

О.Ю. Ананьїна, О.С. Яновський, А.П. Котляров

## Моделювання взаємодії атомарного водню з вакансійним дефектом на поверхні Ge(100)

*Запорізький державний університет,  
вул. Жуковського 66, м. Запоріжжя, 69063, Україна, email: [ananyina@zsu.zp.ua](mailto:ananyina@zsu.zp.ua)*

У роботі представлені результати квантовохімічних розрахунків процесів адсорбції і десорбції водню на кластерах, що моделюють вакансійні дефекти на Ge(100). Обговорюються можливі механізми протікання цих реакцій при різних ступінях покриття таких поверхонь дигідридною і моногідридною хемосорбційними фазами. Проводиться порівняння результатів моделювання з існуючими експериментальними даними для упорядкованих і модифікованих поверхонь Ge.

**Ключові слова:** поверхня Ge(100), димер, атомарний водень, вакансійний дефект, адсорбція, десорбція, МОРАС.

*Стаття постуила до редакції 11.02.2003; прийнята до друку 23.08.2003.*

### I. Вступ

Розвиток фізики поверхні і її технічних застосувань висунув ряд нових наукових проблем. Головна з них складається в необхідності проникнути в мікромеханізми різних поверхневих явищ, розкрити причини останніх на атомному рівні і знайти взаємозв'язок між ними. При утворенні дефекту на поверхнях напівпровідників такі ефекти як реконструкція поверхні, локальна регібридизація електронних орбіталей і навіть утворення або розрив зв'язків між поверхневими атомами можуть істотно впливати як на енергетику, так і на кінетику гетерогенної хімічної реакції і сильно ускладнити існуючі моделі адсорбції і десорбції [1-3]. Метою роботи є уточнення деяких деталей моделей адсорбції і десорбції водню на поверхні Ge(100) з вакансійним дефектом. Так згідно експериментальним даним [4,5], дигідридна фаза на чистій упорядкованій поверхні Ge (на відміну від Si) не утворюється (фаза GeH<sub>2</sub> виникає тільки після попереднього дефектоутворення, наприклад, за допомогою іонного опромінення). Тому викликає інтерес спроба квантовохімічного моделювання взаємодії атомарного водню з модифікованими поверхнями Ge(100). В попередніх роботах [6,7] викладаються результати такого моделювання для вакансійного дефекту на поверхнях Si(100). Становить інтерес провести порівняння взаємодії з воднем дефектних поверхонь Si(100) та Ge(100). Потрібно відзначити, що незважаючи на схожі фізико-хімічні об'ємні властивості Ge і Si, на

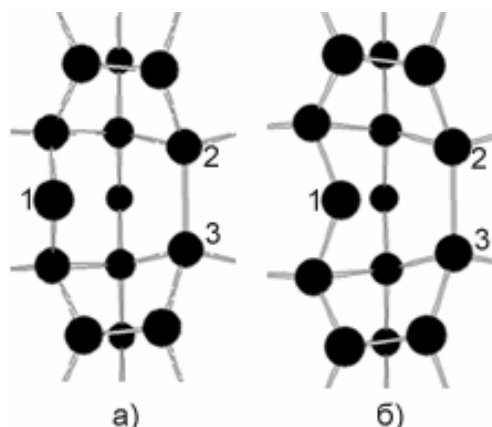
ідентичність реконструкції поверхонь Si і Ge(100), взаємодія з воднем відбувається по дещо різних механізмах, що підтверджують і існуючі експериментальні дані [4,5].

Нами проводилися розрахунки в рамках напівемпіричного методу MNDO (модифіковане нехтування диференціальним перекриттям) програмного пакету МОРАС для кластера Ge<sub>33</sub>. Розраховувалися геометрія і повна енергія кластера, порядки зв'язків атомів, значення електронної густини на них, заселеності атомних орбіталей, молекулярні, локалізовані орбіталі. Методика проведення розрахунків докладно описана в більш ранніх роботах [6,7].

