

УДК 544.182.5:544.17  
PACS number(s): 73.

## МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕРХОНЬ Ge(100) І Si (100) ЗА ДОПОМОГОЮ КЛАСТЕРІВ

**О. Ананьїна, С. Бабко, І. Яновський**

*Запорізький державний університет,  
вул. Жуковського, 66, 69063 Запоріжжя, Україна  
e-mail: ananyina@zsu.zp.ua*

У роботі подано результати квантово-хімічних розрахунків поверхонь однокомпонентних напівпровідників Ge(100), Si(100). Поверхні моделюються за допомогою кластерів різних розмірів, методика побудови яких обговорюється. За результатами розрахунків, які проводили в межах напівемпіричного методу MNDO програмного пакета МОРАС, отримані поверхні з рядами асиметричних димерів, що відповідають надгратці типу 2×1. Обговорюється геометрія поверхонь, що моделюються кластерами різної форми та розмірів.

*Ключові слова:* поверхня, Ge(100), Si(100) кластер, моделювання, МОРАС.

Швидкий розвиток квантово-хімічних методів розрахунку кластерів у поєднанні з надзвичайно бурхливим розвитком у галузі ЕОМ останніми роками відкрив перед квантовою хімією нові обрії в ділянці застосувань. Експериментальне визначення адсорбційних, електронних і багатьох інших характеристик реконструйованих поверхонь свідчить, що перебудова поверхні багато в чому визначає специфіку процесів, що протікають на ній. Створення достовірної фізичної моделі вільної межі кристал-вакуум має першорядне значення для опису та розуміння поверхневих явищ. Сьогодні зростає роль вивчення поверхні твердих тіл з огляду на мініатюризацію приладів мікроелектроніки. Ведеться пошук різних квантових ефектів, що могли б бути використані в наноелектроніці. Метою цієї статті є моделювання поверхонь однокомпонентних напівпровідників за допомогою кластерів. У дослідженні представлено методику побудови кластерів, що моделюють чисті упорядковані поверхні Si(100) і Ge(100). Зроблено порівняння геометрії поверхонь, що моделюються кластерами різних розмірів.

Квантово-хімічне моделювання поверхонь напівпровідників бере свій початок у працях Дункена, Лигіна [1], Вервояда [2] та ін. Правильно побудована модель дає широкі можливості для розрахункового експерименту. Результатами квантово-хімічних розрахунків є молекулярні орбіталі кластера, повна енергія системи, порядок зв'язків атомів, розподіл електронної густини між ними, геометрія кластера тощо. Розрахунковий експеримент займає значне місце в сучасній науковій діяльності учених в усьому світі [3, 4]. Поряд із квантово-

хімічними методами розрахунку також популярні методи молекулярної динаміки [5].

Відомо, що в багатьох випадках атоми поверхневих шарів кристала не займають тих положень, які вони займали б при безупинному продовженні структури об'ємної ґратки. Оскільки поверхнева структура не може стрибком перейти до упорядкованої структури об'єму, є сенс говорити про деяку кінцеву тривимірну перехідну (перебудовану) область, що охоплює кілька верхніх атомних площин. Найбільші зсуви характерні для атомів верхнього шару, саме цей шар значною мірою визначає усі фізико-хімічні властивості поверхні. Розміри кластера, обраного для моделювання поверхні твердого тіла, повинні враховувати вплив реконструкції, тобто кластер має складатися не менш ніж з чотирьох атомних площин.

При реконструкції, крім утворення димерів на поверхні, відбуваються зсуви атомів у чотирьох приповерхневих атомних шарах (модель Аппельбаума і Хаммана) [6]. Такі зсуви зменшують напруги в ґратці, що виникають при димеризації поверхні. Утворення вільної поверхні (100) супроводжується розривом двох валентних зв'язків кожного поверхневого атома, тому її перебудова повинна бути суттєвішою ніж на площинах (111) і (110). Однак ця модель припускає наявність симетричних (ковалентних) димерів (тобто коли атоми, що утворюють димер, розташовуються в площині, паралельній площині поверхні). Це призводить до напівзаповнення (металевої) зони поверхневих електронних станів (ПЕС), що не узгоджується з даними УФЕС з кутовим дозволом, які свідчать про розщеплення ПЕС для поверхні (100)-2×1 на дві зони порожніх і заповнених станів, розділених забороненою зоною (напівпровідникові зони). Тому Чеді [7] (для Si) об'єднав модель симетричних димерів із моделлю вертикальних зсувів, що привело до моделі асиметричних (іонних) димерів (рис.1), відповідно до якої крім переміщення в горизонтальній площині, атоми, що утворюють димер, зміщуються в протилежних напрямках у вертикальній площині (Фернандес та ін. [8] запропонували таку ж саму модель для Ge).

