом DFT энергии димер-димерных взаимодействий.

В упомянутой выше работе [8] с привлечением расчетных методов разной степени сложности систематически исследовано строение поверхности Si(001) с использованием представляющих ее кластеров возрастающих размеров (вплоть до пяти димеров в ряду) с целью выяснения влияния димер-димерных взаимодействий на вероятность буклирования поверхностных димеров >Si–Si<. Рассмотрены кластеры Si₁₅H₁₆ (два димера), Si₂₀H₂₁ (три димера) и Si₃₃H₂₈ (пять димеров). Учитывая возможный радикальный характер оборванных связей поверхностных димеров, были задействованы методы CASSCF (4,4), CASSCF (6,6) и CASSCF (10,10). При исследовании строения кластера Si₁₅H₁₆ использовался базисный набор 6-31 G* [25], а расчеты кластеров Si₂₀H₂₁ и Si₃₃H₂₈ проводились в приближении эффективного потенциала остова HW(d) [26]. Все активные орбитали отвечали связывающим и антисвязывающим молекулярным орбиталям поверхностных оборванных связей димеров >Si–Si<. Оказалось, что для всех кластеров минимуму энергии

отвечают симметричные конфигурации поверхностных димеров, т. е. связь в димере параллельна грани Si(001). Это может свидетельствовать о несущественной роли димер-димерных взаимодействий при переходе от буклированной структуры поверхностных димеров к небуклированной и наоборот. Сравнение длин связей поверхностных димеров для различных кластеров показало, что они слабо зависят от размера кластера при правильном выборе волновой функции (см. табл. 1). Для оценки вклада динамической части энергии корреляции были проведены расчеты методом MRMP с вычислением поправок второго порядка (MRMP2) при использовании равновесных структур, полученных в различных вариантах приближения CASSCF. Они показали, что переход к методам теории возмущений не приводит к буклированию.

На основании вышеизложенного авторы работы [8] заключили, что, несмотря на достаточно высокую сложность и гибкость многореференсных волновых функций конфигурационного взаимодействия в активном пространстве, все они дают симметричную структуру поверхностных димеров, что не согласуется с экспериментальными данными. В то же время результаты, полученные в приближении DFT, отвечают экспериментально установленному факту буклирования поверхностных димеров.

Таблица 1. Длины связей поверхностных димеров реконструированной поверхности Si(001)

Брутто-формула кластера	Количество поверхностных димеров	Метод	Базисный набор	Длина Si–Si связи в поверхностном димере, Å	Литература
Si ₁₅ H ₁₆	2	CASSCF (4,4)	6-31G*	2.28; 2.28	[8]
Si ₂₀ H ₂₁	3	CASSCF (6,6)	HW (d)	2.24; 2.25; 2.24	[8]
Si ₃₃ H ₂₈	5	CASSCF(10,10)	HW (d)	2.24; 2.24; 2.24	[8]
эксперимент		время-пролетная масс-спектрокопия рассеяния и отдачи (TOF SARS)		2.26±0.1	[27]

До некоторой степени неожиданные выводы работы [8] были перепроверены в [28] с привлечением спин-неограниченного варианта метода DFT [11], поводом к чему стали также данные работы [29]. Согласно результатам этой работы, расчеты, выполненные спин-неограниченным вариантом метода DFT в приближении пластины [30] с наложением периодических условий, также приводят к симметричной структуре поверхностных димеров. Вопрос о возможном влиянии спинового состояния кластера на буклированность конфигурации поверхностных димеров в рамках однодетерминантного подхода обсуждался также в работе [31].

Авторы [28], рассматривая кластеры, описанные в [8], пришли к следующим выводам.

1) Результаты применения спин-неограниченного варианта метода DFT с функционалом B3LYP [14] при рассмотрении кластерных моделей поверхности Si(001) предсказывают, что метастабильная симметричная структура поверхностных димеров отвечает локальному минимуму, в то время как глобальному минимуму соответствует буклированная структура. Это противоречит данным спин-ограниченного варианта метода DFT, согласно которым симметричная структура является седловой точкой, связывающей минимумы двух буклированных конфигураций.

2) Оценки относительных энергий этих структур методами мультиреференсной теории возмущений MRMP2 и DFT дали противоречивые результаты. Метод DFT предсказывает, что буклированная структура будет на 1.54 ккал/моль (в перерасчете на один димер) устойчивей в рамках кластера, содержащего 4 поверхностных димера. Расчеты, выполненные методом MRMP2, наоборот, указывают на большую стабильность буклированной структуры (4.1 ккал/моль в перерасчете на один димер для кластера, содержащего три поверхностных димера).

3) Предварительные результаты относительно величины барьера перехода от симметричных к буклированным димерам позволяют судить о крайне низкой кривизне поверхности потенциальной энергии в районе минимума, что приводит к практически безбарьерным переходам между этими структурами, по крайней мере в рамках метода DFT. Такое быстрое термическое превращение

симметричных димеров в буклированные и наоборот крайне затрудняет экспериментальную проверку, предусматривающую достаточно большое время существования крайних конфигураций.

Однако авторы [28] сочли за необходимое отметить, что результаты расчетов методом DFT следует подтвердить данными более точных подходов (например, MRMP2) с кластерными моделями больших размеров и с привлечением расширенных базисных наборов.

Работа [32] посвящена неэмпирическим расчетам структурных параметров поверхностных димеров >Ge-Ge< , >Si-Si< и >Si-Ge< на реконструированных поверхностях Si(001)(1×2), Si(001)(2×2), Ge(001)(1×2) и Ge(001)(2×2). Был задействован метод DFT с использованием приближения локальной плотности (LGA) [12] для обменно-корреляционного функционала с параметризацией [33]. Электроны остова описывались с использованием псевдопотенциала в рамках подхода, предложенного в [34]. Расчеты проводились с наложением периодических условий в приближении пластины, длина которой была равна длине 12-ти слоев субстрата. На одной стороне пластины располагались поверхностные димеры, а висячие связи поверхностных атомов противоположной стороны пластины пассивировались атомами водорода. Пластина содержала 7 слоев атомов, структура двух нижних слоев предполагалась неизменной. В табл. 2 приведены полученные в [32] значения структурных параметров упомянутых выше реконструированных поверхностей, а соответствующие обозначения показаны на рис. 5.

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что оба подхода – с использованием кластерной модели и с наложением периодических условий – дают почти тождественные результаты в отношении длины связи поверхностного димера, которая практически совпадает с экспериментальными данными [27]. Также следует обратить внимание на незначительные изменения структурных параметров трех верхних поверхностных слоев при переходе от реконструкции (1×2) к (2×2) грани Si(001). Это противоречит результатам работы [35], согласно которым упомянутый переход сопровождается значительным удлинением связи в поверхностном димере >Si-Si< .

