

ДИФУЗИЯ АТОМА КИСНЮ У ПРИПОВЕРХНЕВІ ШАРИ ІНТЕРФЕЙСУ $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$

Т.В. АФАНАС'ЄВА, О.А. ГРИНЧУК, І.П. КОВАЛЬ, М.Г. НАХОДКІН

УДК 539.2
©2011Національний університет ім. Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601; e-mail: greenchuckaa@gmail.com)

За допомогою розрахунків з перших принципів перевірено можливість переходу одного атома кисню з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами другого приповерхневого шару в зв'язок між атомами другого та третього шарів поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ у випадку адсорбції одного, двох та трьох атомів кисню. Перехід кисню з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами другого приповерхневого шару у зв'язок між атомами другого та третього приповерхневого шарів енергетично не вигідний, коли на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ присутні чисті Si та змішані Si-Ge аддимери. У випадку, коли на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ присутні чисті аддимери Ge, то можлива лише дифузія поодинокого атома кисню. Бар'єр для такої дифузії становить 2,09 еВ. Присутність чистих аддимерів Ge на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ полегшує дифузію атома кисню в глибину більше, ніж присутність чистих Si або змішаних Si-Ge аддимерів.

1. Вступ

Наноструктури, виготовлені на основі гетероструктур Ge/Si, використовуються в сучасній мікро- і наноелектроніці для розробки і створення інтегральних схем, запам'ятовуючих, оптоелектронних та швидкодіючих пристроїв. У технології їх виготовлення використовуються тонкі шари SiO_2 , утворення яких на гетероструктурах відбувається значно складніше, ніж на підкладках із чистого кремнію. Зокрема, в роботах [1–3] було вказано, що у процесах окислення необхідно враховувати дифузію Ge і Si та пасивацію поверхні підкладки, появою на ній атомів Ge [1, 4, 5].

У попередніх роботах, виконаних в нашій лабораторії [5, 6], було показано, що адсорбція атомів кисню супроводжується зсувом остовних рівнів атомів Si підкладки $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$, розташованих на відстані 4 Å від кисню. Значний зсув електронних рівнів 1eV дозволяє дійти до висновку, що при цьому повинні суттєво змінюватись умови дифузії як атомів підкладки, так і адсорбованих атомів кисню. Отже, в цій системі наявна нелокальність взаємодії атомів кисню з поверхнею гетероструктури $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$, яку

необхідно враховувати при побудові моделі окислення з урахуванням впливу дифузії.

У нашій попередній роботі [6] шляхом моделювання процесу адсорбції атомів кисню на поверхню гетероструктури $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ були встановлені найбільш імовірні місця адсорбції одного, двох та трьох атомів кисню. Виявилось, що найбільш імовірним є утворення місткових зв'язків Si-O-Si між атомами димера і атомами 2-го поверхневого шару, утворення таких зв'язків може супроводжуватись переміщенням атомів Ge і Si. Отже, було висловлено гіпотезу, що окислення гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ – це складне явище, у якому можуть брати участь декілька приповерхневих шарів підкладки. Але були відсутні відомості про дифузію кисню на початкових етапах окислення на глибини 2-го і 3-го шарів підкладки. Тому метою роботи було визначення енергетичних бар'єрів дифузії атомів кисню в приповерхневий шар між атомами 2-го і 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ для перевірки можливості участі такої дифузії атомів кисню на початкових етапах окислення гетероструктур $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$.

2. Методика

Для отримання бар'єрів дифузії аналізували розрахункові залежності енергії системи від координат положення атома кисню. Величини бар'єрів для дифузії та енергії структур визначались за допомогою розрахунків з перших принципів з використанням теорії функціонала густини (DFT). Ми використовували гібридний функціонал B3LYP [7] (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr). Для всіх атомів (Si, H, Ge, O) використовували базисний набір N21-3**. Розрахунки здійснювались у програмі GAMESS [8].

Поверхню $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ було модельовано, як і в роботі [6], у вигляді кластера $\text{Si}_{15}\text{H}_{14}\text{Ge}_2$ (рис. 1). Обірвані зв'язки на границях кластера були насичені атомами водню.

