

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

- основное электронное состояние нечетноэлектронных изомеров УНК-N C<sub>95</sub>N в некоторых случаях, в зависимости от положения в них атома азота, не дублетное;
- наиболее устойчивыми из кластеров C<sub>95</sub>N 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.* Структура 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<sub>5/2</sub>) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНФИГУРАЦИИ АДСОРБЦИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ Ge НА ГРАНИ Si(001)(4×2)

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

### ПОЛОЖЕННЯ ОСТІВНОГО РІВНЯ Ge(3d<sub>5/2</sub>) В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД КОНФІГУРАЦІЇ АДСОРБЦІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ Ge НА ГРАНІ Si(001)(4×2)

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

### CORE LEVEL POSITION Ge(3d<sub>5/2</sub>) 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](mailto:tkachuk_olya@bigmir.net)

*Расчеты (ТФП, ВЗLYP, 6-31 G\*\*) химических сдвигов компоненты  $3d_{5/2}$  остоного  $3d$  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, ВЗLYP, 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 основного  $1s$  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 основных 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  $Si_{94}Ge_2H_{24}$ , представляет участок релаксированной поверхности  $Si(001)(4 \times 2)$  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).

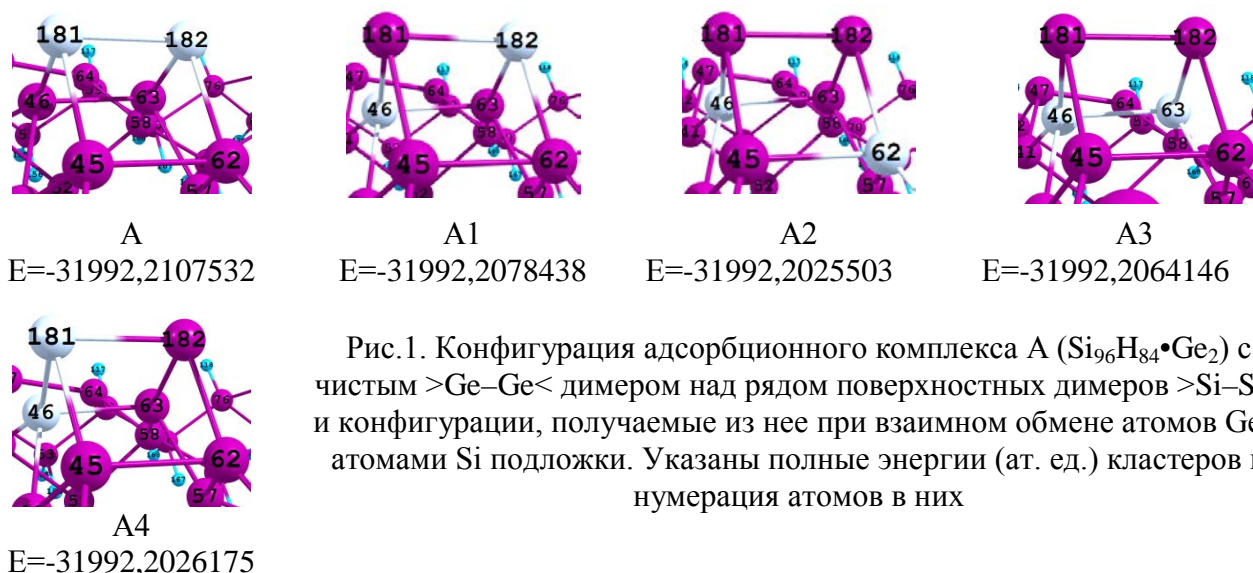


Рис.1. Конфигурация адсорбционного комплекса А ( $Si_{96}H_{84} \bullet Ge_2$ ) с чистым  $>Ge-Ge<$  димером над рядом поверхностных димеров  $>Si-Si<$  и конфигурации, получаемые из нее при взаимном обмене атомов Ge с атомами Si подложки. Указаны полные энергии (ат. ед.) кластеров и нумерация атомов в них

Из рис. 2, на котором показано положение линий, отвечающих энергиям связывания основных  $2p$ -,  $3s$ -,  $3p$ - 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.