Подытоживая рассмотрение результатов теоретических расчетов структуры

поверхностных димеров >Si-Si< на реконструированной грани Si(001), отметим, что однодетерминантные методы приводят к их буклированию. Это относится к результатам,

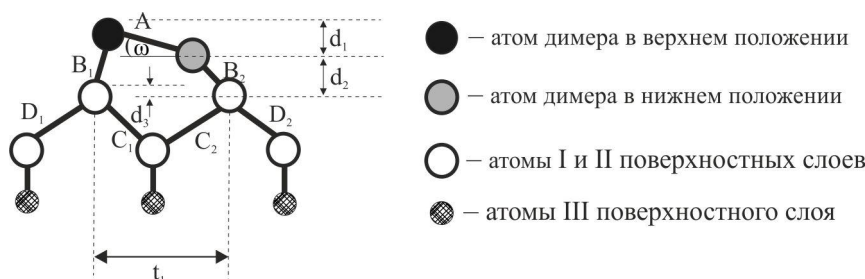


Рис. 5. Вид сбоку единичных ячеек релаксированных структур Si(001)(1×2) и Si(001)(2×4) [32]

Таблица 2. Строение кластеров, воспроизводящих поверхностные структуры на чистой грани Si(001), и грани, содержащей атомы германия* (длины связей и межатомные расстояния в Å, угол наклона в градусах) [32]

Тип структуры	A	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	d ₁	d ₂	D ₃	t ₁	Ω
Si(001) (1×2)	2.25	2.36	2.31	2.33	2.42	2.37	2.37	0.62	0.76	0.06	3.61	16.0
Si(001) (2×2)	2.26	2.34	2.31	2.37	2.37	2.35	2.35	0.58	0.76	0.00	3.65	15.0
Si(001) (1×2)-SiGe(up)	2.33	2.44	2.33	2.33	2.43	2.38	2.38	0.81	0.75	0.08	3.61	20.4
Si(001) (2×2)-SiGe(up)	2.40	2.43	2.29	2.38	2.38	2.37	2.37	0.83	0.68	0.00	3.65	20.2
Si(001) (1×2)-Ge	2.38	2.43	2.35	2.34	2.41	2.37	2.37	0.74	0.82	0.10	3.64	18.2
Si(001) (2×2)-Ge	2.44	2.42	2.34	2.37	2.37	2.35	2.35	0.83	0.72	0.00	3.68	19.9

*Обозначение структурных параметров приведено на рис. 5

Применение методов, предусматривающих многоконфигурационность волновой функции, дает параллельность димерной связи плоскости Si(001) [8, 28, 36, 37]. По-разному эти методы воспроизводят зависимость энергии системы от угла буклирования ω . Так, согласно методам DFT, RHF и MP2 с использованием равновесной геометрии, вычисленной в приближении RHF, граничным значениям угла буклирования ω и $180-\omega$ отвечают минимумы энергии [38] (рис. 6). Согласно [28], вычисления в рамках MCSCF, которые привели к параллельности поверхностных димеров грани Si(001), указывают, что угол $\omega = 0$ отвечал минимуму энергии. И, наконец, применение однодетерминантного подхода, в рамках которого для системы с четным числом электронов появляется возможность ввести разные орбитали для α - и β - подсистем (аналог неограниченного метода HF (UHF) [39]), привело к получению локального минимума, отвечающего $\omega = 0$, в то время как углам буклирования ω и $180-\omega$ соответствуют глобальные минимумы [28]. Причина таких противоречий, очевидно, заключаются в том,

полученным как методом HF [8], так и DFT [32, 36], последний из которых, как отмечалось выше, учитывает часть энергии электронной корреляции.

что разные методы неодинаково учитывают энергию корреляции, причем к настоящему времени нет общей теории четко объясняющей степень ее учета при различных подходах к построению волновых функций.

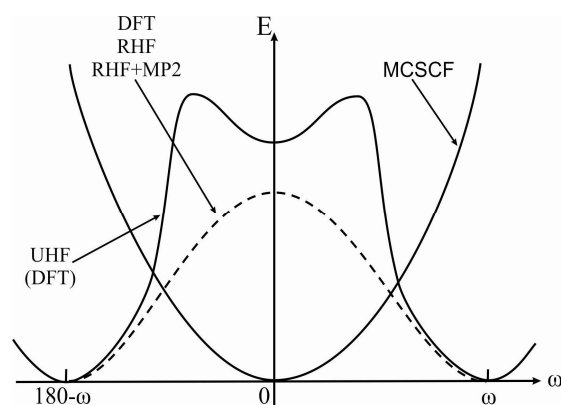


Рис. 6. Схематическая зависимость энергии модельной системы, содержащей поверхностный димер >Si-Si<, от угла буклирования ω

Экспериментальные данные относительно буклированности или небуклированности поверхностных димеров на грани Si(001) также весьма противоречивы и зависят от условий ее

обработки. Так, результаты метода сканирующей туннельной микроскопии [40] при $T = 300$ К свидетельствуют о симметричности поверхностных димеров. Однако такой вывод скорее зависит от подхода к интерпретации этих данных и предполагает быстрый переход буклированных (несимметричных) димеров от угла буклирования ω к углу $180-\omega$. Весомым доводом в пользу такого вывода служит то, что при понижении температуры до 110–120 К изображение, полученное сканирующим туннельным микроскопом, свидетельствует о присутствии лишь буклированных димеров, что авторы [41, 42] объясняют снижением скорости движения атомов Si, входящих в состав димеров. Дальнейшее снижение температуры ниже 40 К приводит к стабилизации симметричных состояний, что с одной стороны подтверждает вывод работ [41, 42], а с другой – предполагает иное объяснение такой стабилизации, а именно локальное взаимодействие между атомами димеров и острием сканирующего туннельного микроскопа [43].

СМЕШАННЫЕ ДИМЕРЫ $\langle \text{Si-Ge} \rangle$ НА РЕЛАКСИРОВАННЫХ ГРАНЯХ Si(001)

Данные, полученные из анализа результатов дифракции электронов высокого разрешения, четко указывают, что после того, как осаждаемый при температуре 400 °С в камере установки молекулярно-лучевой эпитаксии толщина слоя Ge на грани Si(001)(2×1) превышает толщину шести монослоев, дальнейший его рост происходит не эпитаксиально, а с образованием островков согласно механизма Странского–Крастанова [44]. Однако после монослойного осаждения германия при комнатной температуре и последующего отжига при температуре 350–600 °С данные дифракции электронов низкой энергии свидетельствуют о присутствии в поверхностном слое Ge/Si(001) димерных образований, расположенных перпендикулярно направлению димеров на чистой поверхности Si(001). Согласно результатам по дифракции Оже-электронов и рентгеновских лучей, после отжига образцов, содержащих межфазную поверхность Ge/Si(001), атомы германия могут проникать на глубину до 5 слоев в объемную фазу субстрата [45]. Эти данные, а также выводы работы [46] позволяют утверждать, что получить резкую границу между островками германия и субстратом Si(001) невозможно, так

как температура их выращивания, как правило, составляет 350–600 °С. С другой стороны, в работе [47] на основании квантовомеханических расчетов утверждается, что при покрытиях германием грани Si(001) порядка полуслоя взаимная диффузия атомов Ge и Si не играет существенной роли.

Теоретическое доказательство возможности роста смешанных димеров германия на поверхности межфазной поверхности Ge/Si(001)(2×1) получено в работе [38]. Ее цель заключалась в теоретическом выяснении роли взаимной диффузии атомов на межфазной границе Ge/Si(001) при образовании монослойного покрытия германием грани Si(001). Рассмотрены чистые грани Si(001) и Ge(001), а также ряд конфигураций, образуемых при осаждении германия на грань Si(001) подложки. Использовался метод пластины [30], в котором поверхность представлялась пластиной, содержащей восемь атомных слоев, с шириной вакуумной области эквивалентной восьми атомным слоям кремния. Со стороны противоположной поверхности висячие связи насыщались атомами водорода. Для чистых поверхностей Si(001)(2×1) и Ge(001)(2×1) в расчетах были получены постоянные решетки 5.42 и 5.53 Å соответственно. Расчеты проводились в базисе плоских волн с использованием псевдопотенциала [34]. Энергия корреляции оценивалась в приближении LGA [12] в рамках подхода, предложенного в [48].

Распределения полной электронной плотности (ρ) во всей пластине продемонстрировали ковалентный характер связи в поверхностном $\langle \text{Si-Si} \rangle$ димере, а распределение ρ НОМО однозначно указывает на ее значительный перенос от атома Si, расположенного в нижней части димера (*down*-атом), к верхнему атому Si димера (*up*-атом). ЛУМО, наоборот, почти полностью локализована на *down*-атоме Si.

