

Таким образом, полученные методом теории функционала расчетные данные позволяют сделать следующие выводы:

- основное электронное состояние нечетноэлектронных изомеров УНК-N C₉₅N в некоторых случаях, в зависимости от положения в них атома азота, не дублетное;
- наиболее устойчивыми из кластеров C₉₅N являются те, в которых атом азота занимает пиридиновую позицию в одном из зигзагообразных краев;
- величина химического сдвига основного уровня N1s наименьшая для пиридинового расположения атома азота и возрастает по мере удаления замещающего атома азота от зигзагообразного края, что отвечает экспериментально установленной закономерности о ее связи с эффективным зарядом на атоме азота.

Литература

1. Dai Y., Long H., Wang X., Wang Y., Gu Q., Jiang W., Wang Y., Li C., Zeng T.H., Sun Y., Zeng J. Versatile graphene quantum dots with tunable nitrogen doping // Part. Part. Syst. Charact. – 2014. – V. 31. – P. 597–604.
2. Karpenko O.S., Lobanov V.V., Kartel N.T. Properties of hexagon-shaped carbon nanoclusters // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2013. – Т.4, №2. – С. 123–131.
3. Карпенко О.С., Лобанов В.В., Картель Н.Т. Строение и свойства углеродных нанокластеров гексагональной формы, содержащих одну и две моновакансии // Поверхность. – 2013. – Вып. 5(20). – С. 14–25.
4. Yamada Y., Kim J., Matsuo S., Sato S. Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy // Carbon. – 2014. – V. 70. – P. 59–74.
5. Yamada Y., Yasuda H., Murota K., Nakamura M., Sodesawa T., Sato S. Analysis of heat-treated graphite oxide by X-ray photoelectron spectroscopy // J. Mater. Sci. – 2013. – V. 48. – P. 8171–8198.

УДК 54118:544:72

ПОЛОЖЕНИЕ ОСТОВНОГО УРОВНЯ Ge(3d_{5/2}) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНФИГУРАЦИИ АДсорбЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ge НА ГРАНИ Si(001)(4×2)

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

ПОЛОЖЕННЯ ОСТІВНОГО РІВНЯ Ge(3d_{5/2}) В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КОНФІГУРАЦІЇ АДсорбЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ Ge НА ГРАНІ Si(001)(4×2)

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

CORE LEVEL POSITION Ge(3d_{5/2}) IN DEPENDENCE OF THE CONFIGURATION ADSORPTION Ge COMPLEXES ON THE FACE OF Si(001)(4×2)

Tkachuk O., Terebinska M., Lobanov V.

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
Україна, Київ,
tkachuk_olya@bigmir.net

*Расчеты (ТФП, B3LYP, 6-31 G**) химических сдвигов компоненты $3d_{5/2}$ основного $3d$ уровня атомов германия, адсорбированных на реконструированной грани $\text{Si}(001)(4\times 2)$, показали, что их химический сдвиг зависит от конфигурации адсорбционного комплекса. При внедрении одного атома германия в кристаллическую подложку сдвиг положителен, а внедрение двух атомов приводит к отрицательному химическому сдвигу.*

Ключевые слова: гетеропереходы; остовные уровни; буглированная поверхность; димеризованная поверхность

*Розрахунки (ТФП, B3LYP, 6-31 G**) хімічних зсувів компоненти $3d_{5/2}$ остівного рівня атомів германію, адсорбованих на реконструйованій грані $\text{Si}(001)(2\times 4)$, показали, що їх хімічний зсув залежить від конфігурації адсорбційного комплексу. При впровадженні одного атома германію у кристалічну підкладку зсув позитивний, а впровадження двох атомів призводить до негативного хімічного зсуву.*

Ключові слова: гетеропереходи; остівні рівні; бугльована поверхня; димеризована поверхня

*Calculations (DFT, B3LYP, 6-31 G**) chemical shifts of the components $3d_{5/2}$ of core level of germanium atoms adsorbed on the reconstructed $\text{Si}(001)(2\times 4)$ face have shown that their chemical shift depends on the configuration of the adsorption complex. When introducing a germanium atoms into the crystalline substrate shift is positive, and the introduction of two atoms leads to the chemical shift negative.*

