

# Адсорбция хлора на поверхности InAs (001)

© А.В. Бакулин\*<sup>†</sup>, С.В. Еремеев\*<sup>†•</sup>, О.Е. Терещенко<sup>‡^</sup>, С.Е. Кулькова\*<sup>†•¶</sup>

\* Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634021 Томск, Россия

<sup>†</sup> Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

• Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastián, Donostia, Spain

<sup>‡</sup> Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук 630090 Новосибирск, Россия

<sup>^</sup> Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 13 января 2010 г. Принята к печати 19 мая 2010 г.)

В рамках теории функционала электронной плотности проведено изучение адсорбции хлора на In-стабилизированной поверхности InAs(001) с реконструкциями  $\xi$ -( $4 \times 2$ ) и  $\beta 3'$ -( $4 \times 2$ ), а также на Ga-стабилизированной поверхности  $\xi$ -GaAs(001)-( $4 \times 2$ ). Определены равновесные структурные параметры рассмотренных реконструкций, положения атомов поверхностных слоев, длины связей в димерах, а также их изменение при адсорбции хлора. Рассчитаны электронные характеристики чистой поверхности и с адсорбированным хлором. Показано, что наиболее энергетически выгодными позициями для адсорбции хлора являются вершинные позиции над димеризованными атомами индия или галлия. Объяснен механизм связи хлора с In(Ga)-стабилизированной поверхностью. Взаимодействие атомов хлора с димеризованными поверхностными атомами приводит к ослаблению связей поверхностных атомов и определяет начальную стадию в травлении поверхности.

## 1. Введение

Газофазное травление полупроводников осуществляется в подавляющем большинстве галогенами или молекулами, содержащими атомы галогенов. Молекулы диссоциируют на поверхности с образованием относительно стабильной связи между галогеном и атомом поверхности. Высокая электроотрицательность атомов галогенов может приводить к значительному перераспределению электронной плотности между поверхностными атомами полупроводника и, как следствие, к ослаблению энергии связи поверхностных атомов, образовавших химическую связь с галогенами. Это условие является важным в процессах травления.

Последнее десятилетие интенсивно развиваются методы атомно-слоевого или „цифрового“ травления кристаллов, позволяющие контролируемо удалять монослой кристалла, сохраняя атомную гладкость поверхности. В бинарных соединениях  $A^{III}B^V$  атомно-слоевое травление может быть реализовано путем использования адсорбатов, селективно реагирующих с атомами элементов III и V групп. Несмотря на успешную реализацию атомно-слоевого травления [1,2], микроскопические механизмы адсорбат-индуцированного ослабления энергии связи поверхностных атомов подложки остаются не выясненными. Сложность в изучении адсорбции на полярной поверхности (001) полупроводников III–V связана с тем обстоятельством, что в зависимости от соотношения элементов V и III групп в поверхностных слоях наблюдается большое число реконструкций [3–5].

В зависимости от ориентации и стехиометрии поверхности, при взаимодействии молекулярных галогенов с  $A^{III}B^V$  наблюдается формирование упорядоченных структур на одних поверхностях, тогда как другие поверхности разупорядочиваются [6–10]. Это свидетельствует о разной химической активности и селективности взаимодействия галогенов с атомами поверхности полупроводников  $A^{III}B^V$ . В литературе имеются противоречивые экспериментальные данные о взаимодействии галогенов с поверхностями полупроводников [11–14]. В работах [11,12] при изучении атомной структуры поверхности  $\xi$ -GaAs(001)-( $4 \times 2$ ) в широком диапазоне степеней покрытий йодом и хлором методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) были обнаружены атомы адсорбата на поверхности  $\xi$ -GaAs(001)-( $4 \times 2$ ), локализованные не на конкретных оборванных связях, а в вакансионных рядах. В работах [13,14] на основе экспериментального и теоретического анализа адсорбции хлора на поверхности GaAs(001)-с( $8 \times 2$ ) авторы делают вывод о преимущественной адсорбции хлора над димерными атомами галлия. Наиболее детально теоретическое исследование взаимодействия хлора с Ga-стабилизированной поверхностью  $\xi$ -GaAs(001)-( $4 \times 2$ ) было проведено с использованием псевдопотенциального подхода в работе [15]. На основе расчетов энергии связи хлора с поверхностью была установлена предпочтительность его адсорбции в вершинных позициях над атомами галлия поверхностного димера, а также над недимеризованными атомами галлия, трехкратно координированными мышьяком.

В отличие от хорошо изученной поверхности GaAs(001) атомная структура поверхности InAs(001)

<sup>¶</sup> E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

рассчитывалась лишь в нескольких работах [5,16,17]. В основном в данных работах обсуждалась стабильность реконструкций поверхности (001) в зависимости от ее химического состава. В частности, в работе [16] была предсказана большая стабильность  $\alpha 2(2 \times 4)$ -реконструкции по сравнению с ранее предложенной  $\beta 2(4 \times 2)$ -реконструкцией для обогащенной индием поверхности. Кроме того, было установлено, что  $\alpha 3(2 \times 4)$ -структура становится более предпочтительной для предельного случая (больших концентраций индия). Однако в работе [16] не рассматривалась  $\xi-(4 \times 2)$ -реконструкция, которая была найдена из теоретических расчетов наиболее стабильной для обогащенной галлием поверхности GaAs(001) [18]. В работах [5,17] было показано, что данная реконструкция является стабильной и в случае InAs(001), хотя и на ограниченном участке концентрации индия на поверхности. Стабильность  $\xi-(4 \times 2)$ -реконструкции объясняется ее электростатическими и структурными характеристиками [5,18]. Для высоких концентраций индия теоретические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности предсказывают также структуру  $(2 \times 4)$  со смешанным димером в поверхностном слое [5]. Недавно на основе анализа СТМ данных была предложена новая In-стабилизированная реконструкция  $\beta 3'-(4 \times 2)$ , стабильная при комнатной температуре [19]. Данная реконструкция характеризуется наличием на поверхности двух симметричных димеров индия и пары недимеризованных индиевых атомов в ячейке  $(4 \times 2)$ . Была рассчитана равновесная структура данной реконструкции, несколько отличная от предложенной экспериментально, а именно структура с несимметричным димером. В работе [19] не были проведены оценки стабильности реконструкции  $\beta 3'-(4 \times 2)$  по сравнению с  $\xi-(4 \times 2)$ . Таким образом, вопрос о равновесной структуре In-стабилизированной поверхности InAs(001) остается дискуссионным. Влияние адсорбции галогенов на атомную и электронную структуры поверхности InAs(001) теоретическими методами из первых принципов не изучалось.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния адсорбции хлора на структуру и электронные свойства In-стабилизированной поверхности InAs(001). Рассмотрены  $\xi-(4 \times 2)$ - и  $\beta 3'-(4 \times 2)$ -реконструированные поверхности как наиболее стабильные катион-стабилизированные поверхностные структуры из известных реконструкций арсенида индия ориентации (001). В качестве тестовой системы была рассмотрена адсорбция хлора на Ga-стабилизированную поверхность  $\xi$ -GaAs(001)- $(4 \times 2)$ , результаты которой показали хорошее согласие с результатами работы [15]. Проведенные расчеты позволили определить параметры атомной структуры чистой поверхности In(Ga)As(001) и их изменения в результате адсорбции атомов хлора. Показано, что хлор предпочитает образовывать связь с индием и галлием в вершинных позициях над димеризованными атомами, уменьшая энергию связи атомов индия с нижележащими атомами мышьяка.