На рис. 7 показан вид сбоку четырех конфигураций с наиболее низкой энергией, которые образуются из грани Si(001) при ее монослойном покрытии германием, когда возможно внедрение одного атома Ge в первый поверхностный слой вместо атома Si (рис. 7 б–д). На нем же изображены конфигурация с чистым $\langle \text{Ge-Ge} \rangle$ димером (рис. 7 а) и конфигурация, образующаяся при полумонослойном осаждении Ge на Si(001). Как видно из рис. 7, энергия конфигурации с чистым $\langle \text{Ge-Ge} \rangle$

димером наиболее низкая из рассмотренных пяти конфигураций (рис. 7 а), что может служить доводом в пользу недоминирующего вклада процесса взаимной диффузии атомов Ge и Si при формировании поверхностного слоя в ходе осаждения атомов германия на грани Si(001)(2×1). Четыре исследованные конфигурации с одним атомом Ge, внедренным в поверхностный слой подложки, метастабильные, но две, наиболее устойчивые из них, отвечают – одна внедрению атома Ge в подложку с образованием связи с *up*-атомом германия (рис. 7 б), а во второй конфигурации (рис. 7 в) связь образуется между внедренным атомом германия и *down*-атомом кремния поверхностного димера. Независимо от места внедрения атома Ge в первый слой атомов подложки Si(001), более устойчивыми будут конфигурации с *up*-расположением атома Ge в поверхностном димере >Ge–Si<. Это согла-

суется с результатами работы [47], в которой показано, что при полумонослойном покрытии поверхности Si(001)(2×1) германием также наиболее вероятно образование смешанных димеров с *up*-атомом Ge (рис. 7 е). Для двух оставшихся (рис. 7 з, д) устойчивых конфигураций характерно расположение атома Si в *up*-положении смешанного димера >Ge–Si<. В действительности, как уже указывалось выше, поверхность Si(001) может претерпевать реконструкцию типа (2×2), при которой напряжение в первом поверхностном слое заметно ниже, чем при реконструкции типа (1×2) [49]. Учет перехода к другому типу реконструкции поверхности может слегка изменить относительные энергии рассмотренных конфигураций и уменьшить влияние диффузионных процессов на формирование межфазной поверхности Ge/Si(001).

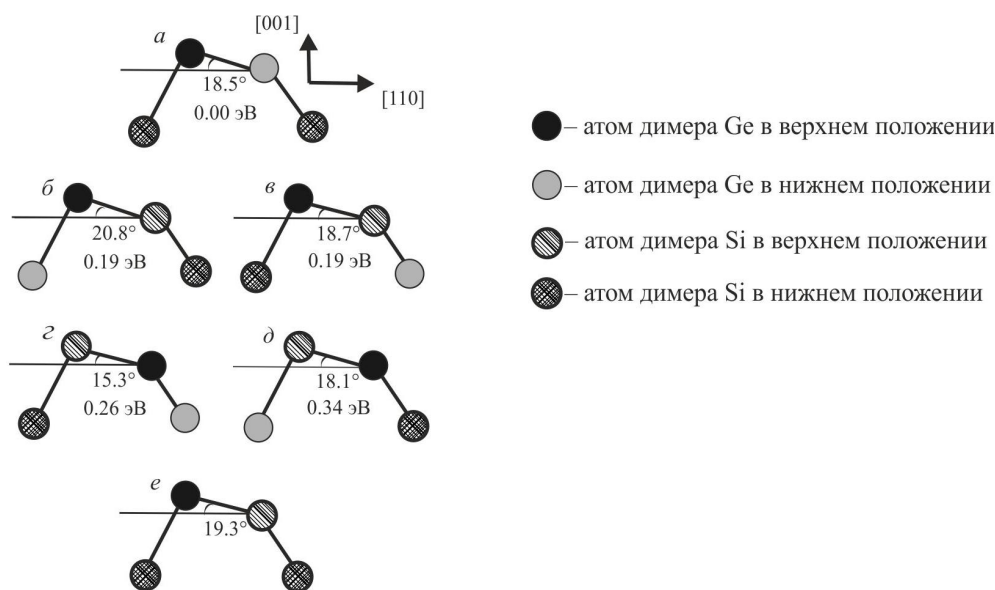


Рис. 7. Схематические изображения пяти различных конфигураций, образуемых при монослойном покрытии германием грани Si(001). Приведены также полные энергии конфигураций (б–д) относительно конфигурации с чистым димером >Ge–Ge< (а). Конфигурация (е) отвечает структуре с наиболее низкой энергией, формируемой при полумонослойном покрытии Ge на грани Si(001) [38]

Асимметричный поверхностный димер >Ge–Si< ($\omega = 20.8^\circ$) по форме подобен как димеру >Si–Si< на чистой поверхности Si(001) (2×1) ($\omega = 16.1^\circ$), так и димеру >Ge–Ge< на чистой поверхности Ge(001) (2×1) ($\omega = 18.7^\circ$). Это позволяет предположить, что свойства и структура поверхностных димеров определяются их природой и практически не зависят от вида подложки.

Экспериментальные данные относительно длины связи >Ge–Ge< несколько разноречивы. Так, в [50] с использованием метода стоячих волн рентгеновских лучей показано, что $d_{\text{Ge-Ge}}^{\text{dim}} = 2.60 \text{ \AA}$. Более тщательный анализ опытных данных дал для этой величины значение $2.55 \pm 0.04 \text{ \AA}$, а для угла buckling $\omega = 12.4^\circ$ [51]. Исследование тонкой структуры профиля поглощения поверхностью

рентгеновского излучения в [52] для $d_{\text{Ge-Ge}}^{\text{dim}}$ привело к величине $2.51 \pm 0.01 \text{ \AA}$.

Величины $d_{\text{Ge-Ge}}^{\text{dim}}$, полученные в работах [51] и [52], не слишком отличаются, если учесть, что интерпретация экспериментальных результатов в первой из них приводилась в рамках предположения об асимметричных димерах, а в работе [52] – симметричных.

Асимметрию смешанных димеров авторы [38] объясняют, исходя из электроотрицательностей атомов Si и Ge. Так как согласно Полингу электроотрицательности атомов Si и Ge составляют 1.90 и 2.01 соответственно, то следует полагать, что при образовании связи между ними электронная плотность будет смещена к атому германию, что приводит к его выталкиванию в *up*-положение. Относительно незначительная разница электроотрицательностей атомов Si и Ge позволяет объяснить небольшие разности энергий конфигураций, приведенных на рис. 7.

Несмотря на то, что в работе [38] расчеты выполнены для нулевой температуры и при бесконечно большом удалении рассмотренных структур друг от друга, полученные полные энергии были использованы для грубой оценки относительной вероятности их образования, что может служить мерой взаимной диффузии атомов Si и Ge при повышенных температурах. Предположив, что при комнатной температуре диффузия атомов Ge в первый слой равна нулю и воспользовавшись распределением Больцмана для вероятности реализации *i*-й конфигурации при температуре *T*

$$p_i = \exp(-E_i / k_B T) / \sum_j \exp(-E_j / k_B T), \text{ авторы}$$

[38] пришли к выводу, что при $T = 1000 \text{ K}$ приблизительно 11 % атомов германия принакают в первый слой кремниевой подложки. При такой грубой оценке не учитывается возможность диффузии в более глубокие слои, что делает полученное значение весьма приближенным.

Расчеты, выполненные в [38] для полумонослойного покрытия германием поверхности Si(001)(2×1), показали, что кроме основной конфигурации, отвечающей *up*-положению атома Ge в составе смешанного димера (рис. 7 *e*), реализуется конфигурация с *down*-положением этого атома, энергия которой на 0.13 эВ выше энергии основной. Энергия

конфигурации с атомом германия в первом поверхностном слое субстрата уже на 0.23 эВ выше энергии основной конфигурации. Использование аналогичной процедуры по определению вероятности проникновения атомов германия в первый слой подложки дало для этой величины значение, равное 12 %. На основании этого можно сделать вывод, что переход от полумономолекулярного к мономолекулярному покрытию не изменяет доли атомов Ge, диффундирующих в первый слой поверхности Si(001)(2×1).