При цьому відбувається регібридизація і перерозподіл електронної густини вироджених одноразово заповнених орбіталей, що відповідають розірваним зв'язкам в асиметричному димері (ефект Яна-Теллера), у результаті чого утворюється дворазово заповнена, близька до *s*-типу орбіталь верхнього атома асиметричного димера і "порожня" орбіталь майже *p*-типу нижнього атома. Зонна структура ПЕС такої поверхні (100)-2×1 є структурою напівпровідникового типу з нижньою заповненою зоною, що відповідає верхньому атому димера і з верхньою порожньою зоною, що відповідає нижньому атому димера. Розрахунки свідчать [9], що модель асиметричних димерів з урахуванням перебудови 4-5 атомних площин дає мінімальну повну енергію кристала порівняно з іншими моделями і нереконструйованою поверхнею. Використовуючи метод самоузгодженого псевдопотенціалу, автори [9] довели, що енергія поверхні Si (100) із симетричним димерним зв'язком нижча, ніж для "ідеальної" поверхні на 1,5 еВ/димер. Додатковий вигравш в енергії за рахунок ефекту Яна-Теллера (асиметричний іонний димер) за різними оцінками коливається від 0,2 до 0,46 еВ [8–9].

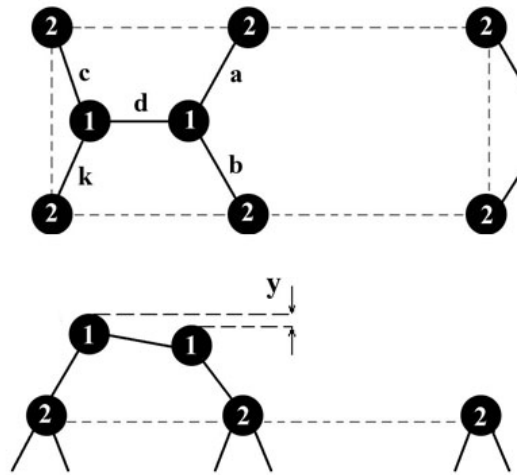


Рис. 1. Модель асиметричних (іонних) димерів для поверхні Si (Ge)(100)  $2 \times 1$ . Показані тільки два поверхневі атомні шари: *a* – вигляд зверху; *b* – вигляд збоку

Теоретичні розрахунки характеристик хемосорбції (і чистих поверхонь) у даний час базуються на квантово-хімічних уявленнях, коли адсорбована частка і ґратка адсорбенту утворюють єдину квантово-хімічну систему. При цьому тверде тіло моделюється невеликим числом атомів кристалічної ґратки і розраховуються молекулярні орбіталі кластера, утвореного адсорбованою групою й атомами підкладки.

Для моделювання процесів адсорбції, десорбції, дифузії в приповерхневі шари твердого тіла часток адсорбата ми побудували три види кластерів  $\text{Si}_{33}(\text{Ge}_{33})$ ,  $\text{Si}_{47}(\text{Ge}_{47})$  і  $\text{Si}_{63}(\text{Ge}_{63})$ . Розміри кластера і метод розрахунків його геометрії вибирали, знаючи можливість моделювання впливу реконструкції, релаксації і покриття поверхні на процеси адсорбції і десорбції з обліком наявних обчислювальних можливостей.

Кластери складаються з атомів речовини твердого тіла, розташованих у чотири атомні шари. Початкове положення атомів у шарах відповідає положенню атомів у площинах (100) структури алмазу. Побудова кластера починається з того, що у вихідному для розрахунку файлі задається положення кожного з атомів кластера відповідне до його положення в об'ємі твердого тіла, тобто дотримуються міжатомні відстані, період ґратки, кут між зв'язками.

