

Механизм адсорбции молекул H_2S на поверхности $GaAs(100)$: квантово-химический анализ из первых принципов

© М.В. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mleb@triat.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 февраля 2005 г.)

Для изучения механизма адсорбции молекулы H_2S на галлиевую поверхность $GaAs(100)$ проводились квантово-химические кластерные расчеты из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Показано, что адсорбция может проходить четыре стадии: молекулярная адсорбция; диссоциативная адсорбция, при которой радикал HS адсорбируется на атом галлия, составляющий димер, а отделившийся атом водорода — на другой поверхностный атом полупроводника; миграция адатома водорода между соседними поверхностными атомами полупроводника; формирование мостиковой связи $Ga-S-Ga$ и молекулы водорода. Определены энергии стационарных состояний и энергетические барьеры для переходов между этими состояниями. Выводы, сделанные на основании анализа рассчитанных диаграмм потенциальной энергии протекающих процессов, находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

PACS: 68.43.Bc, 68.43.Jk

1. Введение

Размеры современных полупроводниковых приборов становятся соизмеримыми с постоянной решетки кристалла, и поэтому их характеристики все больше определяются свойствами поверхностей и интерфейсов. В этой связи в последние годы активно разрабатываются методы модификации электронных свойств поверхности, нацеленные на расширение возможностей использования полупроводниковых материалов в электронике [1]. Наиболее активно для этого используется химическая обработка поверхности различными серосодержащими соединениями: от молекулярной серы [2] и сульфидных растворов [3] до сложных органических молекул [4]. Такая обработка позволила существенно улучшить характеристики биполярных транзисторов [3], полевых транзисторов и барьеров Шоттки [4–6], а также фотодетекторов [7,8], изготовленных на основе различных полупроводников A^3B^5 .

Большой интерес вызывает разработка методов модификации поверхности полупроводников из газовой фазы, поскольку такие методы обладают, как правило, высокой воспроизводимостью и легко поддаются контролю. Наиболее очевидной средой для осуществления такой модификации является сероводород (H_2S) [9,10]. Так, например, адсорбция молекул H_2S использовалась для обработки зеркал $GaAs/AlGaAs$ лазеров, изготовленных методом „сухого“ травления [11]. Экспериментально было показано, что на поверхностях скола $GaAs(110)$, $InP(110)$ и $GaP(110)$ молекулы H_2S адсорбируются, распадаясь на ионы SH^- и H^+ , которые связываются с поверхностными атомами III и V групп соответственно [12]. Данная модель получила подтверждение по результатам расчетов из первых принципов, выполненных на основе метода псевдопотенциала [13].

Тем не менее наибольший интерес для техники и технологии полупроводников представляет поверхность $GaAs(100)$, для которой, однако, характерна высокая плотность поверхностных состояний в середине запрещенной зоны полупроводника, наличие которых приводит к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации, отрицательно влияющей на характеристики многих приборов [14]. В настоящее время установлено, что молекула H_2S диссоциирует фотохимически на поверхности $GaAs(100)$, распадаясь на радикалы HS и H [15–18]. Кроме того, при низкой температуре может также наблюдаться состояние молекулярной адсорбции. Однако несмотря на большой объем накопленных экспериментальных данных сегодня не существует единых представлений относительно атомарного механизма адсорбции молекулы H_2S на поверхности $GaAs(100)$, а также сопутствующей модификации атомной структуры поверхности.

Для изучения механизма адсорбции молекулы H_2S на поверхности $GaAs(100)$ в настоящей работе определялись поверхности потенциальной энергии адсорбции и миграции адатомов по поверхности. Исследования проводились посредством квантово-химических расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности.

2. Теоретические методы

Поверхность $GaAs(100)$ моделировалась при помощи кластера $Ga_4As_5H_9$ (рис. 1). Этот кластер содержит одиночный галлиевый димер, являющийся основным элементом поверхности $GaAs(100)$ с реконструкцией $(4 \times 2)/(8 \times 2)$. Атомы водорода добавляются для насыщения объемных оборванных связей $Ga-As$. Такой кластер обладает такой же электронной структурой и конфигурацией поверхностных оборванных

связей, как и реконструированная галлиевая поверхность $GaAs(100)$ [19]. Ранее такой кластер использовался для квантово-химических исследований процессов взаимодействия водорода и мышьяка с поверхностью $GaAs(100)-(4 \times 2)$ [20,21]. Похожие кластеры использовались и для моделирования травления поверхности $GaAs(100)$ молекулами хлора [22].