Keywords: heterojunctions; core levels; buckled surface; surface dimers

При формировании гетероперехода между квантовой точкой германия и реконструированной поверхностью $\text{Si}(001)(4\times 2)$ одновременно или последовательно протекают несколько стадий [1, 2]. Важнейшая из них – образование поверхностных димеров $>\text{Ge}-\text{Ge}<$ над рядом асимметричных $>\text{Si}-\text{Si}<$ поверхностных димеров буглированной поверхности. В дальнейшем, учитывая небольшое различие ковалентных радиусов атомов Si (1,17 Å) и Ge (1,22 Å), возможно диффузионное проникновение последних в кристаллическую подложку с выходом из нее атомов кремния, которые формируют смешанные $>\text{Si}-\text{Ge}<$ поверхностные димеры. Все это, вместе с тепловым движением атомов приводит к размытию гетероперехода Ge/Si [3], вследствие чего имеет место неконтролируемое ухудшение эксплуатационных свойств соответствующих устройств твердотельной электроники.

В связи с этим возникает необходимость корректной оценки мест локализации атомов Ge на границе раздела Ge/Si между квантовой точкой германия и кристаллической подложкой $\text{Si}(001)(4\times 2)$.

Наиболее точная и исчерпывающая информация о локальном окружении атомов в молекулярных системах, к которым можно отнести и адсорбционные комплексы на поверхности твердого тела, содержится в фотоэлектронных спектрах [1]. При наличии соответствующих моделей они позволяют дать адекватную интерпретацию опытных данных относительно плотности одноэлектронных состояний в широком интервале энергии [4, 5]

Теоретически рассчитанные спектры остовных уровней обычно изображаются в виде зависимости интенсивности линий от энергии связи электрона. При этом их подают либо в абсолютной шкале энергий связывания, или за нуль энергетической шкалы принимают энергию связи в соответствующем изолированном атоме. Кроме

того, при сопоставлении результатов квантовохимических расчетов с экспериментальными данными часто используют масштабирующие множители. Так, в [4] для остоного 1s электрона атома германия (Ge(1s)) приведено значение что $E_i = 11104,0$ эВ, а согласно выполненным нами расчетов эта энергия связи составляет 10850,5 эВ, т.е. их отношение равно 1,0234. Именно этот коэффициент был использован в настоящей работе при подаче соответствующих данных. Положительным энергетическим сдвигом характеризуются атомы, энергии остоных уровней которых обладают абсолютными значениями энергии связи, большими, чем у изолированных атомов, а отрицательными сдвигами – атомы с меньшими значениями энергии связи.

Ниже приведены результаты расчета плотности одноэлектронных состояний ряда кластеров: кластер А, брутто-формула $\text{Si}_{94}\text{Ge}_2\text{H}_{24}$, представляет участок релаксированной поверхности $\text{Si}(001)(4 \times 2)$ с поверхностным димером >Ge-Ge< , расположенный над рядом поверхностных димеров >Si-Si< , кластеры А1, А2, А3 и А4 моделируют конфигурации с различной локализацией атома Ge в приповерхностной области подложки.

Все расчеты равновесного пространственной структуры и электронного строения исследованных кластеров выполнены методом теории функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базисном наборе 6-31 G**.

В [6] было показано, что наиболее устойчивым является кластер А, содержащий чистый поверхностный димер >Ge-Ge< , в то время как энергия кластеров А1 – А4 с чистым >Si-Si< (кластеры А1 и А4) и смешанным >Si-Ge< (кластеры А2 и А4) поверхностными димерами несколько выше, чем для кластера А. Это свидетельствует об эндотермичности обмена атомов Ge димера >Ge-Ge< и одного или двух атомов Si подложки (рис. 1).