## 2. Метод расчета

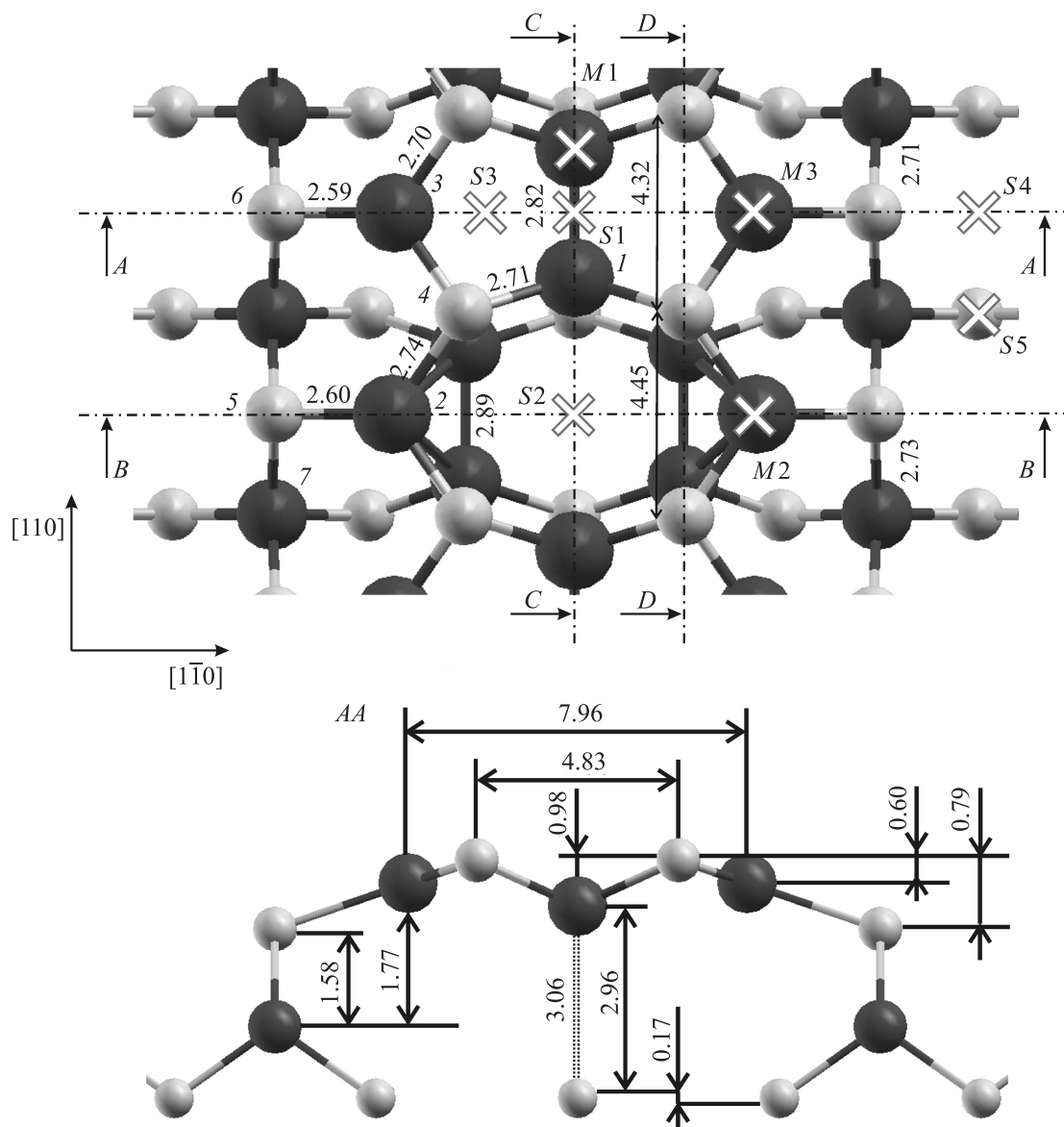
Расчет атомной и электронной структуры поверхности InAs(001)- $(4 \times 2)$  проводился методом проекционных присоединенных волн [20,21], реализованных программным комплексом VASP [22,23], с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента [24]. Полученный теоретический параметр решетки InAs в данном приближении, 6.202 Å, несколько больше, чем экспериментальный, равный 6.058 Å. Параметр GaAs, рассчитанный в [3], равен 5.76 Å, что хорошо согласуется со значением 5.78 Å, приведенным в [15]. Поверхность  $\xi$ -InAs(001)- $(4 \times 2)$ , как и ранее  $\xi$ -GaAs(001)- $(4 \times 2)$  в работе [3], моделировалась шестислойными пленками, разделенными промежутками вакуума  $\sim 10$  Å. Поверхность, оканчивающаяся As, насыщалась атомами водорода (двумя атомами H на один атом As) с дробным зарядом в 0.75 электрона, и, таким образом, одна сторона пленки имела объемоподобный вид. Равновесная длина связи As–H составляет 1.557 Å. На другой стороне, оканчивающейся индием, моделировалась атомная  $\xi$ -реконструкция и проводилось изучение электронных свойств как чистой In-стабилизированной поверхности, так и адсорбированной хлором. Аналогичный подход применялся и для рассмотрения  $\beta 3'-(4 \times 2)$ -реконструированной поверхности. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки  $k$ -векторов  $3 \times 6 \times 1$ , полученной по схеме Монхорста–Пака [25]. Энергия обрезания кинетической энергии была равна 250 эВ. Оптимизировались четыре верхних атомных слоя со стороны In-окончания пленки, тогда как два слоя индия и мышьяка с противоположной стороны фиксировались при объемных значениях. Релаксация атомных положений проводилась до достижения минимальных сил на атомах, не превышающих 0.025 эВ/Å, с использованием динамики Ньютона.