У початковому наближенні всі довжини зв'язків Si-Si вибирались такими, як в об'ємі кристалічного

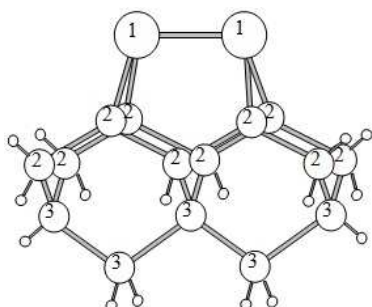


Рис. 1. Кластер ($\text{Si}_{15}\text{H}_{14}\text{Ge}_2$), що моделює поверхню $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$: 1 – атоми аддимера Si або Ge, положення яких оптимізувалися, 2 – атоми Si, положення яких оптимізувалися, 3 – атоми Si, положення яких не оптимізувалися, атоми, що не позначені цифрами – це атоми H

кремнію 2,35 Å, а довжини зв'язків Si–H – 1,48 Å. Під час дифузії зміна положення атома кисню викликає зміну положення сусідніх атомів. Оскільки ми розглядаємо перехід атома кисню з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами 2-го приповерхневого шару у зв'язок між атомами 2-го та 3-го приповерхневого шарів, доцільно при цьому проводити оптимізацію положення атомів аддимера 2-го та 3-го приповерхневого шарів, див. рис. 1. У нашій попередній роботі [6] було показано, що адсорбція 2-го атома кисню приводить до зміни положення атомів, що знаходяться на відстані 4 Å від кисню. Таким чином, при розрахунку стабільних адсорбційних конфігурацій з двома та трьома адсорбованими атомами O доцільно проводити повну оптимізацію координат атомів кластера.

Акт дифузії розглядали як зміну кутових координат θ_{O} та θ_{Si} (рис. 2) при переході атома кисню з початкового стану атома O (коли кисень зв'язаний з атомами аддимера і 2-го приповерхневого шару), рис. 2, *b*, у кінцевий стан (атом O знаходиться у зв'язку між атомами 2-го та 3-го шарів поверхні), рис. 2, *c*.

У процесі розрахунку відстані r_{O} , r_{Si} залишалися незмінними, а змінювалися кути θ_{O} , θ_{Si} . Доцільність використання таких кутових координат для опису процесу дифузії показано в [9]. Початкові стани було визначено, ще у нашій роботі [6]. У цій роботі розраховували $E(r_{\text{O}}, r_{\text{Si}}, \theta_{\text{O}}, \theta_{\text{Si}})$ – залежності енергії кластера від координат реакції при переході O з початкового (рис. 2, *b*) у кінцевий (рис. 2, *c*) стан. Залежності ($E(r_{\text{O}}, r_{\text{Si}}, \theta_{\text{O}}, \theta_{\text{Si}})$) дозволили грубо визначити положення сідлової точки, у якій є лише одна від'ємна друга похідна від енергії системи по одній

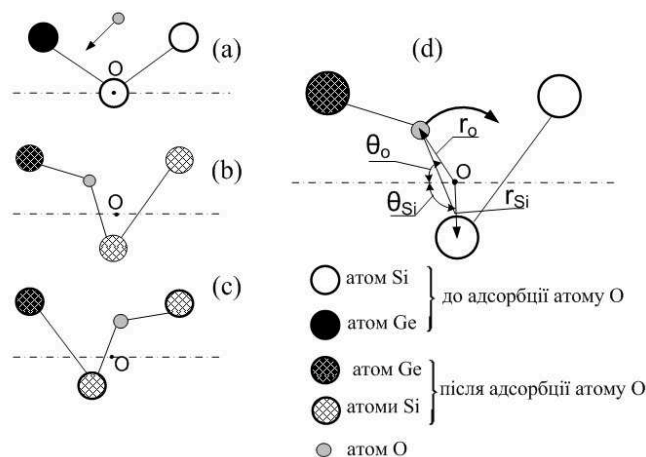


Рис. 2. Положення атомів у кластері: *a* – до адсорбції атомів O, *b* – після адсорбції атома O (початковий стан), *c* – після акту дифузії (кінцевий стан), *d* – координати для опису акту дифузії атома O з початкового в кінцевий стан