Структура и свойства смешанных >Ge-Si< димеров на грани Si(001) теоретически рассмотрена в [53]. Авторы использовали метод DFT [11]. Обменно-корреляционный функционал задавался в виде LGA с использованием поправок [48] с параметризацией [33].

Расчеты проводились с наложением периодических условий в приближении пластины для подложки, которая содержала восемь слоев атомов Si и с одной стороны покрыта атомами германия. Вакуумная область приблизительно соответствовала пяти кремниевым монослоям. Оптимизировалось пространственное строение четырех верхних слоев подложки вместе с германиевым покрытием. Равновесная постоянная решетка кремниевой подложки составляет 5.40 \AA и незначительно отличается от экспериментального значения этой величины (5.43 \AA) для объемной фазы кремния.

Равновесное пространственное строение чистой поверхности Si(001)(2×1) рассматривалось с использованием 2×2 единичной ячейки. Были получены следующие значения длин связей: симметричного, т. е. параллельного грани Si(001) Si-Si димера, $d_{\text{Si-Si}}^{\text{dim}} = 2.27 \text{ \AA}$; между атомом Si димера и атомом Si подложки $d_{\text{Si-Si}}^{\text{sub}} = 2.30 \text{ \AA}$. Они хорошо согласуются с данными работы [54] ($d_{\text{Si-Si}}^{\text{dim}} = 2.23$, $d_{\text{Si-Si}}^{\text{sub}} = 2.30 \text{ \AA}$), полученными также с использованием LGA.

Учет буклирования чистой Si(001)(2×1) поверхности дал: $d_{\text{Si-Si}}^{\text{dim}} = 2.27 \text{ \AA}$; $d_{\text{Si-Si}}^{\text{sub}} = 2.30$ и 2.35 \AA для *down*- и *up*- атома Si димера соответственно. Угол буклирования ω составил 15.7° . Понижение энергии (ΔE) кластера при переходе от симметричных димеров к буклированным составило 0.13 эВ/димер. В работе [54] для этих величин было получено:

$d_{\text{Si-Si}}^{\text{dim}} = 2.27$, $d_{\text{Si-Si}}^{\text{sub}} = 2.29$ и 2.34 Å, $\omega = 18.3^\circ$, $\Delta E = 0.12 \pm 0.01$ эВ/димер.

Выполненные расчеты пространственного распределения ρ , как и данные [38], свидетельствуют о ковалентном характере связей как в симметричных и буклированных поверхностных димерах, а также и в образованных с атомами кремниевой подложки. Это подтверждается и экспериментальными данными по фотоэмиссии электронов с поверхности Si(001)(2×1) [55].

Пространственное строение и электронная структура смешанных димеров >Ge-Si< для ряда различных конфигураций поверхностного слоя рассмотрены в [53]. Так, для конфигурации, в которой смешанные димеры параллельны грани Si(001) (рис. 8), длина связи Ge-Si димера $d_{\text{Si-Ge}}^{\text{dim}} = 2.34$ Å, а длины связей между атомами Si или Ge димера с атомами кремния подложки составили $d_{\text{Si-Si}}^{\text{sub}} = 2.28$ и $d_{\text{Si-Ge}}^{\text{sub}} = 2.34$ Å.

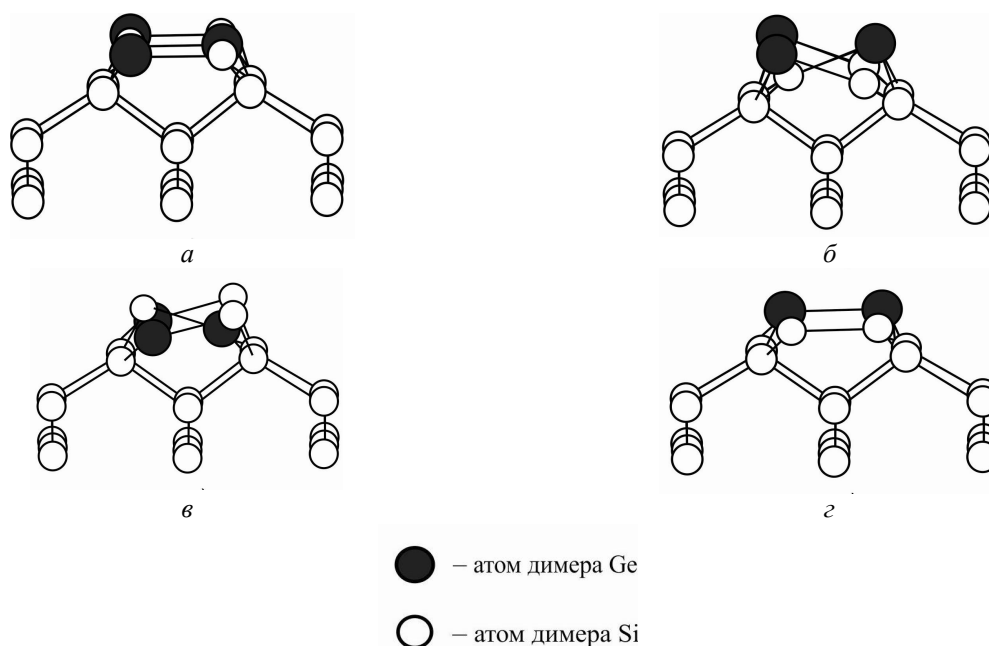


Рис. 8. Вид сбоку участка релаксированной грани Si(001)(2×2), покрытой смешанными и симметричными буклированными димерами >Si-Ge<

Как и для чистой поверхности Si(001)(2×1), учет буклирования смешанных димеров >Ge-Si< (рис. 9) приводит к понижению полной энергии кластера на 0.28 эВ/димер и к заметному увеличению всех длин связей в поверхностном слое. Так, $d_{\text{Si-Ge}}^{\text{dim}} = 2.41$, $d_{\text{Si-Si}} = 2.30$ и $d_{\text{Si-Ge}} = 2.44$ Å, а $\omega = 20.5^\circ$. Конфигурация связей вокруг атомов поверхностных димеров такова, что можно говорить о дегибридации орбиталей *down*-атомов Si от sp^3 до sp^2 , в то время как для *up*-атомов Ge степень sp^3 -гибридизации увеличивается. Следует обратить внимание на гораздо большую энергию стабилизации при буклировании смешанных поверхностных димеров >Ge-Si< по сравнению с димерами >Si-Si<

чистой поверхности Si(001)(2×1). Это можно объяснить, приняв во внимание: более высокую электроотрицательность атома германия по сравнению с электроотрицательностью атома кремния и то, что ковалентный радиус атома Ge (1.22 Å) больше ковалентного радиуса Si (1.17 Å) [56]. Такое соотношение характеристик этих атомов способствует расположению атомов Ge в верхней части поверхностных димеров >Ge-Si<, что приводит к понижению структурного напряжения по периметру межфазной границы Ge/Si(001).

Для оценки влияния взаимодействия поверхностных димеров >Ge-Si<, находящихся в соседних рядах, на энергию стабилизации рассмотрены кластеры типа Si(001)(2×4) с атомами германия в поверхностном слое.

Использованы две модели: модель, воспроизводящая полуантифазную конфигурацию смешанных димеров (рис. 9 а), и полностью антифазную (рис. 9 б), согласно определениям, приведенным в работе [57]. Полученные результаты свидетельствуют об энергетической эквивалентности этих конфигураций. Для равновесной конфигурации первой модели

получено $d_{\text{Si-Ge}}^{\text{dim}} = 2.41 \text{ \AA}$ и $\omega = 21.1^\circ$. Эти значения почти идентичны длине связи смешанного димера и углу буклирования асимметричной антифазной конфигурации 2×2 , приведенной на рис. 9 б. Для второй модели получено $d_{\text{Si-Ge}}^{\text{dim}} = 2.42 \text{ \AA}$ и $\omega = 21.5^\circ$.