Квантово-химические расчеты осуществлялись при помощи пакета программ *Gaussian 03* [23]. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием комбинированного функционала MPW1PW91, состоящего из обменного и корреляционного функционалов Пердью и Вонга, модифицированных Адамо и Бароне [24,25]. Учет релятивистских эффектов в атомах Ga и As проводился при помощи штутгарт-дрезденских электронно-ядерных псевдопотенциалов (SDF) [26,27] и обобщенных базисных функций (*6d*, *7f*) для валентных электронов. Для атомов водорода и серы использовался набор базисных функций $6-31 + G(d, p)$.

Исследования проводились следующим образом. Сначала проводилась полная оптимизация геометрии путем минимизации полной энергии и расчет колебательного спектра для исходного кластера $Ga_4As_5H_9$ и изолированной молекулы H_2S . Затем оптимизация геометрии и расчет колебательного спектра для кластеров $Ga_4As_5H_9H_2S$, в которых атомы H, H и S (составляющие молекулу H_2S) занимали различное положение на поверхности. На заключительном этапе работ проводилась оптимизация геометрии и расчет колебательного спектра для переходных состояний между найденными локальными минимумами. Расчет колебательных спектров кластеров использовался, с одной стороны, чтобы убедиться в том, что полученная структура действительно соответствует локальному минимуму или переходному состоянию (о чем свидетельствовало отсутствие или наличие в спектре колебательной моды с мнимой частотой), а с другой стороны, чтобы получить нулевую поправку для энергии, учитывающую нулевые колебания молекул,

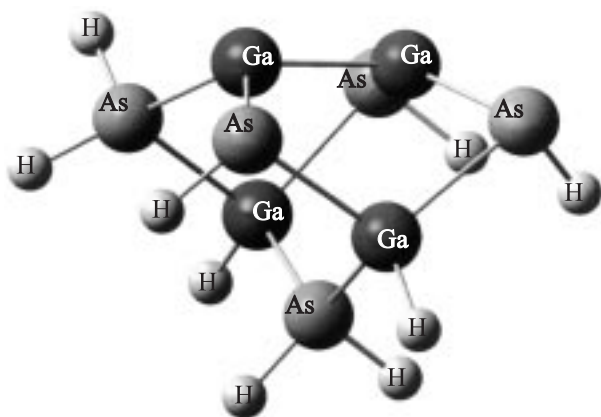


Рис. 1. Схематическое изображение кластера $Ga_4As_5H_9$, используемого для моделирования галлиевого димера, находящегося на поверхности $GaAs(100)$.

Таблица 1. Энергии стационарных состояний молекулярной и диссоциативной адсорбции молекулы H_2S на Ga–Ga димер с учетом поправки на энергию нулевых колебаний, отсчитываемые относительно суммарной энергии изолированной молекулы H_2S и кластера $Ga_4As_5H_9$

Состояние	Энергия, eV, (kcal/mol)
<i>2a</i>	0.61 (14.0)
<i>2b</i>	−0.42 (−9.7)
<i>2c</i>	−0.22 (−5.0)
<i>2d</i>	−0.11 (−2.5)
<i>2e</i>	−0.49 (−11.2)

которая принималась во внимание при расчетах полных энергий для построения энергетических диаграмм химических реакций.

3. Результаты

3.1. Молекулярная и диссоциативная адсорбция молекулы H_2S . На рис. 2 приводятся оптимизированные структуры стационарных состояний молекулярно- и диссоциативно-адсорбированной молекулы H_2S на Ga–Ga димере. Энергии этих состояний относительно суммарной энергии исходных реагентов (изолированной молекулы H_2S и кластера $Ga_4As_5H_9$) с учетом поправок на нулевые колебания приводятся в табл. 1.