### II. Результати та їх обговорення

*Чиста поверхня.* Характеристикою атомарно-чистої грані Ge(100)-(2x1) є надгратка з рядами асиметричних димерів [2,8]. У результаті розрахунків чистої поверхні Ge(100), модифікованої наявністю вакансійного дефекту, отримані два відносно стабільних стани (рис. 1,а,б): основний (стан 1) і квазірівноважний (стан 2), відділений від основного енергетичним бар'єром у 8,5 ккал/моль (~0,37 eV). На відміну від Ge для дефекту на поверхні Si отримані основне і три квазірівноважних стани [6]. При моделюванні вакансійного дефекту на поверхні Ge(100) і аналізі композицій молекулярних орбіталей передбачалося, що потенційними центрами адсорбції будуть атом, що залишився, дефектного димера Ge<sub>1</sub>, атоми другого шару в області вакансії Ge<sub>2</sub> і Ge<sub>3</sub>, що

утворюють зв'язок між собою, і атоми сусідніх димерів, асиметрія яких з появою вакансії зросла.



**Рис. 1.** Вакансійний дефект на поверхні Ge(100): а) стан 1, що відповідає мінімуму енергії; б) стан 2. На всіх рисунках чорним кольором позначені атоми Ge, сірим – атоми H.

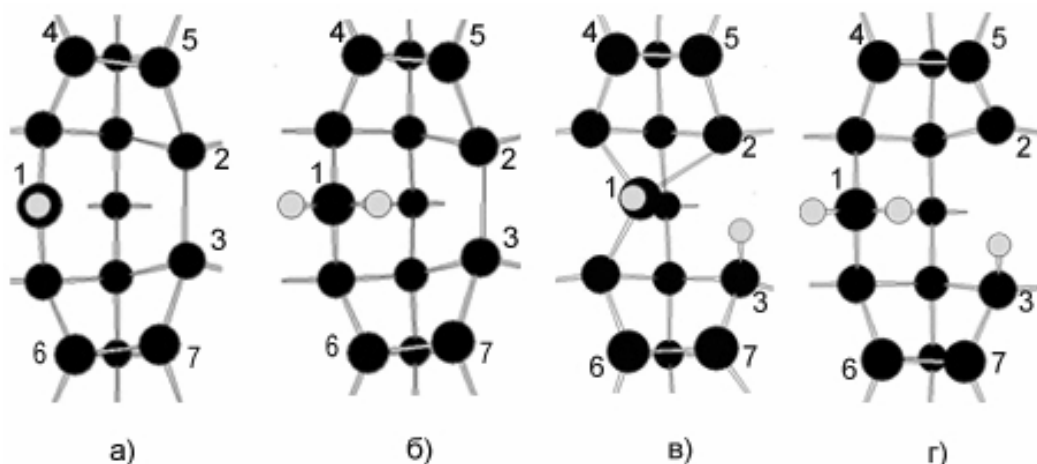
Для чистої поверхні з вакансійним дефектом адсорбція водню переважно відбувається на атом, що залишився, дефектного димера Ge1. Бар'єр адсорбції для дефекту, що знаходиться у стані 1, склав 10 ккал/моль ( $\sim 0,43$  eV), у стані 2 – 14 ккал/моль ( $\sim 0,6$  eV). Наявність бар'єру пояснюється витратами на регібридизацію орбіталей атома Ge1. При моделюванні адсорбції водню на атоми сусідніх димерів Ge4-Ge5 чистої поверхні, адсорбційні бар'єри склали 16 ккал/моль ( $\sim 0,69$  eV) для «нижнього» атома (Ge5) і 20 ккал/моль ( $\sim 0,86$  eV) для «верхнього» атома (Ge4). Значення цих бар'єрів пояснюється впливом атома Ge1, високоенергетична ненасичена орбіталь якого є дуже активною. Але при насиченому воднем зв'язку Ge1, адсорбція на атоми сусідніх димерів відбувається майже без бар'єру, при цьому на поверхні утворюється моногібридна хемосорбційна фаза (рис. 3,а). Адсорбція на атоми другого шару Ge2,3 вимагає розриву зв'язку між ними, цим визначається величина адсорбційного бар'єру 18 ккал/моль ( $\sim 0,77$  eV). Отже атом

дефектного димера Ge1 є переважним адсорбційним центром, те саме спостерігалось і для вакансійного дефекту на поверхні Si(100). Потім водень насичує зв'язки атомів сусідніх димерів, а в останню чергу атоми другого шару Ge2,3. Для Si подальша послідовність адсорбції водню є зворотною. Це пояснюється тим, що для дефекту на поверхні Si(100) атоми другого шару в області вакансії не утворюють зв'язок між собою в трьох з чотирьох можливих станів дефекту [6], бо не наближуються на відстань достатню для утворення зв'язку. Довжина зв'язку в об'ємі Si менша ніж в Ge, але при утворенні димерів на поверхнях Si,Ge(100)-(2x4) довжина димерного зв'язку в Si ( $2,38 \text{ \AA}$ ) більша ніж в Ge ( $2,28 \text{ \AA}$ ) [6].