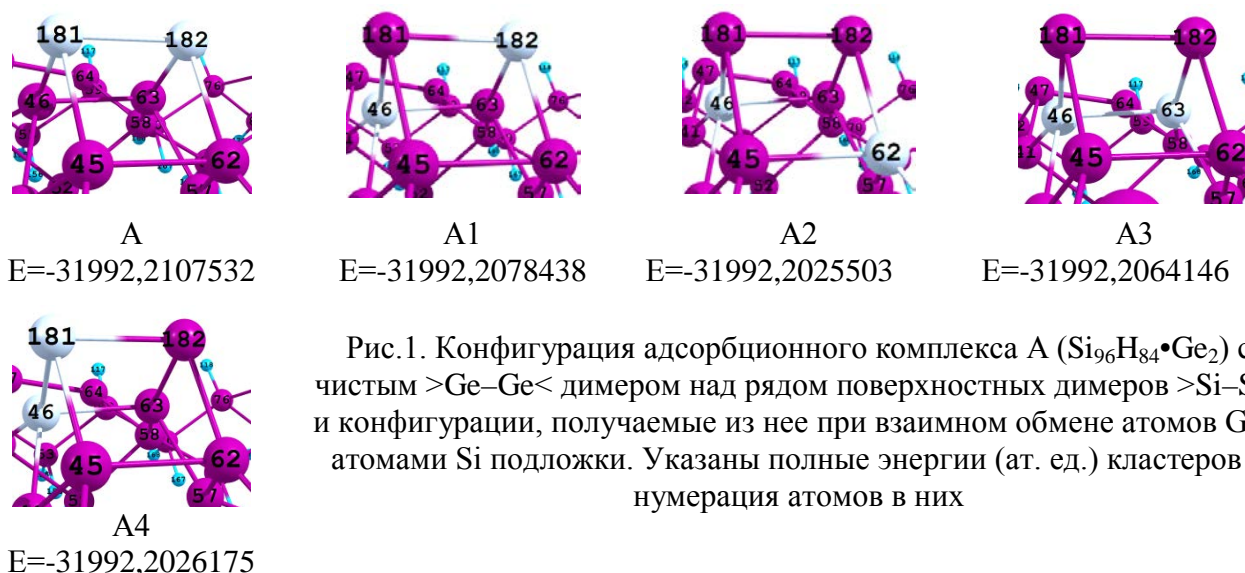


Рис.1. Конфигурация адсорбционного комплекса А ($\text{Si}_{96}\text{H}_{84}\bullet\text{Ge}_2$) с чистым >Ge-Ge< димером над рядом поверхностных димеров >Si-Si< и конфигурации, получаемые из нее при взаимном обмене атомов Ge с атомами Si подложки. Указаны полные энергии (ат. ед.) кластеров и нумерация атомов в них

Из рис. 2, на котором показано положение линий, отвечающих энергиям связывания остоных 2p-, 3s-, 3p- и 3d-электронов молекулы Ge_2 , видно, что 2p- и 3p-уровни – спин-орбитальные дублеты, которые состоят из $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$ и $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$

компонент со спин-орбитальным расщеплением 0,12 и 0,30 эВ соответственно. Спектр плотности $Ge(3d)$ состояний имеет более сложную структуру и помимо максимумов, отвечающих компонентам спин-орбитального расщепления $3d_{3/2}$ и $3d_{5/2}$, содержит еще два дополнительных максимума, что является следствием образования внутренних молекулярных орбиталей (ВМО) [7] из атомных орбиталей остовных электронов полностью заполненной $3d$ -оболочки.

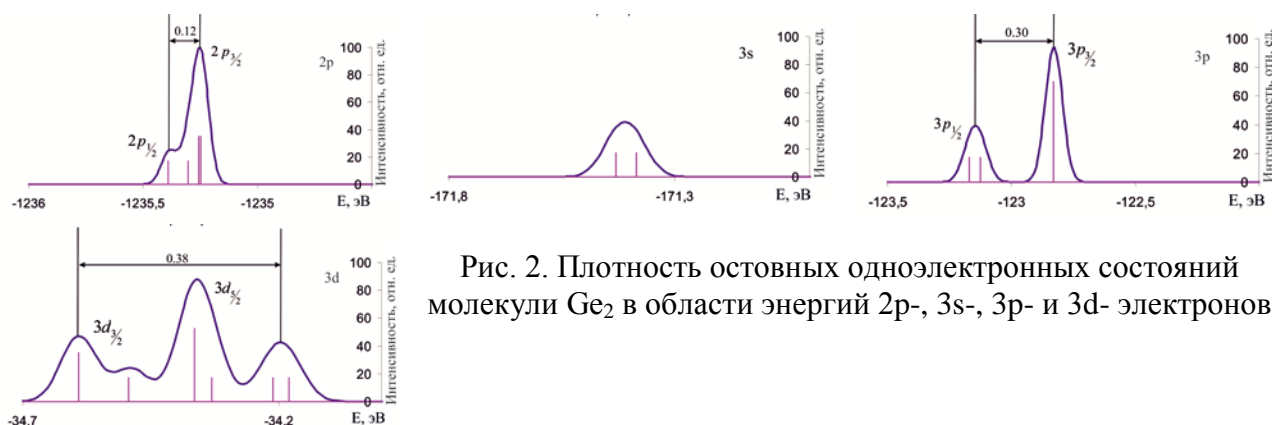


Рис. 2. Плотность остовных одноэлектронных состояний молекулы Ge_2 в области энергий 2p-, 3s-, 3p- и 3d- электронов