Являясь локальным минимумом на поверхности потенциальной энергии, состояние молекулярной адсорбции *2a* энергетически невыгодно¹ (его энергия выше, чем суммарная энергия молекулы H_2S и кластера, моделирующего Ga–Ga димер). В рассчитанном колебательном спектре данного состояния присутствуют два характеристических колебания: первое, с частотой 1200 cm^{-1} , соответствует так называемой „ножничной“ моде молекулы H_2S (колебания атомов водорода навстречу друг другу), а второе (дублет с частотами 2554 и 2590 cm^{-1}) соответствует синхронным и асинхронным продольным колебаниям связей H–S.

Все обнаруженные состояния, соответствующие диссоциативной адсорбции, являются энергетически выгодными. При диссоциативной адсорбции радикал HS адсорбируется на один из атомов галлия, составляющих димер (рис. 2, *b-e*). Имеется четыре возможных состояния диссоциативной адсорбции молекулы H_2S , различающихся относительным положением на поверхности атома H, отделившегося от молекулы при диссоциации. В рассчитанном колебательном спектре состояния *2b* (атом H адсорбируется на атом мышьяка, связанный с атомом галлия, на который адсорбируется радикал HS) присутствуют два характеристических пика, обусловленные продольными валентными колебаниями связей As–H ($\sim 2190\text{ cm}^{-1}$) и H–S (2540 cm^{-1}).

¹ Обозначение *2a* означает, что атомная структура данного стационарного состояния показана соответственно на рис. 2, *a*.

При диссоциативной адсорбции атом водорода может адсорбироваться и на атом мышьяка, связанный с атомом галлия, на котором отсутствует адсорбированный HS радикал (состояние *2c*). Это состояние энергетически менее выгодно, чем состояние *2b* (табл. 1). В рассчитанном колебательном спектре данного состояния наряду с пиком, обусловленным колебаниями связи H–S (2540 cm^{-1}), присутствует пик, соответствующий колебаниям связи As–H, частота которого (2218 cm^{-1}) несколько выше, чем частота пика колебаний связи As–H в спектре состояния *2b*.

Еще одним возможным состоянием диссоциативной адсорбции является адсорбция фрагментов диссоциированной молекулы на оба атома галлия, составляющие димер (состояние *2d*). В этом случае радикал HS находится между атомами галлия, а атом галлия, на котором адсорбирован атом водорода, отодвигается от своего партнера по димеру (другого атома галлия, с которым связан радикал HS). Рассчитанный колебательный спектр данного состояния содержит два характеристических пика, соответствующих продольным валентным колебаниям связей Ga–H (1869 cm^{-1}) и H–S (2555 cm^{-1}).

Наконец, атом водорода, отсоединившийся от молекулы H_2S , может внедриться между атомами галлия, составляющими димер (состояние *2e*). Из всех состояний диссоциативной адсорбции состояние *2e* имеет наименьшую энергию (табл. 1). Колебательный спектр

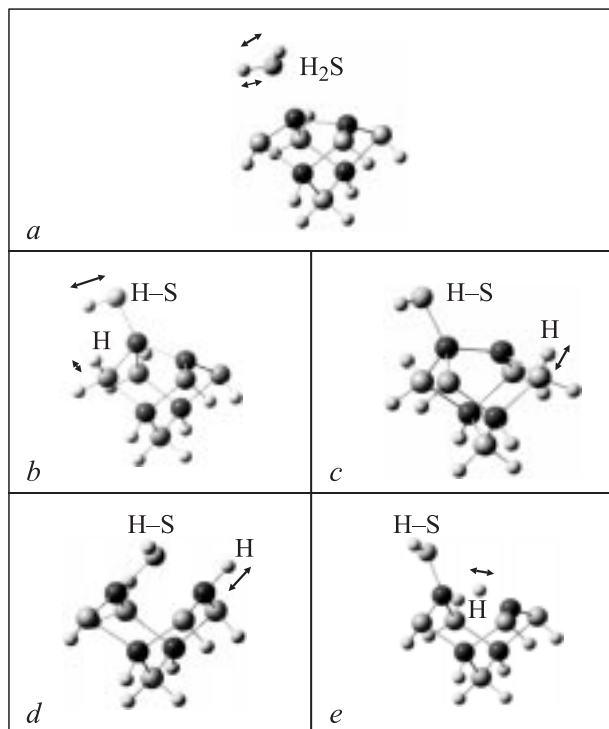


Рис. 2. Схематическое изображение состояний, соответствующих локальным минимумам поверхности потенциальной энергии при адсорбции молекулы H_2S на Ga–Ga димер, находящийся на поверхности GaAs(100): *a* — молекулярная адсорбция, *b–e* — диссоциативная адсорбция. Стрелками показаны характеристические колебательные моды.