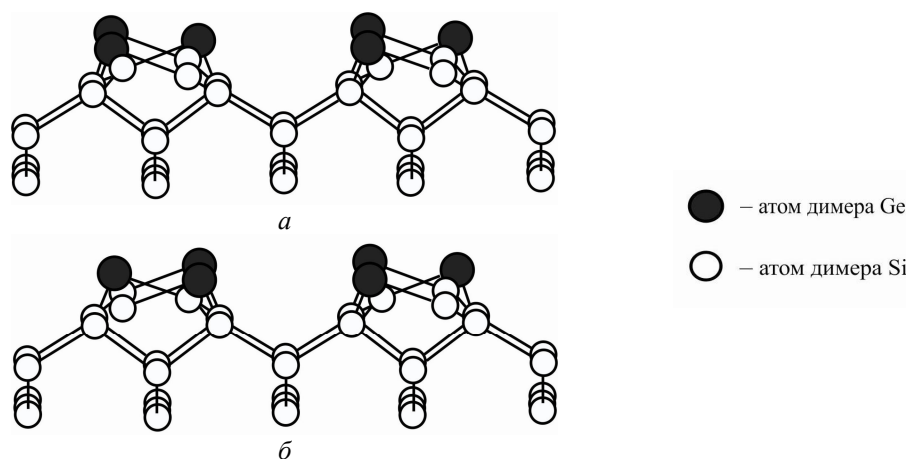


Рис. 9. Вид сбоку участка релаксированной грани Si(2×4), покрытой >Si–Ge< буклированными димерами: полуантифазная (а); антифазная (б) конфигурации

Основываясь на полученных результатах, авторы [53] сделали вывод о самопроизвольном перемешивании атомов между слоями Si и Ge на межфазной границе Ge/Si(001), что согласуется с экспериментальными данными [57] и противоречит результатам теоретических расчетов [38]. Согласно [53], образование смешанных и буклированных поверхностных димеров $>\text{Ge}(\text{up})\text{--Si}(\text{down})<$ происходит вследствие замещения атомов Si(up) поверхностных димеров $>\text{Si--Si}<$ грани Si(001) на атомы Ge с образованием псевдоаморфного сплава из атомов Si и Ge, что снижает межфазную энергию напряжения. При этом сохраняется постоянная решетки в плоскости, перпендикулярной направлению роста.

Важный аспект перехода от эпитаксиального роста германиевого слоя на грани Si(001) к механизму Странского–Крастанова, приводящего к формированию островков, состоит в образовании так называемых «траншей» в субмонослойном германиевом покрытии. Детальное теоретическое рассмотрение процесса их образования было приведено в [58]. Поводом к исследованию последовательности и последствиям их формирования послужило то, что в некоторых

экспериментальных работах [59–61] было показано, что на ранних стадиях осаждения Ge на грань Si(001) структура образованного слоя схожа со структурой поверхности самой подложки, несмотря на появление на ней димеров $>\text{Ge--Ge}<$. Однако по мере приближения степени покрытия к единице в системе проявляет несоответствие постоянных решеток кристаллических германия и кремния, что приводит к формированию в осажденном слое траншей – участков поверхности, лишенных димеров германия (рис. 10). Эти траншеи ориентированы под прямым углом к оси димерных рядов и располагаются приблизительно на одинаковом расстоянии (n) друг от друга [62–64], где n – расстояние, выраженное в количестве димерных рядов, между траншеями.

Для такого типа реконструкции n , как правило, составляет около 8, хотя распределение по n достаточно широкое и в зависимости от условий роста может достигать 12. К таким условиям относятся: температура роста, скорость осаждения атомов германия и возможное присутствие водорода при осуществлении молекулярной эпитаксии из жидкой фазы. После образования слоя

германия с определенным значением n происходит переход к структурам, в которых атомы германия осаждаются на монослой Ge без заполнения уже сформированных траншей. Вследствие возрастания внутреннего напряжения во внешних осажденных слоях германия параметр периодичности m в них меньше, чем параметр периодичности первого монослоя n .

Расчеты в [58] выполнялись методом DFT с привлечением обобщенного градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционного функционала, электроны остова задавались через псевдопотенциалы, а валентные – описывались в базисе плоских волн. Для

подложки использовалось приближение пластины, состоящей из восьми кремниевых слоев, с толщиной вакуумного слоя 5 Å. Результаты расчета энергии образования ряда структур, подобных приведенным на рис. 10, с различными значениями n от 4 до 12 свидетельствуют о ее сильной зависимости от n при учете релаксационных эффектов, т.е. при использовании равновесных структур. К такому же выводу пришли авторы работ [60, 63], в которых расчеты проводились методом молекулярной механики с использованием эмпирических межатомных потенциалов.

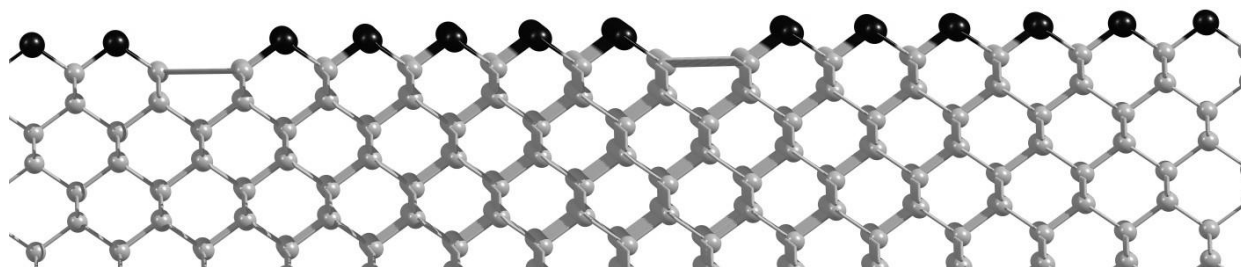


Рис. 10. Схематическое изображение поверхности Si(001), на которой в германиевом покрытии сформированы траншеи с $n = 6$

При монослойном покрытии поверхности Si(001) димерами германия для равновесной структуры найдены следующие значения параметров строения: $d_{\text{Ge-Ge}}^{\text{dim}} = 2.55 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ge-Si}}^{\text{sub}} = 2.48 \text{ \AA}$ и 2.39 \AA и $\omega = 19.2^\circ$. Расчеты энергии образования германиевого димера на грани Si(001)(2×2) в перерасчете на один димер (E_{dim}) в описанном выше приближении дали величину 9.64 эВ. E_{dim} определялась как разность между энергией кластера Si(001)(2×2), полностью покрытого димерами Ge₂, и суммой энергии кластера Si(001)(2×2), содержащего траншею, и энергии изолированных атомов германия, деленной на количество германиевых димеров.

Энергия образования $E_f(n)$ траншей, лишенных германиевых димеров, рассчитывалась как разность $E_{\text{fin}} - E_{\text{init}}$ с учетом энергий удаленных димеров германия, распавшихся на атомы; E_{init} – энергия равновесного состояния пластины с идеальным монослоем германия на одной из сторон; E_{fin} – энергия системы, полученной из исходной с

идеальным монослойным покрытием при удалении димеров с образованием траншей, лишенных германиевых димеров, и отстоящих друг от друга на расстояние, задаваемое величиной n . Установлено (см. рис. 11), что величина $E_f(n)$ есть монотонная функция n , которая выходит на плато при $n > 8$. Почти такое же значение n найдено в работах [60, 61]. Результаты расчетов, проведенных без оптимизации пространственного строения, показывают практическую независимость $E_f^0(n)$ от n , где $E_f^0(n)$ – энергия образования лишенных германиевых димеров траншей без учета соответствующей релаксации пластины. Полученный авторами [58] результат свидетельствует о том, что понижение энергии системы при образовании траншей целиком обусловлено релаксационными явлениями. Отличительной особенностью равновесной структуры пластины с траншеями является существенное удлинение связей Si–Si, находящихся в траншее, до 2.54 Å по сравнению с длиной этой связи 2.36 Å в объемной фазе кремния, что отражает рост

напряженности в поверхностном слое германия.