Через обмеженість кластера виникає проблема “обірваних валентностей” [10]. Цю проблему найчастіше вирішують введенням атомів (найчастіше – це атоми водню), що замикають “обірвані валентності”. Найбільше поширення одержали два способи вирішення проблеми: модель одновалентних “псевдоатомів” (ОПА), якими насичують обірвані зв'язки, і незаряджена іонна модель (НІМ), у рамках якої формально обірвані зв'язки залишаються ненасиченими, а електронейтральність кластера забезпечується шляхом введення необхідної кількості крапкових зарядів, що компенсують заряд кластера. При побудові кластерів обірвані зв'язки, що не виходять на поверхню, насичувалися атомами водню (модель одновалентних псевдоатомів).

Для кластера Si(Ge)<sub>33</sub> обірвані зв'язки восьми поверхневих атомів насичувалися п'ятьма групами Si(Ge)H<sub>2</sub>, для кластера Ge(Si)<sub>63</sub> обірвані зв'язки п'ятнадцяти поверхневих атомів насичувалися дванадцятьма групами Si(Ge)H<sub>2</sub>. З метою виконання квантово-хімічних розрахунків, з використанням програми МОРАС, необхідно завдати геометрію кластера у вигляді Z-матриці. Ця матриця є способом завдання положення кожного з атомів кластера по трьох відносних координатах: відстані, плоскому і тілесному куту, що задаються відносно до певних атомів (зазначаються їхні порядкові номери). При складанні кластера не оминати появи фіктивних атомів XX, які потрібно вводити для зручності запису Z-матриці і положення яких не змінюється за умови оптимізації геометрії системи. Фіктивні атоми утворюють так званий "каркас" кластера. Бажано положення атомів основної речовини задавати щодо фіктивних атомів, щоб атоми твердого тіла не групувалися при оптимізації в неупорядковану структуру, а моделювали кристалічну структуру, що відповідає приповерхневому шару твердого тіла. Ми спочатку записали декартові координати кожного атома вхідного кластера і, відповідно, номери атомів, щодо яких повинні бути отримані координати матриці. Згодом за допомогою перетворень, що трансформують декартові координати в координати Z-матриці, була отримана матриця ідеальної (неперебудованої) поверхні підкладки (кластера).

Розглянемо чотири атоми A, B, C та P, декартові координати яких, відповідно, A(x<sub>1</sub>, y<sub>1</sub>, z<sub>1</sub>), B(x<sub>2</sub>, y<sub>2</sub>, z<sub>2</sub>), C(x<sub>3</sub>, y<sub>3</sub>, z<sub>3</sub>), P(x<sub>4</sub>, y<sub>4</sub>, z<sub>4</sub>). Побудову Z-матриці в найпростішому випадку починають з вибору першого атома A в початку координат (рис. 2). Другий атом відносно першого визначений відстанню b, а третій атом відстанню c до першого атома A і кутом γ = ∠CAB. Подальше ускладнення молекулярного фрагмента ще одним атомом P веде до завдання четвертого атома відстанню r щодо атома A, кутом φ щодо атомів A та B і двогранним кутом θ (див. табл. 1).

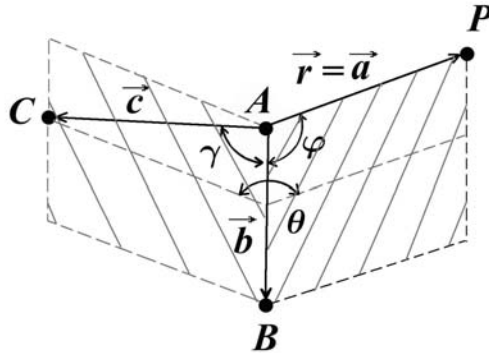


Рис. 2. Пояснення щодо визначення координат – елементів Z-матриці

Введемо позначення:

$$\vec{a}(A, P) = \vec{a}(x_4 - x_1, y_4 - y_1, z_4 - z_1) = \vec{a}(a_x, a_y, a_z);$$

$$\vec{b}(A, B) = \vec{b}(x_2 - x_1, y_2 - y_1, z_2 - z_1) = \vec{b}(b_x, b_y, b_z);$$

$$\vec{c}(A, C) = \vec{c}(x_3 - x_1, y_3 - y_1, z_3 - z_1) = \vec{c}(c_x, c_y, c_z);$$