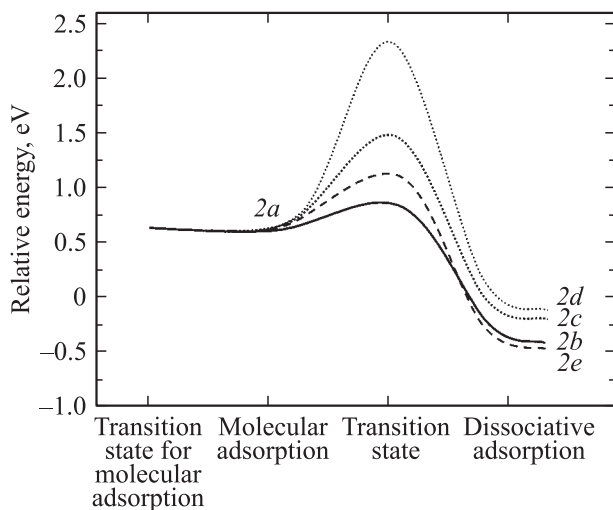


Рис. 3. Участок поверхности потенциальной энергии, показывающий энергетические барьеры для перехода из состояния молекулярной адсорбции в различные состояния диссоциативной адсорбции. Нулевой энергии соответствует суммарная энергия изолированной молекулы H_2S и кластера $\text{Ga}_4\text{As}_5\text{H}_9$ с учетом поправок на нулевые колебания.

данного состояния содержит два характеристических пика, один из которых, как и в остальных состояниях, связан с продольными валентными колебаниями связи H–S (2547 cm^{-1}), а другой (1597 cm^{-1}) обусловлен колебаниями встроенного атома водорода между двумя атомами галлия.

На рис. 3 показаны энергетические барьеры для перехода из состояния молекулярной адсорбции *2a* в состояние диссоциативной адсорбции *2b–2e*. Для определения энергии данных барьеров проводились оптимизация геометрии и расчет колебательных спектров соответствующих переходных состояний. Видно, что наименьший барьер ($\sim 0.26\text{ eV}$ (6 kcal/mol)) необходимо преодолеть в том случае, если атом водорода адсорбируется на атом мышьяка, связанный с атомом галлия, на котором адсорбируется радикал HS (состояние *2b*), а наибольший ($\sim 1.74\text{ eV}$ (40 kcal/mol)) — в случае, если атом водорода адсорбируется на второй атом галлия, входящий в состав димера (состояние *2d*). Кроме того, для перехода изолированной молекулы H_2S в состояние молекулярной адсорбции необходимо также преодолеть потенциальный барьер, равный $\sim 0.65\text{ eV}$ (14.9 kcal/mol). Для осуществления же обратного процесса десорбции адсорбированной молекулы необходимо преодолеть барьер, составляющий лишь $\sim 0.04\text{ eV}$ (0.9 kcal/mol).

Таким образом, для диссоциативной адсорбции молекулы H_2S на Ga–Ga димер на поверхности GaAs(100) необходимо преодолеть минимальный барьер, равный $\sim 0.87\text{ eV}$ (20 kcal/mol). При этом радикал HS адсорбируется на атом галлия, входящий в состав димера, а отделившийся атом водорода — на атом мышьяка, связанный с этим атомом галлия. Для адсорбции атома водорода в другое положение необходимо преодолеть существенно больший энергетический барьер.