Германиевые димеры, находящиеся по соседству с траншеей, сдвигаются на 0.65 \AA со своих равновесных положений в германиевом монослое идеального строения. Длины связей между *up*- и *down*-атомами Ge димера Ge_2 , расположенного возле траншеи, и атомом Si подложки составляет 2.58 и 2.45 \AA , что существенно выше, чем в случае идеального монослоя германия.

Полученные расчетные данные относительно $E_f(n)$ авторы [58] использовали для объяснения причин, по которым, согласно экспериментальным данным, n лежит в интервале от 8 до 12. Авторы исходили из предположения о термическом равновесии поверхности, согласно которому вероятность появления произвольной i -й конфигурации осажденного слоя германия пропорциональна $\exp(-E_i/k_B T)$, где E_i – энергия конфигурации.

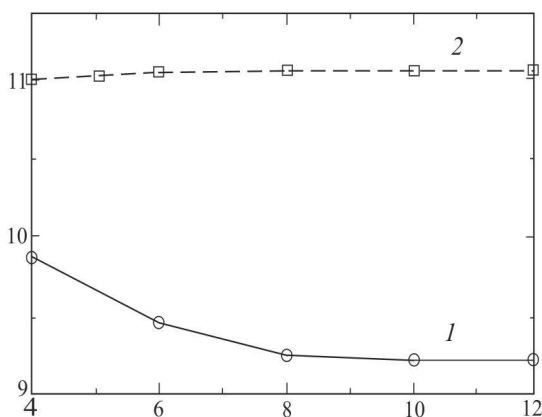


Рис. 11. Зависимости энергии набора модельных пластин от расстояния n между траншеями: 1 – с оптимизацией пространственного строения; 2 – без учета структурной релаксации [58]

Так как набор рассмотренных конфигураций предполагал одинаковое количество атомов в них, то выбор нулевого уровня отсчета энергии не имеет существенного значения. Поэтому, руководствуясь соображениями удобства, в качестве исходной базовой конфигурации была выбрана конфигурация идеального монослоя Ge на грани Si(001), имеющая прямоугольную форму. Такой подход позволил авторам построить функцию, зависящую от n , минимизация которой дала оптимальную величину $n = 8$, при которой

внутреннее напряжение в поверхностном слое, содержащем свободные от димеров Ge_2 траншеи, минимально.

В [58] на основании результатов неэмпирических расчетов установлено, что: а) идеальный монослой германия на грани Si(001) неустойчив относительно образования ряда траншей, отстоящих друг от друга на определенном расстоянии; б) между траншеями существует довольно значительное отталкивание, что приводит к энергетической невыгодности реализации конфигураций с незначительным расстоянием между траншеями; в) в условиях термического равновесия существует оптимальное значение $n = 8$, при котором энергия внутреннего напряжения минимальна; г) отталкивание между траншеями обусловлено эффектами упругой релаксации, следствием чего является удлинение связей Si–Si, расположенных в траншеях.

Как и в случае чистой поверхности Si(001), экспериментальные данные относительно строения смешанных димеров >Ge-Si< и >Ge-Ge< , образуемых на первичных стадиях осаждения германия на кремниевой подложке, достаточно разноречивы и получены, как правило, разными методами. Один из наиболее информативных методов изучения пространственного строения поверхности твердого тела и структуры адсорбционных комплексов на границе раздела фаз заключается в определении величины смещения остовных уровней энергии атомов поверхности по отношению к аналогичным уровням этих же атомов в объемной фазе [65]. Так, в работе [57] с помощью этого метода исследовано строение смешанных димеров >Ge-Si< , образующихся при взаимодействии потока атомов Ge с гранью Si(001)(2×1). Для атомов Ge измерялась величина смещения $3d$ -уровня, а для атомов Si – $2p$ -уровня. Было установлено, что начальные стадии роста слоя германия на поверхности Si(001)(2×1) при низких степенях покрытия ($0,1 \text{ мЛ}$) сопровождаются формированием смешанных поверхностных димеров >Ge-Si< . Авторы [57] при интерпретации экспериментальных данных полагали, что на начальных стадиях осаждения германия на грани Si(001) атомы Ge замещают исключительно атомы Si в *up*-положениях поверхностных антисимметричных димеров типа >Si-Si< .

Дополнительная информация относительно структуры поверхности содержится в данных по дифракции фотоэлектронов, выбитых из упомянутых остовных уровней. В рамках этого метода можно определить не только природу атомов, находящихся на поверхности, но и их химическое окружение. Кинетическая энергия фотоэлектронов составляет около 100 эВ и анализ спектра их многократного рассеяния позволяет определить природу и размещение атомов, соседних с тем, с остовного уровня которого выбит электрон. Анализируя данные фотоэлектронной спектроскопии и многократного рассеяния выбитых электронов, авторы [57] пришли к выводу, что на поверхности Si(001)(2×1) присутствуют только смешанные антисимметричные димеры >Ge-Si< с длиной связи Ge-Si $2.43 \pm 0.1 \text{ \AA}$ и углом буклирования $31 \pm 2^\circ$ (рис. 12). Эти результаты удовлетворительно согласуются с результатами фотоэмиссии электронов [65], полученными при низких степенях покрытия.

Определенный в этой работе угол буклирования намного больше, чем также экспериментально установленный в работах [52, 66] угол буклирования для димеров Ge при степенях покрытия 1 мЛ. Длины связей между атомами Ge и двумя соседними атомами Si подложки составляют $2.63 \pm 0.01 \text{ \AA}$. Авторы обращают особое внимание на то, что при степенях 0.1 мЛ образуются не чистые аддимеры германия, а смешанные >Ge-Si<. Как видно из рис. 12, интерпретация экспериментальных данных проводилась с использованием кластера, содержащего по четыре смешанных димера в каждом из двух рядов (кластер [2×4]). В этой модели смешанные димеры >Ge-Si< размещаются на поверхности грани Si(001) с атомом Ge в *up*-положении, а атомы Si – в *down*-положении. Два димера смежных рядов находятся в антифазной конфигурации согласно данным сканирующей туннельной микроскопии [67].

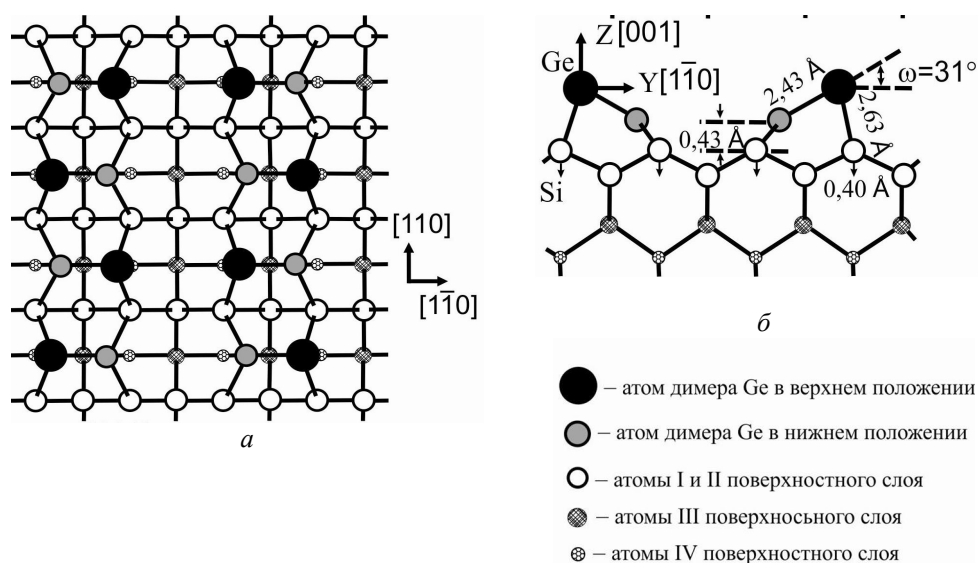


Рис. 12. Вид сверху (а) и сбоку (б) модели кластера, используемого при интерпретации экспериментальных данных в [57]