Энергия связи хлора с подложкой рассчитывалась по формуле  $E_b = -[E(\text{Cl}/\text{InAs}) - E(\text{InAs}) - E(\text{Cl})]$ , где  $E(\text{Cl}/\text{InAs})$  и  $E(\text{InAs})$  — полные энергии системы с адсорбированным хлором и чистой поверхностью, а  $E(\text{Cl})$  — энергия атома хлора, которая оценивалась из расчета атома в пустой ячейке. Аналогично рассчитывалась энергия связи хлора с поверхностью арсенида галлия.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Адсорбция хлора на $\xi$ -InAs(001)- $(4 \times 2)$ и $\xi$ -GaAs(001)- $(4 \times 2)$

Реконструкция  $\xi-(4 \times 2)$  на поверхностях GaAs(001) и InAs(001) интересна тем, что со стороны вакуума она выглядит как поверхность с мышьяковым окончанием. В ней подповерхностные атомы As лежат выше атомов Ga или In поверхностного слоя. Выполненные нами

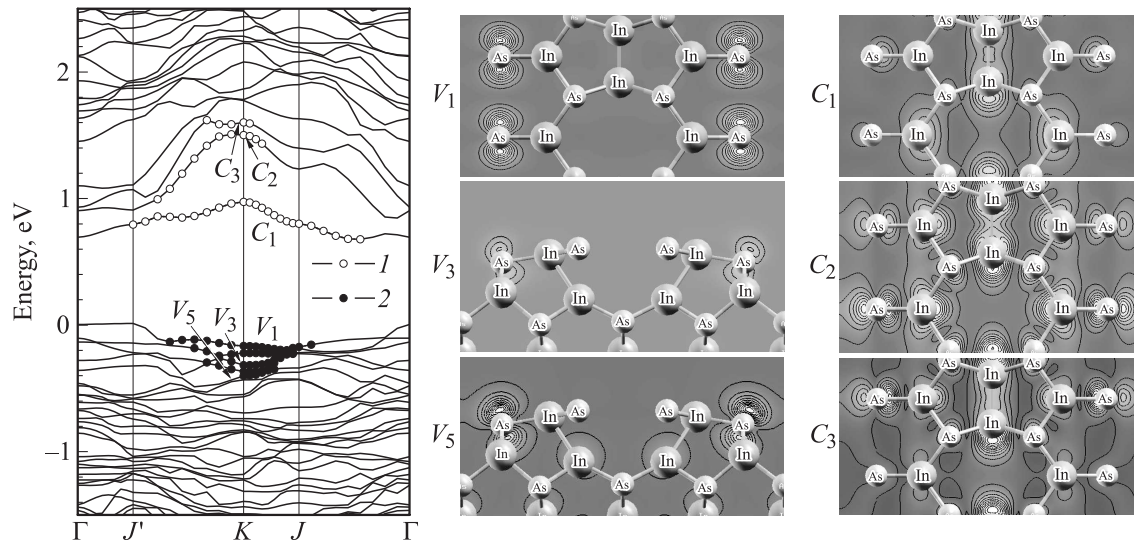


**Рис. 1.** Атомная структура поверхности  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2). Черными шариками показаны атомы индия, серыми — мышьяка, крестами обозначены рассмотренные позиции адсорбции, равновесные длины связи между поверхностными атомами даны в ангстремах.

расчеты, как и ранние работы [5,16,17], подтвердили стабильность данной реконструкции. В настоящем расчете  $\xi$ -(4 × 2)-реконструкция поверхности InAs(001) имеет энергию на 38 мэВ/(1 × 1) ниже, чем  $\beta$ 2-(4 × 2)-реконструкция. Разность энергий данных двух структур, рассчитанных для GaAs(001), равна 50 мэВ/(1 × 1) [3], что также находится в хорошем согласии со значением 54 мэВ/(1 × 1) [18].

Атомная структура  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2) представлена на рис. 1. Кратко обсудим равновесную атомную структуру данной поверхности. Длина связи в димерах индия в поверхностном и подповерхностном слоях равна 2.82 и 2.89 Å, что несколько больше значений (2.65 и 2.76 Å соответственно), полученных в работе [17], и существен-

но превышает значения 2.51 и 2.59 Å для димеров галлия на  $\xi$ -GaAs(001)-(4 × 2). Отметим, что в [17] использовалось приближение локальной плотности, которое занижает значение параметра решетки. Рассчитанный параметр решетки был равен 5.96 Å [17]. Соответственно рассчитанные в настоящей работе длины связей между атомами поверхностных слоев несколько отличаются от значений, полученных в [17], главным образом из-за границы в параметре решетки. Димер индия лежит на 0.98 Å (1.04 Å [17]) ниже поверхностных атомов мышьяка (As-S), практически такое же значение было получено нами и для димера галлия 0.99 Å [3]. Кроме того, атомы димера индия расположены на 0.38 Å и 0.66 Å (0.47 и 0.66 Å [17]) ниже, чем поверхностные



**Рис. 2.** Электронный энергетический спектр поверхности  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2) ( $E = 0$  соответствует вершине валентной зоны; 1 — незанятые поверхностные состояния; 2 — занятые поверхностные состояния) и орбитальный состав занятых ( $V$ ) и незанятых ( $C$ ) поверхностных состояний в точке  $K$  двумерной зоны Бриллюэна. Рисунки для  $V_3$  и  $V_5$  даны в сечении плоскостью ВВ, остальные — вид сверху.

**Таблица 1.** Атомные координаты адсорбированного хлора и некоторых атомов подложки  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2)

Атом	Чистая поверхность $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2)		
	$x$	$y$	$z$
In(1)	0.375	0.589, 0.911	0.225(0.230*)
In(2)	0.148, 0.602	0.250	0.330(0.338*)
In(3)	0.151, 0.599	0.750	0.286(0.292*)
As(4)	0.237, 0.513	0.504, 0.996	0.382(0.391*)
As(5)	0.002, 0.748	0.250	0.262(0.269*)
As(6)	0.004, 0.746	0.750	0.254(0.260*)
In(7)	0.000	0.000	0.000

Поверхность с адсорбированным хлором

	$x$	$y$	$Z$	$ \text{Cl-In} _{\text{min}}, \text{\AA}$	$ \text{Cl-As} _{\text{min}}, \text{\AA}$
Cl( $M_1$ )	0.375	0.563	0.857(0.877*)	2.407In(1)	4.040As(4)
Cl( $M_2$ )	0.142	0.250	0.821(0.841*)	2.414In(2)	3.949As(4)
Cl( $M_3$ )	0.136	0.750	0.779(0.798*)	2.448In(3)	3.781As(4)
Cl( $S_1$ )	0.375	0.750	0.726(0.743*)	2.695In(1)	4.015As(4)
Cl( $S_2$ )	0.375	0.250	0.295(0.302*)	2.860In(1)	3.495As(4)
Cl( $S_3$ )	0.265	0.750	0.686(0.702*)	2.833In(3)	3.104As(4)
Cl( $S_4$ )	0.875	0.750	0.410(0.420*)	4.040In(7)	2.554As(6)
Cl( $S_5$ )	0.875	0.491	0.361(0.369*)	2.992In(8)	3.142As(5)