із координат. Більш точне положення сідлової точки визначали за допомогою методу QA (Quadratic Approximation) [10]. Вібраційний аналіз у знайденій сідловій точці виявив лише одну від'ємну другу похідну від енергії системи по координаті, що підтвердило, що вона дійсно сідлова. Повний опис процесу дифузії неможливо здійснити за допомогою двох координат реакції, адже збурення, яке виникає завдяки зміні положення атома, що дифундує, змінює положення сусідніх атомів. У свою чергу, сусідні атоми також впливають на поведінку атома, що дифундує. Отже, для коректного опису дифузії потрібно проаналізувати залежність енергії системи від координат усіх атомів кластера та їх мас. Зміну координат усіх атомів кластера під час дифузії з урахуванням їх мас описує y – власна координата реакції (Intrinsic Reaction Coordinate), що визначається як $y = \sqrt{\frac{m}{M}} \Delta q$ (m – маса атома, що зміщується на Δq , M – маса атома вуглецю, Δq – зміна координати атома з масою m), і має розмірність Å [10]. Таким чином, для повного опису процесу дифузії достатньо отримати залежність енергії системи від власної координати реакції, або найбільш енергетично вигідний шлях дифузії. Він визначався методом змінного шагу Runge–Kutta 4-го порядку (RK4) [10]. Під час розрахунку найбільш енергетично вигідного шляху дифузії здійснено оптимізацію координат положення всіх атомів кластера. Після цього перевіряли, чи належать їй точки, які відповідають мінімумам енергії системи та сідловій точці.

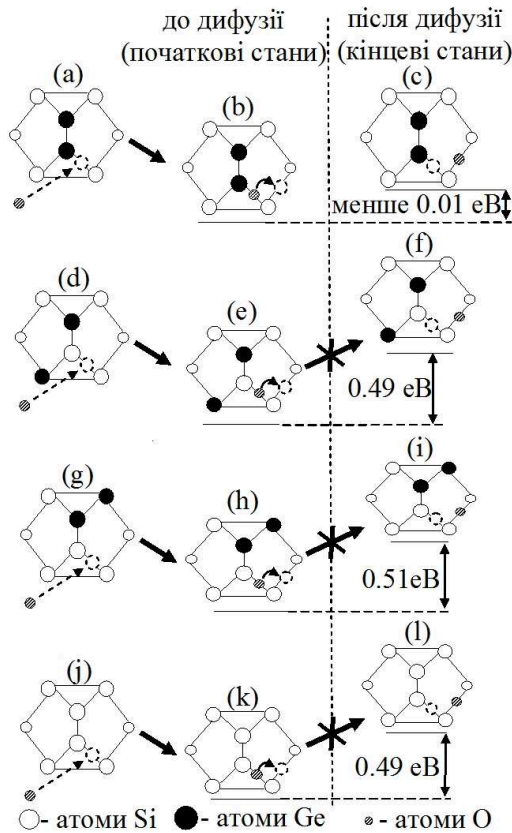


Рис. 3. Найбільш імовірні положення атомів Ge на поверхні Si(001) (a), (d), (g); чиста поверхня Si(001) з аддимерами Si (j); початкові стани – місця адсорбції атома O на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ (b), (e), (h); початковий стан адсорбції O на поверхні Si-Si/Si(001) [11] (k); кінцеві стани дифузії O на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ (c), (f), (i); кінцевий стан дифузії атома O на поверхні Si-Si/Si(001) (l). Маленькими стрілками на (d), (e), (h), (k) вказано напрямок дифузії атома O

3. Результати розрахунків

Насамперед під час розгляду процесу дифузії необхідно порівняти енергії її початкових (де атом O знаходиться у зв'язку між атомами аддимера й атомами 2-го приповерхневого шару) та кінцевих станів (де атом O знаходиться у зв'язку між атомами 2-го та 3-го шарів). Таке порівняння проводили для трьох випадків, коли дифузія у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів відбувалась з початкового стану, що утворюється при адсорбції одного (3.1), двох (3.2) та трьох (3.3) атомів O на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$. Для тих випадків, де дифузія атома O у кінцеві стани енергетично вигідна, визначались бар'єри для дифузії.

3.1. Дифузія атома кисню у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$

У нашій попередній роботі було встановлено найбільш енергетично вигідні місця адсорбції одного атома кисню на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ [6]. Ми вибрали їх як початкові стани для дифузії атома кисню рис. 3, a, d, g. У ролі кінцевих станів дифузії було вибрано структури, де атом O знаходиться в зв'язку між атомами 2-го та 3-го приповерхневого шарів рис. 3, c, f, i. Напрямок дифузії вказаний стрілками на рис. 3, b, e, h, k. Ми провели розрахунок енергій початкових (рис. 3, b, e, h, k) та кінцевих станів дифузії (рис. 3, c, f, i, l) атома кисню.