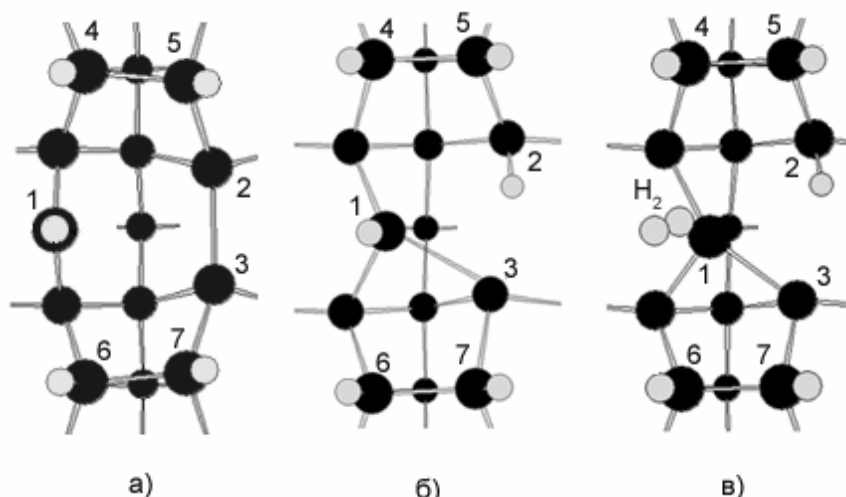
Потрібно відзначити, що при адсорбції водню на дефект у стані 2 (рис. 1,б) він отримує геометрію стану 1 (рис. 2,а), за винятком адсорбції на один з атомів другого шару, коли стану з мінімальною енергією відповідає геометрія стану 2 (атом Ge1 і Ge2 чи Ge3 утворюють зв'язок між собою).

При адсорбції водню повна енергія кластера зменшується, причому адсорбція водню на атом дефектного димера Ge1 дає стан на 5 ккал/моль ( $\sim 0,22$  eV) нижче по енергії, чим стан з адсорбованим воднем на будь-якому атомі сусідніх димерів.

*Моногібридна фаза.* Для даної хемосорбційної фази досліджувалася реакція десорбції і адсорбції водню для атомів Ge в області вакансії в залежності від ступеня покриття воднем димерів у сусідніх з дефектом рядах. Малі покриття моделювалися відсутністю водню на цих димерах (рис. 2,а), великі – цілком насиченою моногібридною фазою (рис. 3,а). Розрахунки подальшої взаємодії з воднем кластера з моногібридною фазою на атомі Ge1 дефектного димера (рис. 2,а) показують, що водень переважно насичує обірваний зв'язок атома Ge1, утворюючи на ньому дигібридну фазу (рис. 2,б). Адсорбція водню на Ge1 приводить до гібридизації його орбіталей близької до  $sp^3$  і зниженню повної енергії кластера (такий стан має мінімальну енергію в порівнянні зі станами дефекту при адсорбції водню на атоми оточення 2, 3, 4, 5, 6, 7).



**Рис. 2.** Частина кластера Ge<sub>33</sub>, що моделює поверхню Ge(100) з вакансійним дефектом: а) моногібридна фаза на атомі Ge1; б) дигібридна фаза на атомі Ge1; в) моногібридна фаза на атомах Ge1 і Ge3, дефект має геометрію стану 2; г) дигібридна фаза на Ge1 моногібридна на Ge3, дефект має геометрію стану 1.



**Рис. 3.** Частина кластера  $Ge_{33}$ , що моделює поверхню  $Ge(100)$  із вакансійним дефектом: а) моногідридна фаза на атомах  $Ge$  першого шару; б) моногідридна фаза на всіх поверхневих атомах  $Ge$ ; в) десорбція водню з атома дефектного димера  $Ge1$ .

Потім водень адсорбується на атоми сусідніх димерів 4-5 і 6-7, адсорбція відбувається майже без бар'єру. При адсорбції спочатку водень насичує обірваний зв'язок (орбіталь) нижнього атома димера, потім адсорбується на верхній. Це погоджується з результатами експериментальних робіт [4,5], у яких відзначалася можливість існування таких переважних центрів адсорбції атомарного водню на поверхневі димери  $Ge$ . Адсорбція водню приводить до утворення моногідридної хемосорбційної фази на поверхневих димерах  $Ge$  (рис. 3,а).