Спектр плотности одноэлектронных состояний кластера $Si_{96}H_{24}Ge_2$ (рис. 3) показывает, что линии 2s- и 3s- имеют бимодальную форму, отражающую неэквивалентность атомов германия в поверхностном димере $>Ge-Ge<$ реконструированной поверхности $Si(001)(4\times 2)$, а именно один из них находится в *down*-, а второй в *up*-положении. К тому же, интенсивность $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$, а также $3p_{3/2}$ и $3p_{1/2}$, компонент практически одинакова, что не соответствует теоретическим положениям о заселенности соответствующих уровней, как это имеет место для молекулы Ge_2 . Форма линии участка спектра, отвечающего энергии 3d-электронов атома германия, отличается от бимодальной и в некоторой степени сохраняет мотивы формы этой линии молекулы Ge_2 . Следует отметить, что в данном случае ее усложненная форма обусловлена не только формированием ВМО, но и уже упомянутой неэквивалентностью атомов германия в поверхностном димере $>Ge-Ge<$. Это может служить косвенным свидетельством наличия в адсорбционной фазе германия на поверхности $Si(001)(4\times 2)$ молекул Ge_2 .

Анализ плотностей электронных остовных уровней в области энергий 3s-, 3p- и 3d-электронов атома германия в кластерах А, А1 – А4 показывает, что наиболее чувствительным к взаимному расположению атомов германия и кремния в них оказалось положение 3d-уровня.

Расчеты показали, что сдвиги уровней спин-орбитальной компоненты $3d_{5/2}$ кластеров А1 – А4 относительно их положения в кластере А составляют +0,12, -0,08, -0,07 и 0,10 соответственно. Это позволяет заключить, что перемещение атомов германия поверхностного димера $>Ge-Ge<$ в объемную фазу подложки приводит к увеличению абсолютных значений энергии связывания 3d-электронов для кластеров А1 и А4. Для кластеров А2 и А3 с чистым димером $>Si-Si<$ на поверхности и двумя атомами германия в кристаллической подложке этот сдвиг отрицателен и намного меньший по абсолютной величине.

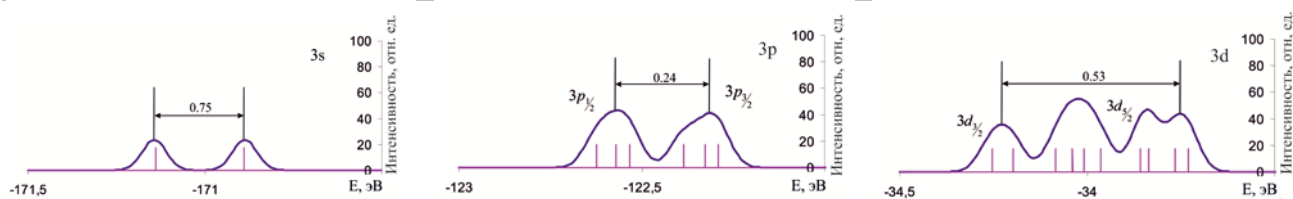


Рис. 3. Плотность основных электронных состояний кластера А в области энергий атомных орбиталей 3s-, 3p-, и 4d- атома германия

Для объяснения полученных в расчетах результатов целесообразно перейти на привычные для химиков представления об эффективных зарядах на атомах и переносе заряда между ними. Обобщение результатов трактовки сдвигов в фотоэлектронных спектрах показало, что уже грубое приближение «электростатического потенциала», при котором изменение энергии связи электрона основного уровня рассматривается как функция эффективного заряда (q) «самого атома» и эффективных зарядов остальных атомов (кулоновское взаимодействие точечных зарядов), дает очень хорошее соответствие между рассчитанными и наблюдаемыми значениями E_i . Следовательно, существует основная, преобладающая зависимость в изменении энергии связи основных электронов: E_i повышается при оттягивании электронной плотности из электронной оболочки рассматриваемого атома к его соседям и понижается при переносе электронной плотности от соседних атомов на рассматриваемый.

Согласно принятой схеме, энергия связи электрона основного уровня должна определяться в основном двумя факторами: формальной степенью окисления атома, которую можно отождествить с формальным зарядом, и относительными донорно-акцепторными свойствами этого атома и его соседей.