*Примечание.* Координаты атомов даны относительно атома In(7) в третьем слое от поверхности (нумерация атомов показана на рис. 1); координаты вдоль  $x \parallel [1\bar{1}0]$  и  $y \parallel [110]$  осей даны в относительных единицах ( $4 \times 2$ ) ячейки, координаты вдоль  $z \parallel [001]$  даны в долях объемного теоретического ( $6.202 \text{\AA}$ ) и экспериментального ( $6.058 \text{\AA}$ ) параметра решетки, последние отмечены символом\*. As(4) — атомы мышьяка вблизи поверхностного димера или As-Si; As(5,6) — поверхностные атомы мышьяка, лежащие на краю пропущенного ряда или As-T.

недимеризованные атомы индия в плоскостях AA и BB соответственно (рис. 1). Отметим, что атомы галлия, формирующие димер на  $\xi$ -GaAs(001)-(4 × 2), находятся на 0.45 и 0.60 Å ниже, чем соответствующие атомы галлия в плоскостях AA и BB. Длина связи между поверхностными атомами индия и мышьяка равна 2.59–2.74 Å, что близко к равновесной длине связи в объемном материале. В табл. 1 приведены равновесные координаты поверхностных атомов, а также координаты хлора для изученных высокосимметричных позиций адсорбции.

На рис. 2 показаны рассчитанный зонный спектр поверхности  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2) и пространственное распределение занятых ( $V$ ) и незанятых ( $C$ ) поверхностных состояний, локализованных на краю двумерной зоны Бриллюэна. Как видно из рис. 2, занятые состояния являются состояниями  $p$ -типа и локализованы в основном на атомах мышьяка As-T, лежащих на краю вакансионного ряда (состояния  $V_2$  и  $V_4$ , не показанные на данном рисунке, также имеют  $p$ -симметрию), тогда как незанятые состояния преимущественно являются  $s$ -состояниями, локализованными на димерных атомах индия. Такое же распределение поверхностных состояний было найдено для GaAs(001)-(4 × 2) в работах [3,15].

Рассчитанные энергии связи хлора на поверхности  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2) приведены в табл. 2. Здесь же для сопоставления представлены наши результаты для  $\xi$ -GaAs(001)-(4 × 2), а также данные по адсорбции хлора на поверхности арсенида галлия, приведенные в работе [15]. Видно, что хлор, как и на поверхности GaAs(001), предпочитает адсорбироваться в вершинных позициях над атомами поверхностного димера ( $M_1$ ). Энергия связи над недимеризованными атомами индия ( $M_2$  и  $M_3$  позиции) несколько ниже, чем в  $M_1$ , как и

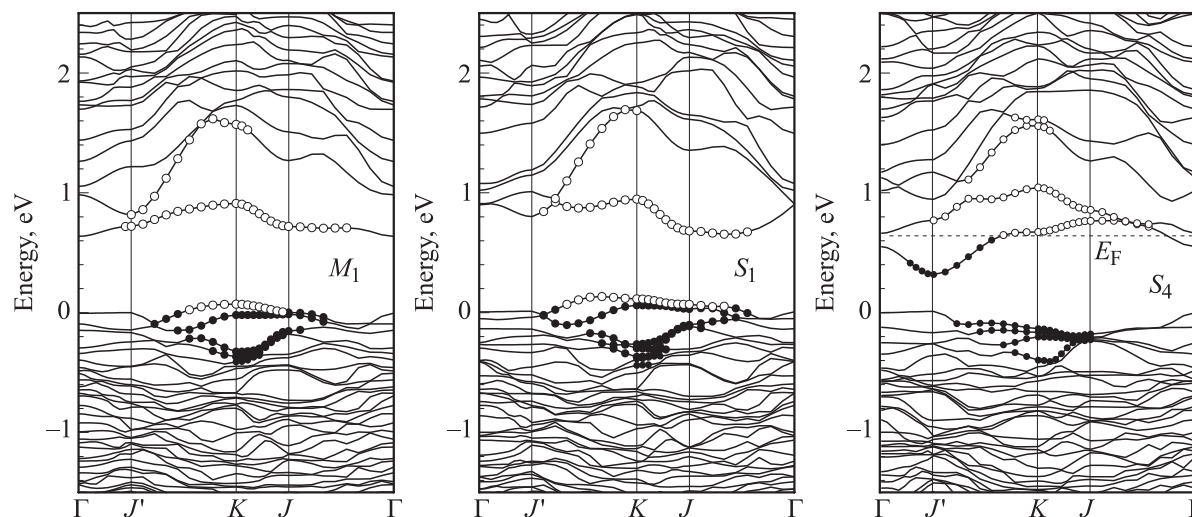


Рис. 3. Электронный энергетический спектр поверхности  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2) и с адсорбированным хлором в  $M_1$ ,  $S_1$  и  $S_4$  позициях адсорбции.

в случае GaAs [15]. В то же время из табл. 2 видно, что энергия связи в мостиковой ( $S_1$ ) позиции над поверхностным димером превышает на 0.29 эВ рассчитанное значение для  $M_3$  позиции, но она лишь незначительно ниже значения в  $M_2$ . В случае GaAs энергия в  $S_1$  меньше на 0.2 эВ, чем в  $M_2$ , но она выше на 0.06 эВ, чем в  $M_3$ , в отличие от работы [15], в которой наблюдается противоположная тенденция — энергия связи в мостиковой позиции практически на такую же величину меньше, чем в  $M_3$ . В отличие от GaAs, на поверхности которого адсорбция хлора в ямочной  $S_2$  позиции найдена менее предпочтительной, чем для упомянутых выше вершинных позиций адсорбции, энергия связи хлора в  $S_2$  на InAs(001), где хлор находится в ряду между двумя димерами, достаточно велика (табл. 2) и превышает значение, полученное для  $M_3$ . При этом хлор, адсорбированный в  $S_2$  позиции, существенно растягивает два соседних димера, длина связи в которых увеличивается до 3.06 Å. В то же время адсорбция хлора в вакансионном ряду ( $S_5$  позиция) как на поверхности  $\xi$ -GaAs(001)-(4 × 2), так и на  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2) остается менее предпочтительной по сравнению с вершинными позициями над атомами катиона.