Найменша ймовірність адсорбції на область вакансії (атоми другого шару  $Ge_{2,3}$ ). У випадку адсорбції водню на атоми  $Ge_2$  чи  $Ge_3$  дефект здобуває геометрію стану 2 (рис. 2,в).

Становлять інтерес деякі результати моделювання адсорбції водню на вакансійний дефект з геометрією стану 2 (рис. 2,в). Так при моделюванні адсорбції водню на атом дефектного димера  $Ge1$  із моногідридною фазою (рис. 2,в) може відбуватися десорбція молекулярного водню. Бар'єр десорбції 10 ккал/моль ( $\sim 0,43$  eV) значно менший за адсорбційний бар'єр 23 ккал/моль ( $\sim 0,99$  eV). Хоча в результаті десорбції дефект залишається в стані 2 із повною енергією на 52 ккал/моль ( $\sim 2,24$  eV) вище стану 1, до якого б привела адсорбція водню на  $Ge1$  (рис. 2,г).

При великих покриттях поверхневих димерів моногідридною фазою (рис. 3,а) адсорбція водню перш за все відбувається на атом  $Ge1$ , утворюючи на ньому дигідридну фазу. Бар'єр адсорбції майже відсутній і складає 2 ккал/моль ( $\sim 0,086$  eV). Розрахунки показують, що утворення дигідридної фази на сусідніх димерах при подальшій взаємодії з атомарним воднем ускладнено. Поява над поверхневими димерами  $Ge$  з насиченою моногідридною фазою атомів водню імовірніше за все призведе до десорбції молекулярного водню ніж до розриву димерних зв'язків  $Ge-Ge$  і утворення дигідриду. Адсорбційний бар'єр утворення дигідриду складає 50-60 ккал/моль (2,15-2,58 eV), десорбційний

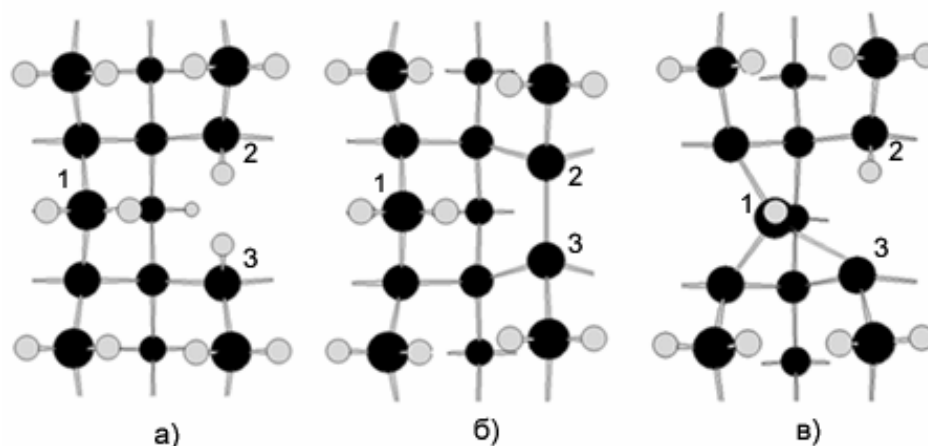
бар'єр набагато менший і складає 18-20 ккал/моль (0,77-0,86 eV). Так, і згідно даним [4,5], дигідридна фаза на чистій упорядкованій поверхні  $Ge$  (на відміну від  $Si$ ) не утворюється (фаза  $GeH_2$  виникає тільки після попереднього дефектоутворення, наприклад, за допомогою іонного опромінення). Таким чином розрахунки підтверджують, що утворення вакансійного дефекту на поверхні  $Ge(100)$  призводить до появи переважного дигідридного центра адсорбції (атом  $Ge1$ ).

При великих покриттях поверхневих димерів моногідридною фазою і насиченні воднем обірваного зв'язку одного з атомів другого шару в області вакансії (рис. 3,б) адсорбції атомарного водню не спостерігається. Дефект має геометрію стану 2.