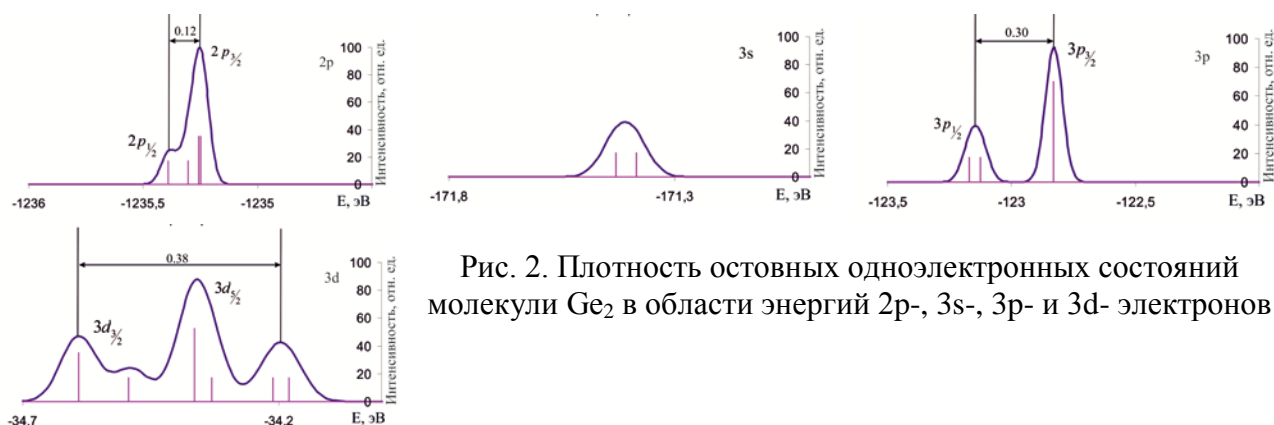


Рис. 2. Плотность остовных одноэлектронных состояний молекулы  $Ge_2$  в области энергий  $2p$ -,  $3s$ -,  $3p$ - и  $3d$ - электронов

Спектр плотности одноэлектронных состояний кластера  $Si_96H_{24}Ge_2$  (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 вторых 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.

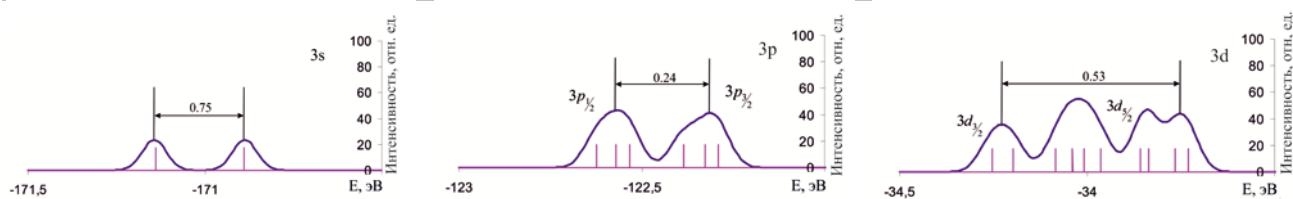


Рис. 3. Плотность основных электронных состояний кластера А в области энергий атомных орбиталей 3s-, 3p-, и 4d- атома германия

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, превалирующая 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  $>Ge-Ge<$ , 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. ( $q(Ge(182))=-0,065$  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 атом, 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  $>Si-Ge<$ , 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 германія беруть участь в утворенні ВМО, обумовлюючи високу енергію зв'язування поверхнового димера  $>Ge-Ge<$ ;

- для кластерів  $Si_{94}Ge_2H_{24}$  з одним атомом германія, вбудованим 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 германія 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 германія і кремнію з допомогою зонди скануючого тунельного мікроскопа // Успіхи 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 // Успіхи хімії. – 1996. – С. 895–917.