Проведенный расчет зонных спектров (рис. 3) для поверхностей с адсорбированным хлором в рассчитан-

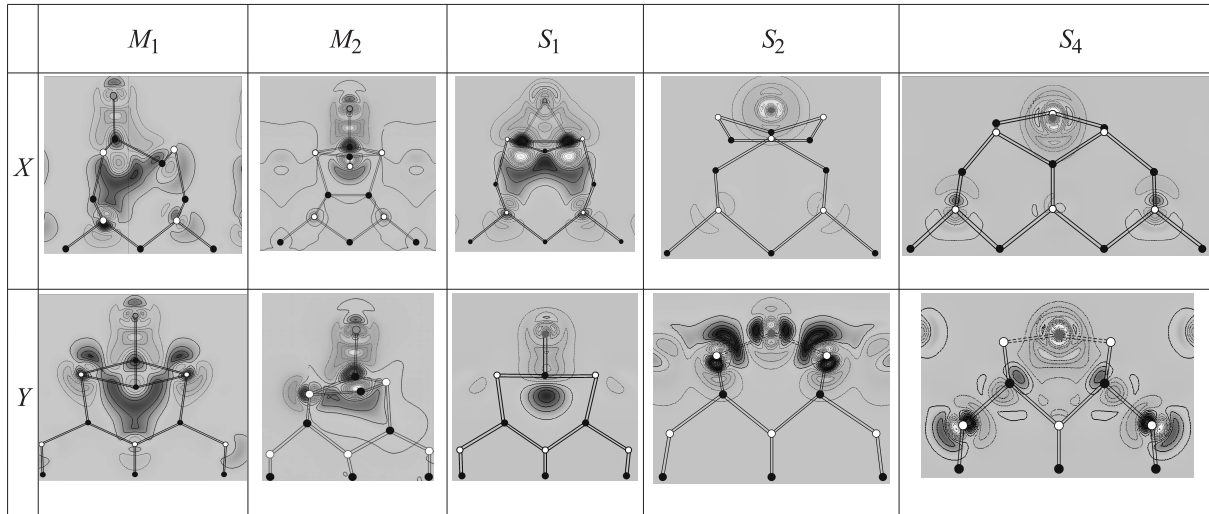
ных позициях показывает частичное опустошение поверхностных состояний при адсорбции в позициях над индием, так как состояний в валентной зоне становится больше, чем электронов их занимающих. Поскольку хлор имеет на внешней оболочке пять электронов  $p$ -типа, он стремится отобрать у катиона (индия или галлия) необходимый ему один электрон, чтобы полностью заполнить данную оболочку. Связь между индием (галлием) и хлором предполагает большой зарядовый перенос от поверхности к адсорбату. Иная картина наблюдается при адсорбции хлора в вакансионном ряду, в позиции  $S_4$ , где наблюдается закрепление уровня Ферми на частично заполненной зоне, располагающейся ниже дна зоны проводимости InAs. Данное состояние на ~ 20% локализовано на адсорбате, порядка 25% его локализации приходится на трехкратно координированные поверхностные атомы индия и ~ 25% локализовано на атомах As—T, между которыми адсорбируется хлор.

На рис. 4 приведены разности зарядовой плотности  $\Delta\rho(r) = \rho_{\text{InAs}}(r) + \rho_{\text{Cl}}(r) - \rho_{\text{Cl/InAs}}(r)$  для некоторых позиций хлора, которые иллюстрируют концентрацию избыточного отрицательного заряда вблизи хлора при адсорбции над атомами индия. Также для этих позиций можно видеть уменьшение связи между поверхностными атомами индия и мышьяка за счет уменьшения заряда на задних связях. В позициях над вакансионным рядом наблюдается лишь слабое взаимодействие с ближайшими атомами индия. Так, при адсорбции хлора в  $S_5$  позиции можно видеть его взаимодействие с атомами индия третьего слоя, находящимся от него на расстоянии ~ 3 Å, а в  $S_4$  позиции очень слабое взаимодействие с трехкратно координированными атомами индия первого слоя (лежащими на расстоянии ~ 4 Å). В то же время из рис. 4 видно, что на связи между хлором и ближайшими атомами мышьяка зарядовая

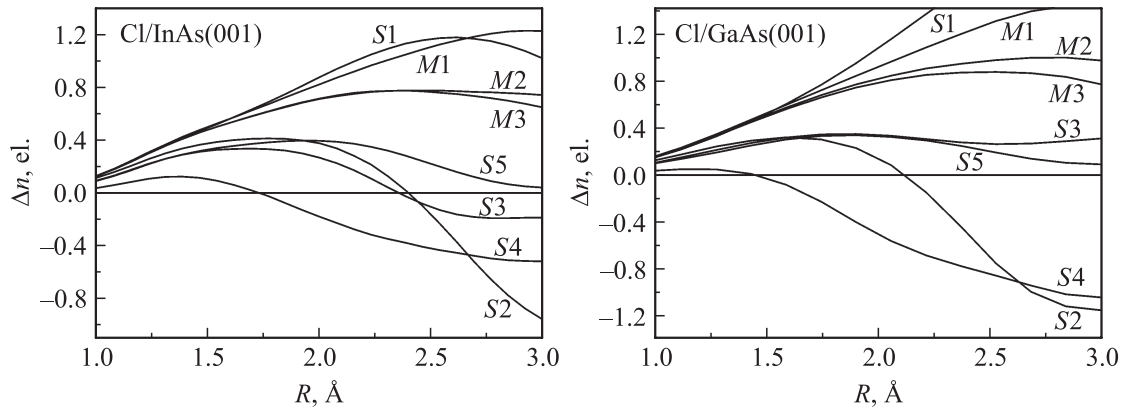
Таблица 2. Энергия связи хлора (в эВ) на поверхности  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2) и  $\xi$ -GaAs(001)-(4 × 2) в изученных позициях адсорбции

Положения хлора	$M_1$	$M_2$	$M_3$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$
InAs	3.11	3.01	2.69	2.98	2.84	2.29	2.30	2.04
GaAs	2.86	2.82	2.56	2.62	2.03	1.70	1.82	1.52
GaAs[15]	2.87	2.74	2.48	2.41	2.01	2.02	1.89	—