Початкові стани виявилися більш енергетично вигідними, ніж кінцеві стани на 0,49 eV, 0,49 eV і 0,51 eV для структур з чистими аддимерами Si (рис. 3, k) та змішаними аддимерами Si-Ge (рис. 3, e, h) відповідно. Отже, перехід атома O з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами 2-го шару у зв'язки між атомами 2-го та 3-го шарів поверхні виявився енергетично невигідним, коли поверхня $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ має чисті Si та змішані Si-Ge аддимери.

У випадку чистих Ge аддимерів на поверхні Si(001) (рис. 3, a) різниця в енергіях між початковим та кінцевим станом дифузії не перевищує 0,01 eV (рис. 3, b, c). Отже, дифузія поодинокого атома кисню у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ можлива у випадку, коли поверхню представлено чистими аддимерами Ge.

3.2. Дифузія атома кисню у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ у випадку двох адсорбованих атомів кисню

У роботі [6] було показано, що адсорбція атома O супроводжується зсувом остовних рівнів атомів, що знаходяться на відстані 4 Å від нього. Це може привести до зміни умов дифузії атома O у приповерхневий шар інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$. Тому ми розглянули можливість переходу атома O з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами 2-го шару поверхні (початковий стан) в місткові зв'язки між атомами 2-го та 3-го шарів поверхні (кінцевий стан) за присутності 2-го атома O в сусідньому містковому зв'язку так, як це наведено на рис. 4, a, c, e, g.

Найбільш імовірні місця адсорбції 2-х атомів O на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$, що були знайдені в [6], ми

вибрали початковими станами дифузії атома кисню (рис. 4, *a, c, e*). Напрямок дифузії вказано стрілками на рис. 4, *a, c, e, g*. Розрахунок дифузії із початкових (рис. 4, *a, c, e, g*) в кінцеві стани (рис. 4, *b, d, f, h*) дозволив порівняти енергії цих структур.

Порівняння енергії початкових (рис. 4, *a, c, e, g*) та кінцевих (рис. 4, *b, d, f, h*) станів дифузії атома O показало, що початкові стани більш енергетично вигідні, ніж кінцеві стани на 0,12 eV, 0,86 eV, 0,89 eV і 0,89 eV для структур з чистими аддимерами Ge (рис. 4, *a*), Si (рис. 4, *g*) та змішаними аддимерами Si-Ge (рис. 4, *c, e*) відповідно. Це дозволяє стверджувати, що дифузія атома O у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ енергетично невигідна у присутності 2-го атома O в сусідньому містковому зв'язку. Даний результат зв'язаний з тим, що існування 2+ координованого оксиду Si або Ge є більш енергетично вигідним, ніж існування 1+ координованого оксиду Si або Ge на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ [6].

Зазначимо, що різниці в енергіях між початковими (рис. 4, *a, c, e, g*) та кінцевими станами дифузії атома кисню (рис. 4, *b, d, f, h*) збільшились порівняно з випадком одного атома кисню (рис. 3).

3.3. Дифузія атома кисню у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ у випадку трьох адсорбованих атомів кисню

Далі перевірено можливості для дифузії атома кисню у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ після адсорбції 3-х атомів O. Найбільш енергетично вигідні місця адсорбції трьох атомів кисню на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$, встановлено в [6], були вибрані як початкові стани дифузії атома кисню. У ролі кінцевих станів було вибрано структури, що з'являються після акту дифузії, рис. 5, *b, d, f*, напрямком якої показано стрілками на рис. 5, *a, c, e, g*.

Розрахунок енергій початкових (рис. 5, *a, c, e, g*) та кінцевих станів (рис. 5, *b, d, f, h*) показав, що початкові стани дифузії (рис. 5, *a, c, e, g*) енергетично вигідніші, ніж кінцеві стани дифузії атома O (рис. 5, *b, d, f, h*) на 0,25 eV, 0,88 eV, 0,93 eV, 0,56 eV відповідно. Це свідчить про те, що дифузія атома кисню у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ є енергетично невигідною у присутності двох атомів O в сусідніх місткових зв'язках.