Расчетные данные засвидетельствовали, что если два атома германия (номера 181 и 182) в кластере А входят в состав димера $>\text{Ge}-\text{Ge}<$, то заряды на них отрицательные, в то время как сумма зарядов их соседей положительная. В кластере А1 атом Ge(46) внедрен в подложку и его отрицательный заряд возрастает до -0,081 ат.ед. ($q(\text{Ge}(182)) = -0,065$ ат.ед.), увеличивается также и положительная сумма зарядов на соседних атомах по сравнению с кластером А (для атомов Ge(46) Ge(182) она составляет 0,074 и 0,118 ат. ед. соответственно), что и вызывает положительный химический сдвиг энергии связывания основного электрона относительно кластера А.

Кластер А2 содержит атомы Ge(46) и Ge(62) в кристаллической подложке, заряды на которых составляют -0,023 и -0,010 ат.ед. соответственно при также положительной, но заметно меньшей, сумме зарядов соседних атомов. Как и следовало ожидать, согласно приближению электростатического потенциала, это приводит к отрицательному химическому сдвигу.

Для кластера А3 ситуация несколько сложнее ибо неизменность заряда на атоме Ge(46) по сравнению с кластером А и уменьшение отрицательного заряда на Ge(63) до -0,006 ат.ед., вместе с отрицательной суммой зарядов ближайших атомов, влекут за собой возрастание роли второго фактора, а именно донорно-акцепторных свойств атомов кремния, окружающих их, что и объясняет отрицательный химический сдвиг.

В кластере А4 атомы Ge связаны между собой непосредственно, один из которых Ge(181) входит в состав смешанного димера $>\text{Si}-\text{Ge}<$, а второй Ge(46)

локалізований в кристаллической підложці, заряд якого становить $-0,118$ ат.ед., а сума зарядів, оточуючих його, рівна $+0,116$ ат.ед. Таке розподілення заряду, аналогічно розподіленню в кластері $A1$, приводить до позитивному хімічному зсуву компоненти $3d_{5/2}$ лінії $Ge(3d)$.

Таким чином, виконані розрахунки зсувів основних рівнів енергії в адсорбційних комплексах $Si_{94}Ge_2H_{24}$ дозволили зробити висновок:

- атомні орбіталі повністю заповненої d -підоболочки атома германію беруть участь в утворенні ВМО, обумовлюючи високу енергію зв'язування поверхнового димера $>Ge-Ge<$;

- для кластерів $Si_{94}Ge_2H_{24}$ з одним атомом германію, введеним в кристаллическую підложку кремнію, хімічний зсув компоненти $3d_{5/2}$ лінії $Ge(3d)$ позитивний, що відповідає підвищенню енергії зв'язування відповідних електронів порівняно з кластером, що містить поверхновий димер $>Ge-Ge<$. Для кластера з двома атомами германію в підложці хімічний зсув негативний.

Література

1. Гомоюнова М.Г., Пронин І.І. Фотоелектронна спектроскопія основних рівнів атомів поверхні кремнію. (Обзор) // Журнал технічної фізики. – 2004. – Том 74, вип. 10. – С. 1–34.
2. Шкляев А.А., Ічікава М. Створення наноструктур германію і кремнію з допомогою зонда скануючого тунельного мікроскопа // Успехи фізических наук. – 2006. – Том 176, № 9. – С. 913–930.
3. Ratto F., Locatelli A., Fontana S., Kharrazi S., Ashtaputre S., Kulkarni S.K., Heun S., and Rosei F. Diffusion Dynamics during the Nucleation and Growth Ge/Si Nanostructures on Si(111) // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V. 96. – P. 1–4.
- Зигбан К., Норлінг К., Фальман А. і др. Електронна спектроскопія // М. – 1971. – С. 493.
4. Бриггс Д., Сух М.П. Аналіз поверхні методами оже- і рентгеновської фотоелектронної спектроскопії // М. – 1987. – С. 598.
5. Ткачук О.І., Теремінська М.І., Лобанов В.В. Структура димерних адсорбційних комплексів Ge на грані $Si(001)$ // Поверхність. – 2013. Вип. 5(20). С. 26–33.
6. Тетерин Ю.А., Гагарин С.Г. Внутрішні валентні молекулярні орбіталі сполучень і структура рентгеноелектронних спектрів // Успехи хімії. – 1996. – С. 895–917.