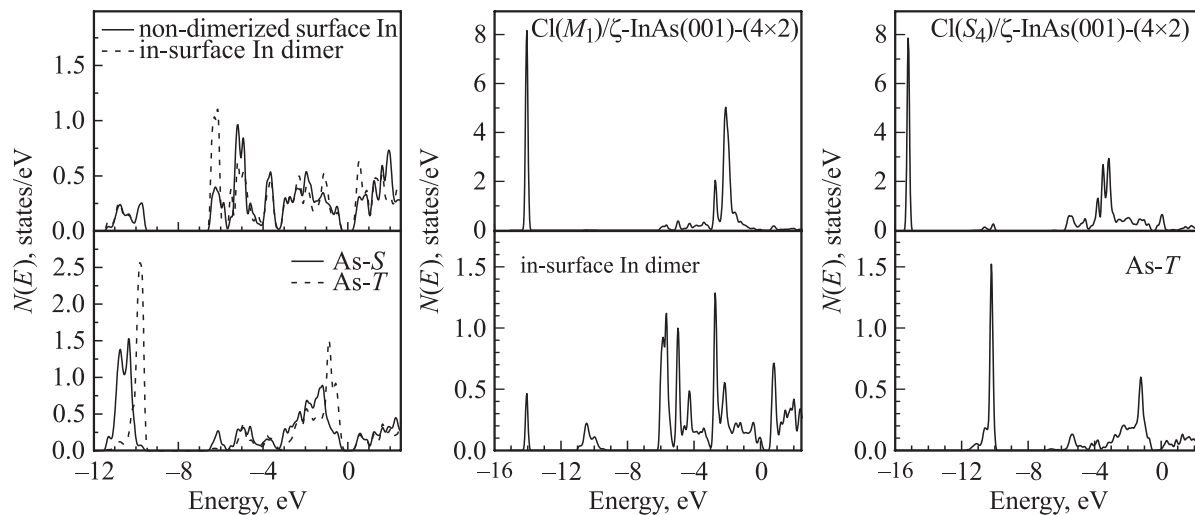




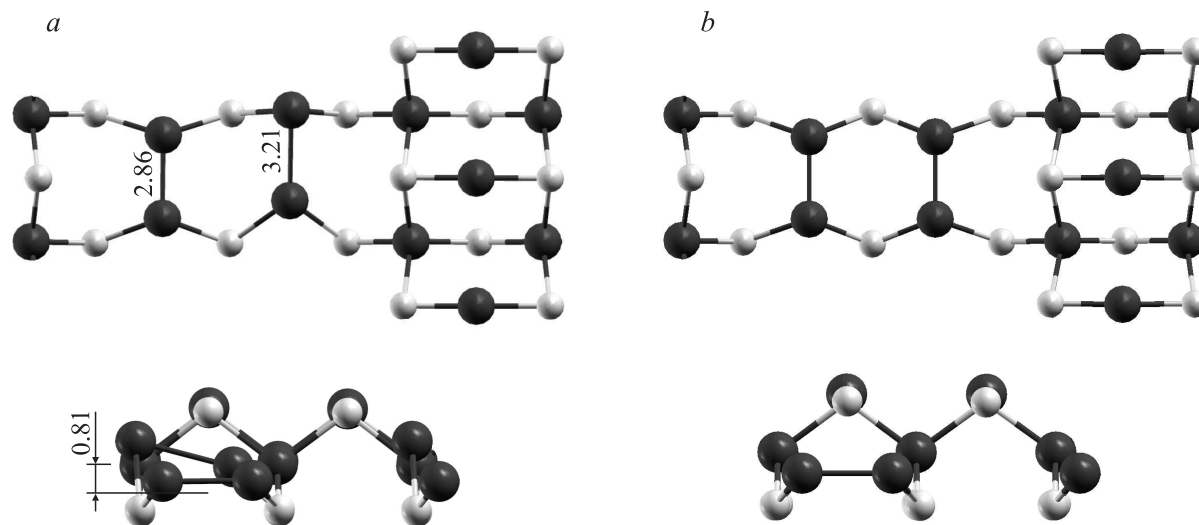
**Рис. 4.** Разность зарядовой плотности  $\Delta\rho(r) = \rho_{\text{InAs}}(r) + \rho_{\text{Cl}}(r) - \rho_{\text{ClIn}}(r)$  для ряда позиций адсорбированного хлора на поверхности  $\xi\text{-InAs}(001)\text{-}(4 \times 2)$ :  $X$  соответствует сечению в плоскости  $(\bar{1}10)$ ,  $Y$  — плоскости  $(110)$ . Светлые области соответствуют локализации электронов, темные — области уменьшения заряда при адсорбции.



**Рис. 5.** Интегрированная по сфере разность зарядовой плотности валентных электронов как функция радиуса интегрирования.



**Рис. 6.** Локальные плотности электронных состояний поверхностных атомов  $\xi\text{-InAs}(001)\text{-}(4 \times 2)$  и поверхности с хлором, адсорбированным в  $M_1$  и  $S_2$  позициях.



**Рис. 7.** Атомная структура поверхности  $\beta 3'$ -InAs(001)-(4 × 2): *a* — теоретическая равновесная структура; *b* — экспериментальная структура данной реконструкции [19].

плотность уменьшается. Интегрирование разности зарядовой плотности в сфере вокруг адсорбата (рис. 5) показывает, что в зависимости от положения хлора на поверхности зарядовый перенос при адсорбции в позициях над индием составляет  $\sim 0.7$  электрона (при радиусах интегрирования  $\sim 1.7$ – $1.8$  Å). В целом механизм сильной ионной связи характерен для данных наиболее предпочтительных для адсорбции позиций. Существенно меньший зарядовый перенос наблюдается в  $S_5$  позиции, где хлор лишь слабо взаимодействует с атомами индия третьего слоя, и нулевой перенос заряда при адсорбции хлора в  $S_4$ , между двумя крайними атомами мышьяка. Как можно видеть из рис. 5, аналогичная картина наблюдается и при адсорбции хлора на поверхности арсенида галлия.

Анализ локальных плотностей электронных состояний (ПЭС) для хлора в  $M_1$  позиции также показывает, что наблюдается очень сильная гибридизация между  $p$ -состояниями индия и хлора в области  $-2$  эВ ниже вершины валентной зоны (рис. 6). Аналогичные распределения ПЭС получены и для других позиций адсорбции, где хлор расположен над поверхностными атомами индия. При адсорбции хлора над вакансионным рядом, в  $S_4$  позиции (рис. 1), где он находится между двумя атомами As– $T$ , можно видеть лишь слабое перекрытие состояний хлора и мышьяка. Данная картина согласуется с обсуждавшимся выше распределением разностной зарядовой плотности и объясняет относительно слабую энергию связи хлора при адсорбции над вакансионным рядом.