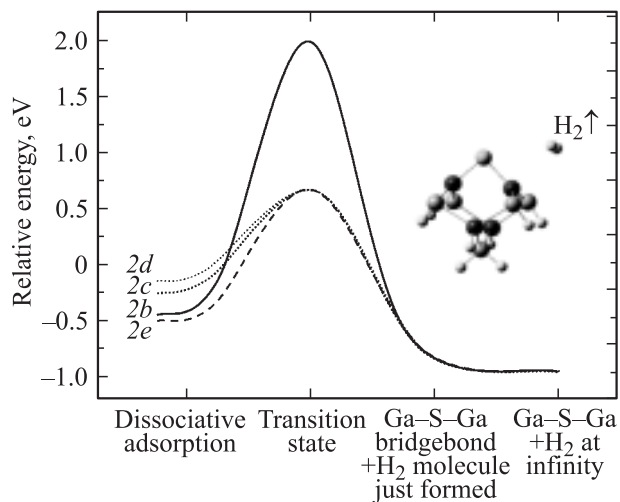


Рис. 4. Участок поверхности потенциальной энергии, показывающий энергетические барьеры для переходов из различных состояний диссоциативной адсорбции в состояние, соответствующее формированию мостиковой связи Ga-S-Ga и молекулы водорода (структура показана на вставке). Нулевая энергия та же, что и на рис. 3.

3.2. Диссоциация радикала HS и образование молекулы водорода. На следующей стадии диссоциации молекулы H_2S на поверхности $GaAs(100)$ может произойти отщепление атома водорода от адсорбированного радикала HS. При этом не удалось получить устойчивых состояний, соответствующих адсорбции этого второго атома водорода на какой-либо из поверхностных атомов полупроводника. Единственным устойчивым состоянием для данной стадии реакции является формирование мостиковой связи Ga-S-Ga и объединение атомов водорода в молекулу H_2 (рис. 4). Данное состояние имеет наименьшую энергию из рассмотренных (его энергия на ~ 0.86 eV (19.8 kcal/mol) ниже, чем энергия исходного состояния, состоящего из изолированной молекулы H_2S и кластера, моделирующего Ga-Ga димер (рис. 1)). Более того, при удалении молекулы водорода на бесконечность происходит дальнейшее понижение энергии еще на ~ 0.1 eV (2.1 kcal/mol). Данное состояние с мостиковой связью Ga-S-Ga соответствует состоянию электронной пассивации поверхности $GaAs(100)$ атомами серы [28].

Энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть для перехода из состояний $2b-2e$ в состояние с мостиковой связью, показаны на рис. 4. Интересно, что при переходе из состояний $2c-2e$ в состояние с мостиковой связью система проходит через одно и то же переходное состояние (рис. 4).

3.3. Миграция атома водорода по поверхности в состоянии диссоциативной адсорбции. Очевидно, что при диссоциативной адсорбции молекулы H_2S на галлиевую поверхность $GaAs(100)$ большинство атомов водорода, отделившихся от радикала HS, будет адсорбироваться на атомы мышьяка, свя-

занные с теми атомами галлия, на которые будут адсорбироваться радикалы HS. Возможно также, что некоторые из атомов водорода окажутся между атомами галлия (состояние $2e$), поскольку данное состояние энергетически является даже более выгодным, чем состояние $2b$ (табл. 1), а барьер, который необходимо преодолеть для адсорбции, лишь немногим выше (рис. 3). После этого существует принципиальная возможность того, что данные атомы водорода будут мигрировать между соседними поверхностными атомами полупроводника, реализуя последовательно различные состояния $2b-2e$.

Поверхности потенциальной энергии миграции диссоциированного атома водорода из наиболее устойчивых состояний $2b$ и $2e$ приведены на рис. 5. Кроме того, в табл. 2 приведены абсолютные высоты барьеров миграции между всеми состояниями диссоциативной адсорбции, а также барьеры для формирования мостиковой связи Ga-S-Ga и изолированной молекулы водорода из