У такому стані всі зв'язки поверхневих атомів насичені. Адсорбція привела б до розриву або димерних зв'язків і утворенню дигідриду на одному з атомів поверхневих димерів (4-5, 6-7), або до розриву зв'язку атома  $Ge1$  центрального димера з атомом другого шару  $Ge_3$  і утворенню дигідриду на атомі  $Ge1$ , або до насичення зв'язку атома  $Ge_3$ . У двох останніх варіантах дефект набув би геометрію стану 1. Розрахунки показують, що цього не відбувається, найбільш імовірним процесом при взаємодії такої поверхні з атомарним воднем є десорбція водню з поверхні й утворення молекули  $H_2$  (рис. 3,в). Бар'єри десорбції водню для «нижніх атомів» димерів  $Ge_5$ ,  $Ge_7$  складають 4 ккал/моль ( $\sim 0,17$  eV), для «верхніх»  $Ge_4$ ,  $Ge_6$  – 9 ккал/моль ( $\sim 0,39$  eV). Для атома центрального димера  $Ge1$  бар'єр десорбції водню – 7,5 ккал/моль ( $\sim 0,32$  eV). Адсорбційні ж бар'єри набагато більші, але це не означає, що адсорбція взагалі неможлива. Отримані розрахункові результати треба розуміти як перевагу процесу десорбції над адсорбцією для поверхні  $Ge(100)-(2 \times 1)$  з насиченою моногідридною фазою.

*Дигідрида фаза.* Моделювання поверхні з повним насиченням воднем дає єдиний стан, схожий по геометрії на ідеальну поверхню (рис. 4,а).

При дослідженні процесу десорбції з насиченої



**Рис. 4.** Частина кластера  $\text{Ge}_{33}$ , що моделює поверхню  $\text{Ge}(100)$  із вакансійним дефектом: а) повне насичення поверхні воднем; б) атоми  $\text{Ge}2$  і  $\text{Ge}3$  утворюють зв'язок між собою після десорбції з них водню; в) в наслідок десорбції водню з атомів  $\text{Ge}1$  і  $\text{Ge}3$ , дефект набуває геометрію стану 2.

воднем дефектної конфігурації (рис. 4,а) було виявлено, що спочатку відбувається десорбція водню з комплексів  $\text{GeH}_2$ , що належать сусіднім з вакансією димерам. Процес десорбції протікає по одному з механізмів, що описані в роботі [6], а саме  $\text{GeH}_2 + \text{GeH}_2 \rightarrow 2\text{GeH} + \text{H}_2$ , або  $\text{GeH}_2 + \text{GeH}_2 \rightarrow \text{Ge} + \text{H}_2 + \text{GeH} \rightarrow 2\text{GeH} + \text{H}_2$ . Далі водень десорбується з моногідридної фази атомів другого шару в області вакансії (бар'єр десорбції  $\sim 49,4$  ккал/моль =  $2,12$  еВ), при цьому атоми другого шару наближаються один до одного і утворюють зв'язок (рис. 4,б). Десорбція з відокремленого дефектного комплексу  $\text{Ge}1\text{-H}_2$  центрального фрагмента (бар'єр десорбції  $\sim 56$  ккал/моль =  $2,41$  еВ) включає тільки розрив двох зв'язків  $\text{Ge}1\text{-H}$  і утворення молекули  $\text{H}_2$ . Перебудови поверхні чи утворення нових зв'язків не відбувається. Десорбційні бар'єри при розрахунках координати реакції для атомів водню, що насичують зв'язок атомів  $\text{Ge}1$  і  $\text{Ge}2$  або  $\text{Ge}3$  становлять відповідно  $66,2$  ккал/моль ( $2,85$  еВ) і  $67,4$  ккал/моль ( $2,9$  еВ), в результаті десорбції дефект набуває геометрію стану 2 (рис. 4,в). Ці результати дають підстави для висновків, що такий механізм десорбції є найменш імовірним. Кінцевим станом дефекту після повної десорбції водню є стан 1 наведений на рисунку 1а.

### III. Висновки

Таким чином, моделювання взаємодії водню з модифікованою поверхнею  $\text{Ge}(100)\text{-(}2\times 1\text{)}$  показує, що поряд із процесами адсорбції може відбуватися і десорбція молекулярного водню з поверхонь при різному ступені покриття воднем. На ймовірність

протікання того чи іншого процесу впливає геометрія дефекту, яка багато в чому обумовлена його електронним станом. Так, для дефекту, який знаходиться у станах, що вказані на рис. 2,в, 3,б, 4,в, бар'єри адсорбції водню на атом  $\text{Ge}1$  більші за десорбційні бар'єри.