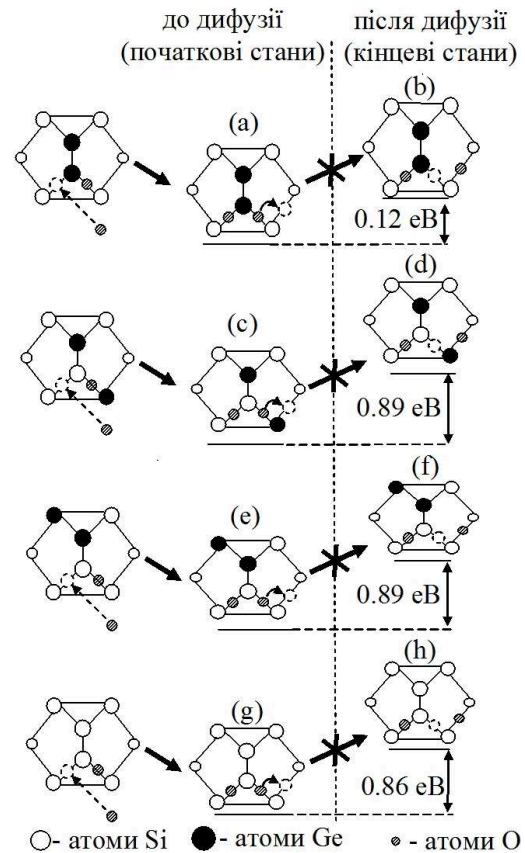


Рис. 4. Початкові стани – енергетично вигідні місця адсорбції двох атомів O на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ (*a*), (*c*), (*e*); початковий стан адсорбції двох атомів O на поверхні Si-Si/Si(001) (*g*) [11]. Маленькими стрілками на (*a*), (*c*), (*e*), (*g*) вказано напрямком дифузії атома O з місткового зв'язку між атомами аддимера та 2-го шару поверхні в містковій зв'язки між атомами 2-го та 3-го шарів у присутності 2-го атома O в сусідньому містковому зв'язку; кінцеві стани дифузії атома O (*b*), (*d*), (*f*), (*h*)

3.4. Дифузія кисню у приповерхневі шари поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$

Вище було показано, що дифузія поодинокого атома O в приповерхневі шари інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ можлива лише тоді, коли на поверхні присутні чисті аддимери Ge. Доцільно визначити бар'єр для такої дифузії (рис. 3, *b*). Для структури, зображеної на рис. 3, (*b*), отримано залежність енергії системи від координат реакції θ_O , θ_{Si} (рис. 2), яку наведено на рис. 6.

Спираючись на отриману залежності енергії системи від координат реакції θ_O і θ_{Si} спочатку було грубо визначено положення сідлової точки та величини бар'єра для дифузії O у випадку, який наведено на рис. 3, *b*, далі ці дані було визначено більш точно.