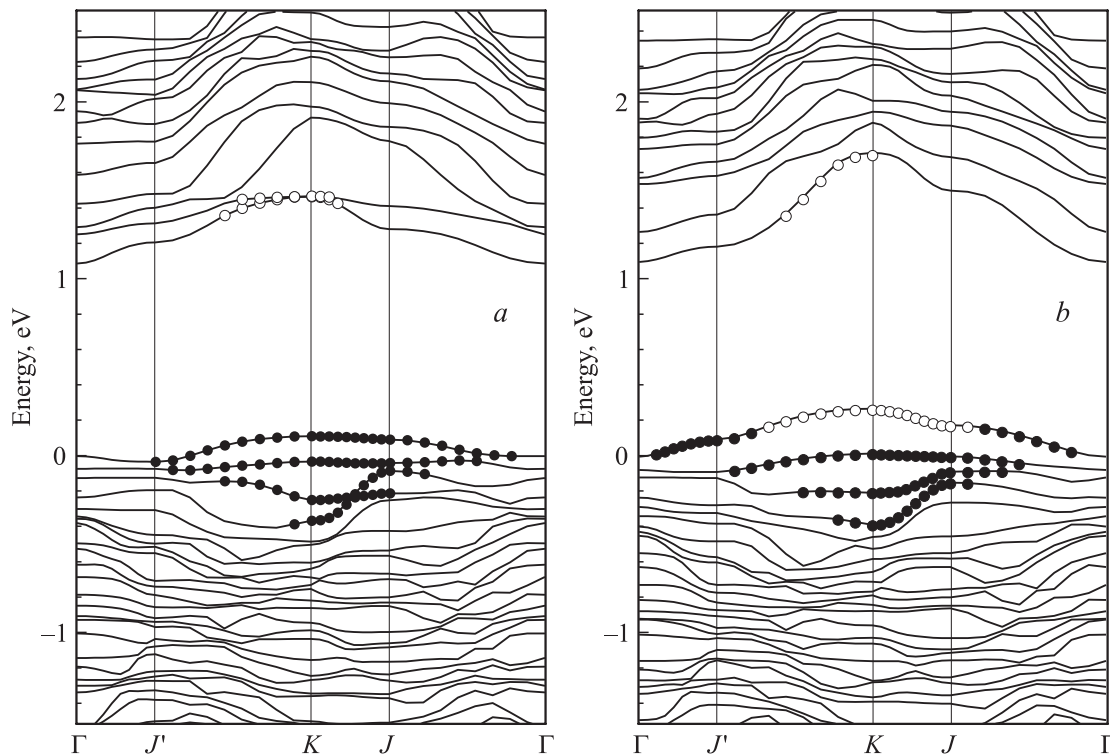
Хлор в большей степени, чем, например, щелочные металлы [26], влияет на положения атомов поверхностных слоев. При адсорбции хлора в позиции  $M_1$  наблюдается как бы „вытягивание“ одного из атомов димера индия или галлия выше соседних поверхностных

атомов As на  $0.70$  Å ( $0.53$  Å) соответственно. Среднее положение поверхностного димера относительно чистой поверхности изменяется на  $0.84$  Å, более того, симметричный поверхностный димер индия превращается в асимметричный со смещением порядка  $1.36$  Å. В других вершинных позициях хлор также сдвигает атомы индия в направлении вакуума на  $0.63$  Å ( $M_2$ ) и  $0.62$  Å ( $M_3$ ) соответственно. Как и в случае хлора на GaAs(001), два адатома хлора могут быть связаны в одном и том же поверхностном димере, при этом расстояние между двумя адатомами хлора равно  $5.00$  Å ( $4.45$  Å в GaAs [15]). В этом случае димер становится снова симметричным, а атомы индия находятся выше поверхностных атомов мышьяка на  $1.08$  Å и выше положения димера чистой поверхности на  $1.98$  Å. Энергия связи второго хлора выше на  $0.09$  эВ, чем первого атома.

Нами была проведена оценка диффузионных барьеров и предложены возможные пути поверхностной диффузии. Так, адатом хлора может диффундировать вдоль направления  $M_1$ – $S_1$ – $M_1$ , поскольку энергетический барьер составляет  $0.14$  эВ для InAs и  $0.24$  эВ GaAs ( $0.47$  эВ [15]). Энергетический барьер для диффузии вдоль  $(M_1$ – $S_2$ – $M_1)$  равен  $0.27$  эВ, что существенно ниже, чем для хлора на поверхности GaAs ( $0.80$  и  $0.87$  эВ [15]). Полный диффузионный путь хлора вдоль  $[110]$  направления может быть следующим:  $M_1$ – $S_1$ – $M_1$ – $S_2$ – $M_1$ , т. е. интрадиффузия и интердиффузия между димерами возможны на данной поверхности. Вдоль направления  $[\bar{1}\bar{1}0]$  возможен практически такой же путь, как был предложен в [15] для хлора на поверхности GaAs(001).

### 3.2. Адсорбция хлора на $\beta 3'$ -InAs(001)-(4 × 2)

Атомная структура поверхности  $\beta 3'$ -InAs(001)-(4 × 2) представлена на рис. 7, где приведена как рассчитанная



**Рис. 8.** Электронный энергетический спектр: *a* — чистой поверхности  $\beta 3'$ -InAs(001)-(4 × 2) и *b* — с хлором в вершинной позиции над димеризованным индием.

равновесная структура (рис. 7, *a*), так и схематично показана экспериментально предложенная в работе [19] структура данной реконструкции (рис. 7, *b*). Особенностью данной структуры является наличие двух димеров индия в области нижней террасы и недимеризованных атомов индия в верхнем атомном слое. Полученные нами структурные параметры данной реконструкции хорошо согласуются с расчетом, выполненным в [19]. Основным отличием теоретической равновесной структуры, как найденной нами, так и рассчитанной в [19], от экспериментальной модели является несимметричность одного из димеров.

Выполненные нами расчеты показали, что энергия данной реконструкции лишь на 20 мэВ/(1 × 1) выше по сравнению с  $\xi$ -(4 × 2)-реконструкцией. Принимая во внимание факт, что как в настоящем расчете, так и в расчете, выполненном в [19], теоретическая равновесная структура несколько отличается от экспериментально наблюдаемой, можно констатировать, что как атомная структура  $\beta 3'$ -InAs(001)-(4 × 2)-реконструкции, так и вопрос стабильности поверхности InAs(001) требуют дополнительных исследований.

Зонный спектр поверхности арсенида индия (001) с реконструкцией  $\beta 3'$ -(4 × 2) показан на рис. 8, *a*. Как и на поверхности с  $\xi$ -(4 × 2)-реконструкцией, на краю двумерной зоны Бриллюэна формируются поверхностные состояния, причем занятые, как и прежде, локализованы на атомах мышьяка, незанятые — на атомах индия.