ВЫВОДЫ

Анализ литературных данных относительно пригодности методов квантовой химии для описания структуры и свойств поверхности Si(001) как чистой, так и содержащей адсорбированные атомы Ge позволяет заключить, что экспериментально установленная буклированная структура поверхностных димеров >Si-Si< и >Ge-Si< удовлетворительно

воспроизводится только с привлечением методов, учитывающих, в той или иной мере, электронную корреляцию. В связи с этим авторы настоящей работы считают, что наиболее подходящим, с учетом простоты и умеренных затрат вычислительного времени и машинных ресурсов, является метод теории функционала плотности с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP

и базиса 6-31 G** с привлечением кластеров, содержащих несколько рядов поверхностных димеров по 4 в каждом из них. Обоснованием такого вывода служит достаточно хорошее совпадение данных расчетов и экспериментальных результатов. При этом остается открытым вопрос о роли статической и динамической составляющих энергии корреляции.

Структура димеров на чистой и содержащей осажденные атомы германия на грани Si(001) поверхностях изменяется в

довольно широких пределах и определяется коллективными взаимодействиями между ними. Изменение угла буклирования от значения ω до $180 - \omega$ приводит к синхронному или асинхронному уменьшению угла буклирования в соседних в ряду и в смежных рядах поверхностных димеров.

Метод DFT (B3LYP, 6-31 G**) достаточно хорошо воспроизводит расстояния как между атомами в димере, так и между его атомами и атомами подложки.

Структура і властивості первинних поверхневих утворень германію на грані Si(001): квантовохімічні дослідження

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

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, tkachuk_olya@bigmir.net

Проведено порівняльний аналіз застосування методів квантової хімії різного ступеня складності для опису структури і властивостей чистої грані Si(001) і грані, яка містить декілька атомів германію. Встановлено, що найбільш раціональним з точки зору як відтворюваності відомих експериментально встановлених результатів і прогнозування нових невідомих фактів, так і помірних витрат обчислювального часу і машинних ресурсів є метод теорії функціоналу густини в кластерному наближенні з використанням обмінно-кореляційного функціонала B3LYP та базису 6-31 G**. Показано, що саме в цьому наближенні квантовохімічні розрахунки правильно передають довжину поверхневих димерних зв'язків $>Si-Si<$, $>Si-Ge<$ і $>Ge-Ge<$ і відтворюють експериментально встановлений факт їх буклювання.

Ключові слова: грань Si(001), атоми германію на поверхні, теорія функціоналу густини, кластерне наближення

Structure and properties of primary surface formations on the Si(001) face: quantum chemical researches

O.I. Tkachuk, M.I. Terebinska, V.V. Lobanov

Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, tkachuk_olya@bigmir.net

A comparative analysis has been performed on the applicability of quantum chemical methods of different complicability to describe the structure and properties of the clean Si(001) surface, and of that containing a few atoms of germanium. It has been found that the density functional theory within the cluster approximation involving the exchange-correlation functional B3LYP and 6-31 G** basis set is the most rational from the point of view of reproducibility of experimentally found results and considering the moderate cost of computing time and computer resources. It is just this approximation of quantum

chemical calculations that properly reproduces the lengths of >Si-Si< , >Si-Ge< , and >Ge-Ge< surface dimers bonds as well as the experimentally justified fact of their buckling.

Keywords: Si (001) face, Ge atoms on surface, density functional theory, cluster approximation

ЛИТЕРАТУРА

1. Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В. и др. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и энергетические свойства // ФТП. – 2000. – Т. 34, № 11. – P. 1281–1299.
2. Brunner K. Si/Ge nanostructures // Rep. Prog. Phys. – 2002. – V. 65. – P. 27–72.
3. Бехитедт Ф., Эндерлайн Р. Поверхности и границы раздела полупроводников. – Москва: Мир, 1990. – 484 с.
4. Kinoshita T., Kono S., Sagawa T. Angle-resolved photoelectron-spectroscopy study of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sn surface: Comparison with Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al, -Ga, and -In surfaces // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 34. – P. 3011–3014.
5. Northrup J.E. Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Al: an adatom-induced reconstruction // Phys. Rev. Lett. – 1984. – V. 53. – P. 683–690.
6. Srivastava G.P., Weaire D. The theory of the cohesive energies of solids // Adv. Phys. – 1987. – V. 36, N 4. – P. 463–517.
7. Chiarotti G., Nannarote S., Postore R., Chiarotti P. Optical absorption of surface states in ultrahigh vacuum cleaved (111) surfaces of Ge and Si // Phys. Rev. – 1971. – V. B4. – P. 3398.
8. Jung Y., Akinaga Y., Jordan K.D., Gordon M.S. An *ab initio* study of the structure of two-, three- and five-dimer silicon clusters: An approach to the Si(100) surface // Theor. Chem. Acc. – 2003. – V. 109. – P. 268–273.
9. Schmidt M.W., Gordon M.S. The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions // Annu. Rev. Phys. Chem. – 1998. – V. 4. – P. 233–266.
10. Pople J.A., Krishnan R., Schlegel H.B., Binkley J.S. Electron correlation theories to the study of simple reaction potential surfaces // Int. J. Quantum Chem. – 1978. – V. 14, N 5. – P. 545–560.
11. Yong D.C. Computation Chemistry. A Practical Guide for Applying Techniques to Real-world Problems. – N.Y.: Wiley Interscience, 2001. – 381 p.
12. Parr R.G., Yang W. Density-functional Theory of Atoms and Molecules // Oxford: Oxford Univ. Press – 1989. – 333 p.
13. Jones R.O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys. – 1989. – V. 61, N 3. – P. 689–746.
14. Becke A.D., Burke K. Correlation energy of an inhomogeneous electron gas: A coordinate-space model // J. Chem. Phys. – 1988. – V. 88, N 2. – P. 1053–1062.
15. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. 3. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – V. 98. – P. 5648–5652.
16. Redondo A, Goddard W.A. III Electronic correlation and the Si(100) surface: Buckling versus nonbuckling // J. Vac. Sci. Technol. – 1982. – V. 21. – P. 344–650.
17. Paulus B. Calculations for the reconstruction of the Si(100) surface // Surf. Sci. – 1998. – V. 408. – P. 195–202.
18. Shoemaker J., Burggraf J.W., Gordon M.S. An *ab initio* cluster study of the structure of the Si(001) surface // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112. – P. 2994–3005.
19. Gordon M.S., Shoemaker J.R., Burggraf L.W. Response to “Comment on ‘An *ab initio* cluster study of the structure of the Si(001) surface’ ” // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – P. 9355–9356.
20. Hess J.S., Doren D.J. Comment on “An *ab initio* cluster study of the structure of the Si(001) surface” // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 113. – P. 9353–9354.
21. Konecny R., Doren D.J. Adsorption of water on Si(100)-(2x1): A study with density functional theory // J. Chem. Phys. – 1997. – V. 106. – P. 2426–2435.
22. Yang C., Kang H.C. Geometry of dimer reconstruction on the C(100), Si(100), and Ge(100) surfaces // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – P. 11029–11037.
23. Penev E., Kratzer P., Scheffler M. Effect of the cluster size in modeling the H₂ desorption and dissociative adsorption on Si(001) // J. Chem. Phys. – 1999. – V. 110. – P. 3986–3994.