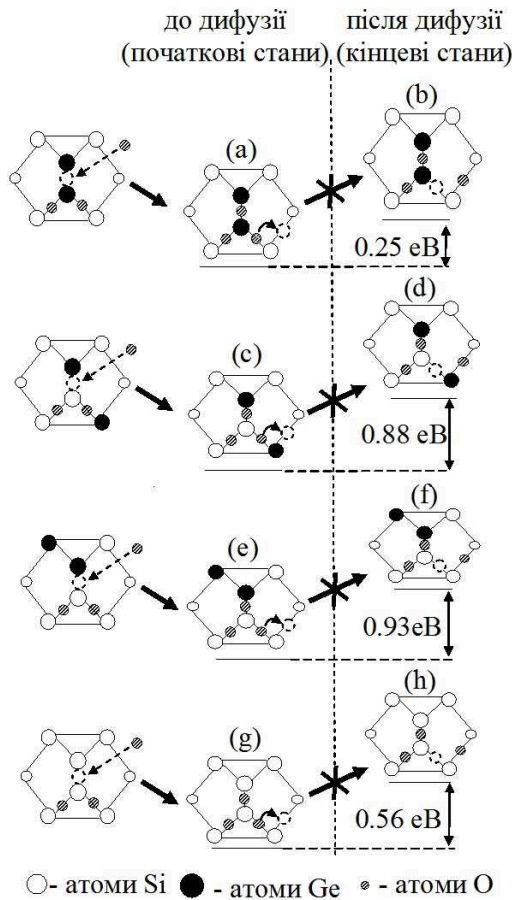


Рис. 5. Початкові стани – найбільш енергетично вигідні місця адсорбції 3-х атомів O на поверхні $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ (a), (c), (e); початкові стани – місця адсорбції трьох атомів O на поверхні Si-Si/Si(001) (g) [10]. Маленькими стрілками на (a), (c), (e), (g) вказано напрямки дифузії O з початкового стану у кінцевий стан (місткові зв'язки між атомами 2-го та 3-го шарів) в присутності двох атомів O в сусідніх місткових зв'язках; кінцеві стани для дифузії атома O (b), (d), (f), (h)

Значення бар'єра дифузії O для структури з чистим аддимером Ge (рис. 4, a) після повної оптимізації координат атомів в кластері становило 2,09 eV.

Далі визначено найбільш енергетично вигідний шлях для переходу атома O з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами 2-го приповерхневого шару у зв'язок між атомами 2-го та 3-го приповерхневого шарів. Залежність енергії системи на цьому шляху від власної координати реакції наведено на рис. 7.

Залежність $E(y)$ (рис. 7) підтвердила, що визначений нами бар'єр для дифузії 2,09 eV дійсно відповідає переходу атома O з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами 2-го шару у зв'язок між атомами 2-го та 3-го шарів поверхні $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$.

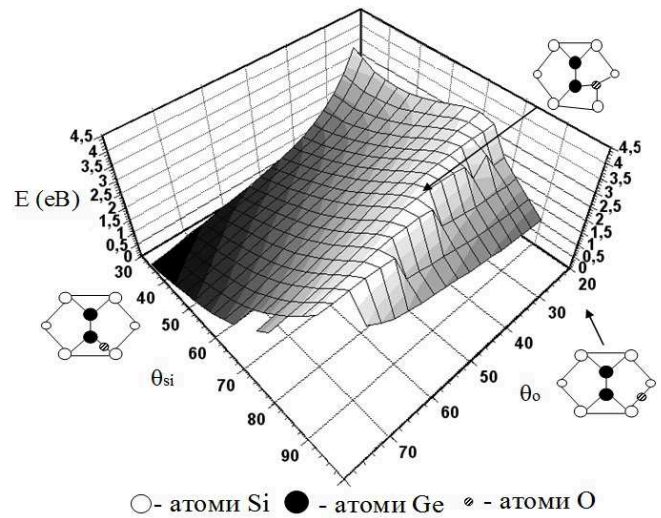


Рис. 6. Залежність енергії системи від координат реакції для структури, наведеної на рис. 4, a

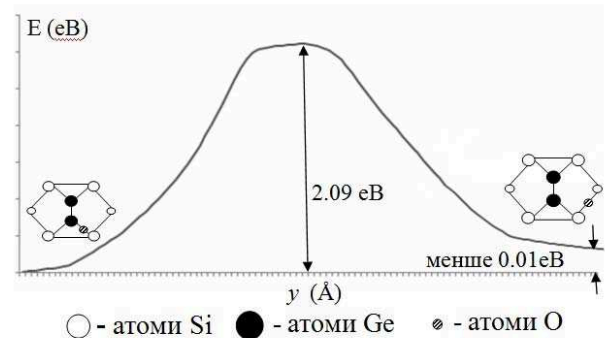


Рис. 7. Залежність енергії системи від власної координати реакції $y = \sqrt{\frac{m}{M}} \Delta q$ (m – маса атома, що зміщується на Δq , M – маса атома вуглецю, Δq – зміна координати атома з масою m) при переході атома кисню з місткового зв'язку між атомами аддимера та атомами 2-го приповерхневого шару в зв'язок між атомами 2-го та 3-го приповерхневого шарів поверхні $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ (рис. 4, a)

4. Обговорення

На початкових етапах окислення (у випадку адсорбції 1-го, 2-х та 3-х атомів O) поверхні $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ з чистими Si (рис. 3, d) та змішаними Si-Ge (рис. 3, b, c) аддимерами, дифузія атома O у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ енергетично невигідна. Коли на поверхні $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ утворюються чисті аддимери Ge (рис. 3, a), дифузія атома O у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $Ge_xSi_{1-x}/Si(001)$ можлива лише у випадку одного адсорбованого атома O. Пі-

сля адсорбції 2-го та 3-го атомів кисню на поверхню $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ з чистими аддимерами Ge (рис. 3,а), дифузія у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ стає енергетично не вигідною. Отже, на початкових етапах окислення поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ атом O взаємодіє з двома приповерхневими шарами (з шаром аддимерів та другим приповерхневим шаром).