В отличие от рассмотренной выше структуры  $\xi$ -InAs(001)-(4 × 2), на поверхности с  $\beta 3'$ -(4 × 2)-реконструкцией отсутствуют позиции для адсорбции хлора, координированные мышьяком. Представляется интересным сравнить адсорбцию хлора в позициях над димеризованными и недимеризованными атомами индия. Отдельно мы рассмотрели адсорбцию в позициях над различными атомами несимметричного димера. Как показал расчет, энергии связи хлора в позициях адсорбции над димеризованными атомами индия в целом больше, чем над недимеризованными индиевыми атомами верхнего слоя, где энергия связи равна 3.01 эВ. Энергия связи хлора с атомами несимметричного димера составила 3.05 и 3.54 эВ для нижнего и верхнего (рис. 7) атомов индия соответственно. Рассчитанная энергия связи хлора, адсорбированного над атомом индия симметричного димера, имеет промежуточное значение — 3.21 эВ. Таким образом, как и на поверхности с  $\xi$ -(4 × 2)-реконструкцией, хлор предпочитает адсорбироваться в вершинных позициях над атомами димеров и имеет меньшую энергию связи при адсорбции над недимеризованными атомами индия. Зонный спектр поверхности с адсорбированным хлором в позиции над атомом индия симметричного димера показан на рис. 8, *b*. Видно, что, как и в случае  $\xi$ -(4 × 2)-реконструкции, при адсорбции хлора происходит частичное опустошение поверхностных состояний при адсорбции в позиции над димеризованным индием и механизм связи хлора с поверхностью аналогичен описанному выше для  $\xi$ -(4 × 2)-структуры.



## 4. Заключение

Проведенный в рамках теории функционала электронной плотности расчет двух реконструкций стабилизированной индием поверхности InAs(001) позволил определить параметры атомной структуры, координаты поверхностных атомов, планарные смещения атомов, длины связей в димерах и между атомами поверхностных слоев, а также их изменения в зависимости от положения адсорбированного хлора на поверхности. Расчеты показали, что энергия новой реконструкции  $\beta 3'-(4 \times 2)$  на 20 мэВ/( $1 \times 1$ ) выше по сравнению с  $\xi-(4 \times 2)$ -реконструкцией. Анализ электронных характеристик позволил вскрыть механизмы связи хлора на In-стабилизированной поверхности InAs(001). Показано, что независимо от реконструкции поверхности хлор предпочитает образовывать связь с индием в вершинных позициях над димеризованными атомами индия вследствие переноса заряда от поверхностных атомов подложки к адсорбату и достаточно сильной гибридизации состояний индия и хлора. Аналогичные результаты получены и для хлора, адсорбированного на поверхности  $\xi$ -GaAs(001)-( $4 \times 2$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-02-01045а) и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН (№ 99). Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

## Список литературы

- [1] T. Meguro, Y. Aoyagi. Appl. Surf. Sci., **112**, 55 (1997).
- [2] О.Е. Терещенко, К.В. Торопецкий, В.Л. Альперович. Письма ЖЭТФ, **87** (1), 41 (2008).
- [3] С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, А.В. Постников, Д.И. Бажанов, Б.В. Потапкин. ФТП, **41** (7), 832 (2007).
- [4] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer, N. Y., 1995).
- [5] W.G. Schmidt. Appl. Phys. A, **75**, 89 (2002).
- [6] W.C. Simpson, D.K. Shuh, W.H. Hung, M.C. Håkanson, J. Kanski, U.U. Karlsson, J.A. Yarmoff. J. Vac. Sci. Technol. A, **14**, 1815 (1996).
- [7] W.K. Wang, W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. Phys. Rev. Lett., **81**, 1465 (1998).
- [8] R.G. Jones, N.K. Singh, C.F. McConville. Surf. Sci., **208**, L34 (1989).
- [9] F. Stepniak, D. Rioux, J.H. Weaver. Phys. Rev. B, **50**, 1929 (1994).
- [10] D.K. Shuh, C.W. Lo, J.A. Yarmoff, A. Santoni, L.J. Terminello, F.R. McFeely. Surf. Sci., **303**, 89 (1993).
- [11] А.А. Веденеев, К.Н. Ельцов. Письма ЖЭТФ, **82**, 46 (2005).
- [12] К.Н. Ельцов. Автореф. докт. дис. (М., 2008).
- [13] J.G. McLean, P. Kruse, J. Guo-Ping, H.E. Ruda, A. Kummel. J. Chem. Phys. A, **103**, 10364 (1999).
- [14] J.G. McLean, P. Kruse, J. Guo-Ping, H.E. Ruda, A. Kummel. Phys. Rev. Lett., **85**, 1488 (1998).
- [15] S.M. Lee, S.-H. Lee, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **69**, 125317 (2004).

- [16] C. Ratsch, W. Barvosa-Carter, F. Grosse, J.H.G. Owen, J.J. Zinck. Phys. Rev. B, **62**, 7719 (2000).
- [17] R.H. Miva, R. Miotto, A.C. Ferraz. Surf. Sci., **542**, 101 (2003).
- [18] S.-H. Lee, W. Moritz, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett., **85**, 3890 (2000).
- [19] D.L. Feldwinn, J.B. Clemens, J. Shen, S.R. Bishop, T.J. Grassman, A.C. Kummel, R. Droopad, M. Passlack. Surf. Sci., **603**, 3321 (2009).
- [20] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B, **50**, 17953 (1994).
- [21] G. Kresse, J. Joubert. Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
- [22] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B, **47**, 558 (1993).
- [23] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci., **6**, 15 (1996).
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [25] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
- [26] С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, А.В. Постников, И.Р. Шейн. ЖЭТФ, **131**, 667 (2007).

Редактор Л.В. Беляков

## Chlorine adsorption on InAs(001) surface

A.V. Bakulin\*<sup>†</sup>, S.V. Eremeev\*<sup>†•</sup>, O.E. Tereshchenko<sup>‡^</sup>, S.E. Kulkova\*<sup>†•</sup>

\* Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Science, 634021 Tomsk, Russia

<sup>†</sup> Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

<sup>•</sup> Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 San Sebastian, Donostia, Spain

<sup>‡</sup> Institute of Semiconductor Physics Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

<sup>^</sup> Novosibirsk State University 630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** A study of chlorine adsorption on In-stabilized InAs(001) surface with  $\xi-(4 \times 2)$  and  $\beta 3'-(4 \times 2)$  reconstructions as well as on Ga-stabilized  $\xi$ -GaAs(001)-( $4 \times 2$ ) surface was carried out in the framework of the density functional theory. The equilibrium structural parameters of the considered reconstructions, positions of surface atoms, bond lengths in dimers as well as their changes under chlorine adsorption were determined. The electronic properties of the clean surface and the surface with adsorbed chlorine were calculated. It was shown that energetically preferable positions for chlorine adsorption are top positions over dimerized indium or gallium atoms. The mechanism of the chlorine binding with In(G)-stabilized surface was explained. The interaction of the chlorine atoms with dimerized atoms leads to weakening of bonds between surface atoms that determines the initial stage of surface etching.