$\vec{n}_1 = \vec{c}(A, C) \times \vec{b}(A, B)$  нормаль до площини, у якій лежать атоми А, В, С;

$\vec{n}_2 = \vec{a}(A, P) \times \vec{b}(A, B)$  нормаль до площини, у якій лежать крапки А, В, Р;

$$r = |\vec{a}| = \sqrt{(x_4 - x_1)^2 + (y_4 - y_1)^2 + (z_4 - z_1)^2} = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2};$$

$$\cos \varphi = \frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{|\vec{a}| \cdot |\vec{b}|};$$

$$\cos \theta = \frac{\vec{n}_1 \cdot \vec{n}_2}{|\vec{n}_1| \cdot |\vec{n}_2|}.$$

Таблиця 1

Z-матриця, що задає положення атомів, зображених на рис. 2

Номер атома	Атом	Відстань	Плоский кут	Двогранний кут	Номер атома, відносно якого задається координата	Номер атома, відносно якого задається координата	Номер атома, відносно якого задається координата
1	A	0	0	0	0	0	0
2	B	B	0	0	1	0	0
3	C	C	$\gamma$	0	1	2	0
4	P	R	$\varphi$	$\theta$	1	2	3

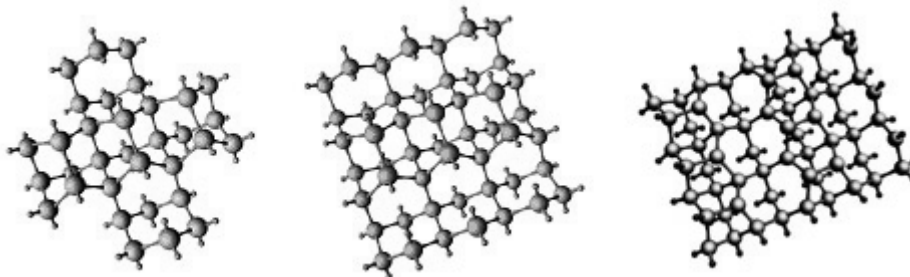
Ми створили програму, що перетворює декартові координати атомів кластера в Z-матрицю. У вихідному файлі програми необхідно зазначити декартові координати кожного з атомів і номери атомів, щодо яких хочемо одержати координати Z-матриці.

Ця Z-матриця стає вихідним файлом для подальших квантово-хімічних розрахунків чистої поверхні Si(Ge) (100). Розрахунки проводять у кілька етапів з використанням методу MNDO (модифікована зневага диференціальним перекриттям) програмного пакета MORAC.

1. При розрахунку геометрії кластера на першому етапі положення атомів твердого тіла не оптимізувалося, атоми водню – оптимізувалися вільно з обмеженням по симетрії  $C_{2v}$ .

2. Потім при фіксованій водневій оболонці (положення атомів водню не оптимізувалося), без груп атомів Si(Ge)H<sub>2</sub>, що насичують обірвані зв'язки поверхневих атомів, і без обмежень по симетрії для атомів Si(Ge) розраховувалася упорядкована поверхня 2×1 з повною оптимізацією геометрії всіх приповерхневих шарів.

У результаті зроблених розрахунків отримані кластери, які моделюють чисті упорядковані поверхні, що відтворюють поверхневу структуру 2×1, характеристикою якої є ряди асиметричних димерів.

Рис. 3. Кластери Ge<sub>33</sub>, Ge<sub>47</sub> і Ge<sub>63</sub>, що моделюють чисті упорядковані поверхні Ge(100)-2×1

Таблиця 2

Результати розрахунків геометрії поверхневих димерів (до рис. 1)

Кластер	$d$ , Å	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$k$ , Å	$y$ , Å
Si <sub>33</sub>	1,98	1,93	1,93	2,22	2,22	0,30
Si <sub>63</sub>	2,05	2,00	1,99	2,34	2,34	0,35
Ge <sub>33</sub>	2,27	2,40	2,40	2,55	2,57	0,17
Ge <sub>63</sub>	2,28	2,42	2,42	2,58	2,58	0,17

Розрахунки, проведені для ідеальної (неперебудованої) і димеризованої атомарно-чистих поверхонь, свідчать, що енергія поверхні з асиметричним димерним зв'язком нижче, ніж для “ідеальної” поверхні на 2,1 еВ/димер для Ge і на 2,6 еВ/димер для Si, що задовільно узгодиться з наявними розрахунковими даними [9].