У роботі [12] було встановлено, що взаємодія O з чистою поверхнею Ge(001) та поверхнею Si(001), що вкрита атомами Ge у кількості 2 МШ, є однаковою. Це свідчить про те, що атомарний кисень взаємодіє з двома приповерхневими шарами. Цей висновок збігається з висновками роботи [12].

Різниця в енергіях між початковими та кінцевими станами для дифузії поодинокого атома O (Δ_1) та в присутності одного (Δ_2) та двох (Δ_3) атомів кисню в сусідніх місткових зв'язках наведено в таблиці.

Як видно з таблиці, для чистих аддимерів Ge різниця в енергії між початковими та кінцевими станами дифузії атомів O збільшується зі збільшенням кількості адсорбованих атомів O. Отже, адсорбція кожного наступного атома кисню зменшує імовірність дифузії O в глибину, коли на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ з'являються аддимери Ge. Найменшу різницю енергій між початковими та кінцевими станами дифузії атома кисню зафіксовано для чистих аддимерів Ge на поверхні Si(001) (див. таблицю). Ця різниця є найменшою для дифузії як поодинокого атома O (Δ_1), так і для дифузії атома кисню в присутності 1-го (Δ_2) та 2-х (Δ_3) атомів O в сусідніх місткових зв'язках. Отже, присутність чистих аддимерів Ge на поверхні Si(001), полегшує дифузію атомів кисню в глибину більше, ніж присутність чистих Si та змішаних Si-Ge аддимерів на поверхні Si(001).

Для випадку змішаних аддимерів Si-Ge (рис. 3,с) різниця енергій між початковими та кінцевими станами також, як і у випадку чистих аддимерів Ge, збільшувалась з адсорбцією кожного наступного ато-

Різниця енергій, еВ, між початковими та кінцевими станами дифузії атома O у випадках: 1-го (Δ_1), 2-х (Δ_2) та 3-х атомів O (Δ_3) на поверхні SiGe для структур, наведених на рис. 3,а,д,г,ж

	Si-Si рис. 3,д	Ge-Ge рис. 3,а	Ge-Si рис. 3,б	Ge-Si рис. 3,с
Δ_1	0,49	0,01	0,49	0,51
Δ_2	0,86	0,12	0,89	0,89
Δ_3	0,56	0,25	0,88	0,93

ма кисню (див. таблицю). Це також дозволяє стверджувати, що імовірності дифузії в глибину зменшуються зі збільшенням кількості адсорбованих атомів кисню, коли на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ з'являються змішані Si-Ge та чисті Ge-Ge аддимери. В роботі [5] було висунуто гіпотезу про те, що ключову роль в зміні характеру окислення поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ відіграють поверхневі напруження. На жаль, вибрана нами модель (через малі розміри кластера, яким моделюється поверхня) не здатна коректно описати наявність в системі таких поверхневих напружень, що можуть відігравати важливу роль в окисненні поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ на початкових етапах. Аналіз поверхневих напружень, що притаманні поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ та поверхневих напружень, що виникають під час адсорбції одного, двох та трьох атомів кисню на таку поверхню, буде проведено в наших подальших роботах.

Як було показано вище, дифузія атома кисню у приповерхневі шари інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ можлива лише у випадку дифузії поодинокого атома кисню, коли поверхня представлена чистими аддимерами Ge. Нагадаємо, що підвищене окисдоутворення спостерігалось на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$, вирощеної при $T = 600$ °C [3], що передбачає наявність на ній змішаної плівки. Отже, можна припустити, що причина виникнення такого стимульованого окислення полягає в особливостях взаємодії молекули кисню з поверхнею $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$, а саме її адсорбції та дисоціації на аддимерах поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$. Для підтвердження цього припущення необхідно ще визначити енергії адсорбції та дисоціації молекули кисню на чистих та змішаних Si, Ge аддимерах поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$, що є метою подальшого дослідження.