24. Yang C., Lee S.Y., Kang H.C. An embedded cluster study of dimer buckling on the Si(100) surface // J. Chem. Phys. – 1997. – V. 107. – P. 3295–3299.
25. Davidson E. R., Feller D. Basis set selection for molecular calculations // Chem. Rev. – 1986. – V. 86, N 4. – P. 681–696.
26. Hay P.J., Wadt W.R. *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // J. Chem. Phys. – 1985. – V. 82. – P. 270–283.
27. Wang Y., Shi M., Rabalais J. W. Structure of the Si{100} surface in the clean (2×1), (2×1)-H monohydride, (1×1)-H dihydride, and c(4×4)-H phases // Phys. Rev. – 1993. – B48. – P. 1678–1683.
28. Jung Y., Shao Y., Gordon M.S. *et al.* Are both symmetric and buckled dimers on Si(100) minima? Density functional and multireference perturbation theory calculations // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 119. – P. 10917–10923.
29. Paz O., da Silva A.J.R., Saenz J.J., Artacho E. Electron correlation in the Si(001) // Surf. Sci. – 2001. – V. 482–485. – P. 458–463.
30. Neugebauer J., Scheffler M. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers of Al(111) // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 46, N 24. – P. 16067–16080.
31. Artacho E., Yndura F. Proposal for symmetric dimers at the Si(100)-2×1 surface // Phys. Rev. Lett. – 1989. – V. 62. – P. 2491–2497.
32. Gay S.C.A., Srivastava G.P. Dimer length variation for different reconstructions of Si, Ge, and mixed Si-Ge dimers on Si(001) and Ge(001) substrates // Phys. Rev. – 1999. – V. B 60. – P. 1488–1492.
33. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. – 1981. V. 23. – P. 5048–5055.
34. Bachelet G.B., Hamann D.R., Schlüter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu // Phys. Rev. B. – 1982. – V. 26. – P. 4199–4228.
35. Fritsch J., Pavone P. *Ab initio* calculation of the structure, electronic states, and the phonon dispersion of the Si(100) surface // Surf. Sci. – 1995. – V. 344 – P. 159–173.
36. Healy S.B., Filippi C., Kratzer P. *et al.* Role of electronic correlation in the Si(100) reconstruction: a quantum Monte Carlo study // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V. 87. – P. 016105–01610.
37. Olson R.M., Gordon M.S. The structure of the Si₉H₁₂ cluster: A coupled cluster and multi-reference perturbation theory study // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 124. – P. 081105–081111.
38. Jenkins S.J., Srivastava G.P. Theoretical evidence concerning mixed dimer growth on the Si(001)(2×1)-Ge surface // J. Phys.: Condens. Matter. – 1996. – V. 8. – P. 6641–6651.
39. People J.A., Gill P.M.W., Handy N.C. Spin-unrestricted character of Kohn-Sham orbitals for open-shell systems // Int. J. Quantum Chem. – 1995. – V. 4. – P. 303–305.
40. Wolkow R.A. Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 68. – P. 2636–2643.
41. Kondo Y., Amakusa T., Iwatsuki M., Tokumo H. Phase transition of the Si(001) surface below 100 K // Surf. Sci. – 2000. – V. 453. – P. L318–L322.
42. Lay G.Le, Cricenti A., Ottaviani C., *et al.* Evidence of asymmetric dimers down to 40 K at the clean Si(100) surface // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – P. 153317–153323.
43. Hata K., Yoshida S., Shigekawa H. p(2×2) Phase of buckled dimers of Si(100) observed on n-type substrates below 40 K by scanning tunneling microscopy // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – P. 2886104–2086112.
44. Mo Y-W, Savage D.E., Swartzentruber B.S., Lagally M.G. Kinetic pathway in Stranski-Krastanov growth of Ge on Si(001) // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V. 65. – P. 1020–1025
45. Sasaki M., Abukawa T.A., Yeom H.W. *et al.* Auger electron diffraction study of the initial stage of Ge heteroepitaxy on Si(001) // Appl. Surf. Sci. – 1994. – V. 82/83. – P. 387–393.
46. Patthey L., Bullock E.L., Abukawa T. *et al.* Mixed Ge-Si dimer growth at the Ge/Si(001)-(2×1) surface // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 2538–2542.
47. Cho J-H., Jeong S., Kang M-H. Final-state pseudopotential theory for the Ge 3d-core-level shifts on the Ge/Si(100)-(2×1) surface // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 50. – P. 17139–17146.
48. Ceperley D.M., Alder B.I. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys. Rev. Lett. – 1980. – V. 45. – P. 566–572.
49. Dabrowski J., Pehlke E., Scheffler M. Calculation of the surface stress anisotropy for the buckled Si(001)(1×2) and p(2×2) surfaces // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. – P. 4790–4793.

50. *Fontes E., Patel J.R., Comin F.* Direct measurement of the asymmetric dimer buckling of Ge on Si(001) // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70. – P. 2790–2795.
51. *Fontes E., Patel J. R., Comin F.* Bond-length of Ge dimmers at Si(001) – Reply // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 72. – P. 1131.
52. *Oyanagi H., Sakamoto K., Shioda R. et al.* Ge overlayers on Si(001) studied by surface-extended X-ray-absorption fine structure // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – P. 5824–5531.
53. *Niwa R. H.* Theoretical study of Si–Ge mixed dimers on Si(001) surfaces // *Surf. Sci.* – 1998. – V. 418. – P. 55–63.
54. *Ramstad A., Brocks G., Kelly J. P.* Theoretical study of the Si(100) surface reconstruction // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51. – P. 14504–14510.
55. *Lin D. S., Miller T., Chiang T. C.* Dimer charge asymmetry determined by photoemission from epitaxial Ge on Si(100)-(2×1) // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V. 67. – P. 2187–2193.
56. *Кондратьев В.Н.* Структура атомов и молекул. Москва: Физ.-мат. лит., 1959. – 524 с.
57. *Chen X., Patthey L., Bullock E. L. et al.* Atomic geometry of mixed Ge-Si dimers in the initial-stage growth of Ge on Si(001)2×1 // *Phys. Rev. B.* – 1997. – V. 55. – P. 7319–7325.
58. *Oviedo J.A.* First principles study of submonolayer Ge on Si(001) // *Surf. Sci.* – 2002. – V. 515. – P. 483–490.
59. *Keöhler U., Jusko O., Mëuller B. et al.* Layer-by-layer growth of germanium on Si(100): strain-induced morphology and the influence of surfactants // *Ultramicroscopy.* – 1992. – V. 42–44. – P. 832–837.
60. *Tersoff J.* Stress-induced layer-by-layer growth of Ge on Si(100) // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 9377–9784.
61. *Tersoff J.* Missing dimers and strain relief in Ge films on Si(100) // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 45. – P. 8834–8840.
62. *Chen X., Wu F., Zhang Z., Lagally M. G.* Vacancy-vacancy interaction on Ge-covered Si(001) // *Phys. Rev. Lett.* – 1994. – V. 73. – P. 850–855.
63. *Liu F., Lagally M. G.* Interplay of stress, structure, and stoichiometry in Ge-covered Si(001) // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76. – P. 3156–3162.
64. *Voigtländer B., Kästner M.* Evolution of the strain relaxation in a Ge layer on Si(001) by reconstruction and intermixing // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60. – P. 8834–5121.
65. *Patthey L., Bullock E. L., Abukawa T. et al.* Mixed Ge-Si dimer growth at the Ge/Si(001)-(2×1) Surface // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 75. – P. 2538–2545.
66. *Cho J. H., Kang M. H.* Atomic structure of the Ge/Si(100)(2×1) surface // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 59. – P. 13670–13675.
67. *Iwawaki F., Tomitori M., Nishikawa O.* STM study of Ge overlayers on Si(001) // *Surf. Sci.* 1992. – V. 266. – P. 285–288.

Поступила 19.05.2014, принята 09.07.2014