Утворення дефекту на поверхні призводить до появи потенційного дигідридного центру адсорбції ( $\text{Ge}1$ ) на відміну від чистої упорядкованої поверхні. Утворення дигідридної фази на атомах сусідніх із дефектом димерах ( $\text{Ge}4\text{-Ge}5$ ,  $\text{Ge}6\text{-Ge}7$ ) ускладнено на відміну від поверхонь  $\text{Si}(100)\text{-(}2\times 1\text{)}$ . Результати розрахунків добре погоджуються з даними експериментальних робіт [4,5].

Наближення поверхневих атомів  $\text{Ge}$  один до одного (на менші відстані в порівнянні з  $\text{Si}$ ), приводить до утворення досить міцних зв'язків (димерний зв'язок на поверхні, зв'язок між атомами другого шару в області вакансії), чим можна пояснити і складність утворення дигідридної фази на упорядкованих поверхнях  $\text{Ge}(100)\text{-(}2\times 1\text{)}$ . Причини досить суттєвих розбіжностей у механізмах перебудови модифікованих поверхонь  $\text{Si,Ge}(100)\text{-(}2\times 1\text{)}$  та їх взаємодії з атомарним воднем потребують подальшого вивчення та обговорення.

**Ананьїна О.Ю.** – аспірант кафедри ТЕМ;  
**Яновський О.С.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, зав. кафедрою ТЕМ;  
**Котляров А.П.** – асистент кафедри ТЕМ.

- [1] K. Kolasinski, S. Shane, R. Zare. Recombinative desorption of  $\text{H}_2$  on  $\text{Si}(100)\text{-(}2\times 1\text{)}$  and  $\text{Si}(111)\text{-(}7\times 7\text{)}$ : Comparison of internal state distributions // *J. Chem. Phys.*, **97**(5), pp. 1520-1530 (1992).
- [2] K. Kolasinski, W. Nessler, K. Bornscheuer. Beam investigations of  $\text{D}_2$  adsorption on  $\text{Si}(100)$ : On the importance of lattice excitations in the reaction dynamics // *J. Chem. Phys.*, **101**(8), pp. 7082-7094 (1994).
- [3] A. Vittadini, A. Selloni, M. Casarin. Pairing of hydrogen atoms on the  $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$  surface: The role of interactions among dimers // *Phys. Rev. B.*, **49**(16), pp. 11191-11195 (1994).

- [4] А. Яновский, М. Герчиков, А. Панеш и др. Природа центров адсорбции водорода на поверхностях Si(100) и Ge(100) // *ДАН СССР.*, **295**(1), сс. 153-157 (1987).
- [5] А. Яновский, М. Герчиков, А. Панеш. Адсорбционные свойства кремния и германия после ионного облучения // *Поверхность*, **8**, сс. 5-16 (1989).
- [6] А.Н. Горбань, А.С. Яновский, С.В. Коломеец. Взаимодействие водорода с упорядоченными и дефектными поверхностями Si(100) и Ge(100) // *Изв. РАН, сер физическая*, **63**(6), сс. 1253-1265 (1999).
- [7] А. Яновский, С. Коломеец. Моделирование вакансионного дефекта на поверхности Si(100) // *Поверхность. Физика, химия, механика*, **11**, сс. 36-43 (1997).
- [8] J.C. Fernandez, W.S. Yang, H.D. Shih, F. Jona. The 2×1 reconstruction of the Ge(100) surface // *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14**(3), pp. 155-160 (1981).

O.Y. Anan'yina, A.S. Yanovs'ky, A.P. Kotlyarov

## **Simulation of Atomic Hydrogen Interaction with Vacancy Defect on Ge(100) Surface. SSEM**

*Zaporizhzhya State University,  
66, Zhukovsky Str., Zaporizhzhya, 69063, Ukraine, e-mail: [ananyina@zsu.zp.ua](mailto:ananyina@zsu.zp.ua).*

The results of quantum-chemical calculations of hydrogen adsorption and desorption processes on clusters, simulating vacancy defect on Ge(100), are presented in the work. The possible reaction mechanisms at different coverage of such surfaces by dihydride and monohydride chemisorption phases are discussed. The comparison of simulation results with experimental data for ordered and disordered Ge surfaces is carried out.