5. Висновки

1. Дифузія атома кисню у приповерхневий шар між атомами 2-го та 3-го шарів інтерфейсу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ енергетично не вигідна, коли поверхня $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ представлена чистими Si та змішаними Si-Ge аддимерами. Коли на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ переважають чисті аддимери Ge, така дифузія можлива лише для дифузії поодинокого атома кисню. Бар'єр для дифузії в цьому випадку становить 2,09 еВ.

2. Присутність лише аддимерів Ge на поверхні $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ полегшує дифузію атома кисню у

глибину більше, ніж присутність чистих Si або змішаних Si–Ge аддимерів.

Роботу виконано при підтримці Міністерства освіти та науки України (грант № М/90-2010). Автори вдячні за можливість використовувати обчислювальний кластер інформаційно-обчислювального центру Київського Національного університету ім. Тараса Шевченка.

1. T. Fukuda and T. Ogino. *Surf. Sci.* **380**, 469 (1997).
2. B.P. Uberuaga, M. Leskovar, A.P. Smith *et al.*, *Phys. Rev. B* **84**, 2441 (2000).
3. H.J. Zandvliet, O. Gurlu, T.V. Afanasieva *et al.*, *J. Appl. Phys.* **23**, 1452 (2003).
4. T. Fukuda, *J. Appl. Phys.* **38**, 1450 (1999).
5. І.П. Коваль, Ю.А. Лень, М.Г. Находкін, *Вісник Київського університету* **1**, 275 (2006).
6. Т.В. Афанас'єва, О.А. Гринчук, І.П. Коваль та ін., *Вісник Київського університету* **2**, 207 (2007).
7. K. Kim and K.D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **98**, 10089 (1994).
8. M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz *et al.*, *J. Comput. Chem.* **14**, 134 (1993).
9. M. Ramamoorthy and T. Sokrates, *J. Phys. Rev. B* **76**, 267 (1996).
10. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry* (Wiley, New York, 1999).
11. J.T. Arantes, R.H. Miwa *et al.*, *Phys. Rev. B* **70**, 235321 (2004).
12. T. Fukuda and T. Ogino, *Surf. Sci.* **357**, 748 (1996).

Одержано 30.11.10

ДИФФУЗИЯ КИСЛОРОДА В ПРИПОВЕРХНОСТНЫЕ ШАРЫ ИНТЕРФЕЙСА $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$

Т.В. Афанасьева, А.А. Гринчук, И.П. Коваль, Н.Г. Находкин

Резюме

С помощью расчетов из первых принципов проверена возможность перехода одного атома кислорода из мостиковой связи между атомами аддимера и атомами второго приповерхностного слоя в связь между атомами второго и третьего слоя поверхности в случае адсорбции одного, двух и трех атомов кислорода. Диффузия кислорода в приповерхностные слои интерфейса $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ энергетически невыгодна, когда на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ присутствуют чистые Si и смешанные Si–Ge аддимеры. Диффузия одиночного атома кислорода возможна лишь в случае, когда на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ присутствуют чистые аддимеры Ge. Барьер для такой диффузии составляет 2,09 эВ. Присутствие чистых аддимеров Ge на поверхности $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ облегчает диффузию атома кислорода в глубину больше, чем присутствие чистых Si или смешанных Si–Ge аддимеров.

DIFFUSION OF OXYGEN ATOM INTO SUBSURFACE LAYERS OF $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ INTERFACE

T. V. Afanasieva, A. A. Greenchuck, I. P. Koval', M. G. Nakhodkin

Taras Shevchenko National University of Kyiv
(64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01601, Ukraine;
e-mail: greenchuckaa@gmail.com)

Summary

Ab initio calculations have been carried out to verify a possibility for an oxygen atom to transit from the bridge bond between the adimer atoms and atoms in the second subsurface layer to the bond between atoms belonging to the second and third subsurface layers of the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ interface in the cases where one to three oxygen atoms are adsorbed. Such a transition was found to be unfavorable in the case where pure, Si–Si, and mixed, Si–Ge, adimers are present at the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ interface. If only pure Ge–Ge adimers are present at this interface, the diffusion of a single oxygen atom is possible, with the corresponding diffusion barrier being 2.09 eV. Pure Ge–Ge adimers at the $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ interface favor the oxygen diffusion into the bulk to a greater extent than pure Si–Si and mixed Si–Ge adimers do.