Запропонована методика дає змогу одержувати кластери, що моделюють чисті упорядковані поверхні Si і Ge (100). Отримані кластери стають модельними об'єктами для подальших розрахунків електронних, адсорбційних властивостей поверхонь. Ми провели квантово-хімічні розрахунки взаємодії атомарного водню, атомів фосфору, алюмінію з отриманими кластерами. Результати мають гарне узгодження з існуючими експериментальними даними і з розрахунками, проведеними *ab initio* (першопринциповими квантово-хімічними методами) для інших кластерів [3, 4].

Розмір кластера впливає на отримані результати. Кластер більшого розміру є більш зручним модельним об'єктом, тому що він має велику “площу поверхні”, на яку менше впливають “крайові ефекти”, зумовлені обмеженістю кластера. Однак розбіжність у результатах, отриманих для кластерів різних розмірів невелика, і не перевищує 5%. Збільшення розміру кластера неодмінно призводить до великих витрат машинного часу на проведення розрахунків. Кластер більшого розміру має великі можливості для моделювання, наприклад, моделювання взаємодії поверхні твердого тіла з нанокластерами і молекулами.

1. Дункен Х., Лигін В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
2. Ильченко Н.Н., Гребенюк А.Г., Горб Л.Г. и др. Кластерные квантовохимические модели гипервалентного координационного окружения атомов в структуре оксидов алюминия // Теор. и эксперим. физика. 1989. № 5. С. 581–586.
3. Appelbaum J.A., Hamman G.A. Theory of reconstruction induced subsurface strain-application to Si(100) // Surface Science. 1978. Vol. 74. N 1. P. 21–33.
4. Cakmak M., Srivastava G.P. Ab initio study of the adsorption of In on the Ge(100) surface // Surface Science. 2003. Vol. 413–414. P. 221–225.
5. Cakmak M., Srivastava G.P. Theoretical study of dangling-bond wires on the H-terminated Si surface // Surface Science. 2003. Vol. 532–535. P. 556–559.
6. Chadi D.J. Atomic and electronic structures of reconstructed Si(100) surfaces // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 43. N 1. P. 43–47.
7. Fernandez J.C., Yang W.S., Shih H.D., Jona F. The 2×1 reconstruction of the Ge (100) surface // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981 Vol. 14. N 3. P. 155–160.
8. Yin M.T., Cohen M.L. Theoretical determination of surface atomic geometry: Si(001) - 2×1 // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 24. N 4. P. 2303–2306.
9. Stephen P. Walch, Shyam Ramalingam, Mechanisms and energetics of SiH<sub>3</sub> adsorption on the pristine Si(001)-(2×1) surface // Chemical Physics Letters. 2001. Vol. 344 (3–4). P. 249–255.
10. Verwoerd W.S. Cluster calculations of the surface dimer structure on Si(100) surfaces // Surface Science. 1980. Vol. 99. N 3. P. 581–597.

#### SIMULATION OF Ge(100) AND Si (100) SURFACES WITH THE HELP OF CLUSTERS

**О. Анан'їна, С. Бабко, О. Яновс'кї**

*Zaporozhye State University,  
Zhukovsky Str., 66, 69063 Zaporozhye, Ukraine  
e-mail: ananyina@zsu.zp.ua*

The results of quantum-chemical calculations of Ge(100) and Si(100) elementary semiconductor surfaces are presented in this work. The semiconductor surfaces are simulated by clusters of different sizes. The methods of clusters construction are specified. Our calculations were carried out with the help of MOPAC semi-empirical MNDO method. As a result we obtained surfaces with the asymmetrical dimers' rows, which corresponded to 2x1 super lattice. Geometry of surfaces, simulated by clusters of different shape and sizes are discussed.

*Key words:* surface, Ge(100), Si(100), cluster simulation, MOPAC.

Стаття надїшла до редколегїї 19.05.2004

Прийнята до друку 21.11.2005