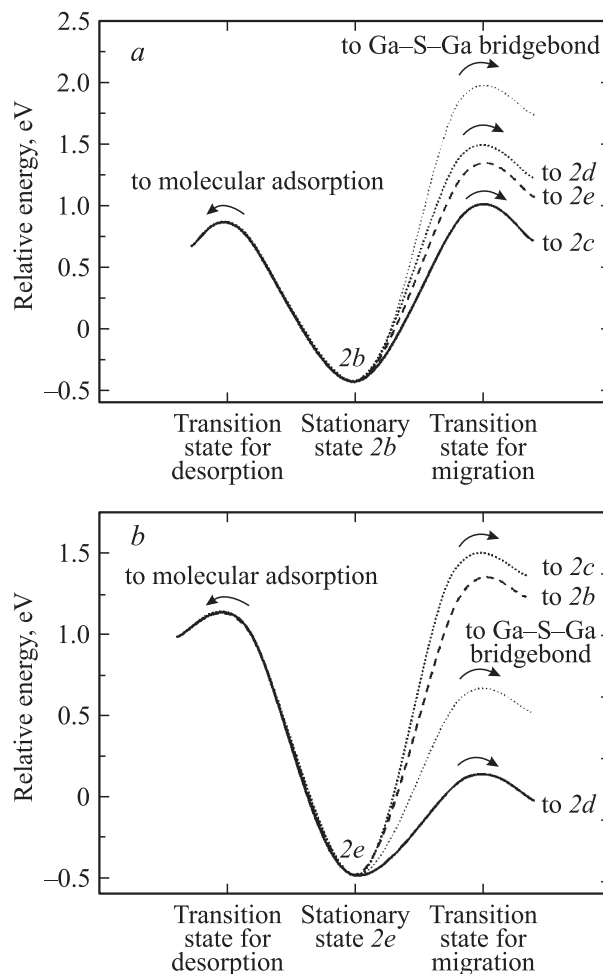


Рис. 5. Участки поверхности потенциальной энергии, показывающие энергетические барьеры для миграции атомов водорода из состояний диссоциативной адсорбции $2b$ (a) и $2e$ (b) в другие состояния диссоциативной адсорбции, а также для десорбции / молекулярной адсорбции молекулы H_2S и формирования мостиковой связи Ga-S-Ga и молекулы водорода. Нулевая энергия та же, что и на рис. 3.

Таблица 2. Абсолютные величины барьеров миграции (eV (kcal/mol)) атома водорода между положениями, соответствующими различным состояниям диссоциативной адсорбции молекулы H_2S на поверхности GaAs(100), а также барьеры для формирования мостиковой связи Ga–S–Ga и молекулы водорода из состояний диссоциативной адсорбции

	Конечное состояние					Формирование мостиковой связи Ga–S–Ga
	2b	2c	2d	2e		
Исходное состояние	2b	– (33.2)	1.44 (44.3)	1.92 (40.9)	1.77 (40.9)	2.42 (55.7)
	2c	1.24 (28.6)	–	1.72 (39.6)	1.72 (39.6)	0.89 (20.6)
	2d	1.61 (37.1)	1.61 (37.1)	–	0.24 (5.6)	0.78 (18.1)
	2e	1.84 (42.3)	1.98 (45.8)	0.62 (14.3)	–	1.16 (26.8)

всех возможных состояний диссоциативной адсорбции. Видно, что, если атом водорода адсорбирован на атоме мышьяка (состояние 2b), с наибольшей вероятностью в дальнейшем он может либо присоединиться назад к радикалу HS, что вызовет возврат в состояние молекулярной адсорбции 2a и/или десорбцию молекулы H_2S , либо перейти на другой атом мышьяка, вызывая тем самым формирование состояния 2c (рис. 5, a). Из состояния же 2c наиболее вероятен переход к формированию мостиковой связи Ga–S–Ga и молекулы водорода, хотя с некоторой небольшой вероятностью будет возможен и обратный переход в состояние 2b (табл. 2).

Если же атом водорода располагается изначально между атомами галлия (состояние 2e), то барьер для десорбции молекулы H_2S будет довольно высок (рис. 5, b). Однако в этом случае данный атом водорода может с легкостью адсорбироваться на атом галлия, что соответствует формированию состояния 2d. Кроме того, относительно легко может произойти в этом случае и образование мостиковой связи Ga–S–Ga и молекулы водорода.

Наконец, если атом водорода находится в состоянии 2d, перейдя туда из состояния 2e, то он может с легкостью вернуться обратно в состояние 2e, так как энергетический барьер для такого перехода очень низок. С другой стороны, этот атом водорода может присоединиться ко второму атому водорода, вызвав тем самым формирование молекулы водорода и мостиковой связи Ga–S–Ga на поверхности (табл. 2).

4. Обсуждение результатов

4.1. Возможные пути протекания реакций при адсорбции H_2S на поверхность GaAs(100). Полученные данные об энергетике возмож-

ных стационарных и переходных состояний, возникающих на различных стадиях адсорбции молекулы H_2S на Ga–Ga димер, находящийся на поверхности GaAs(100), позволяют проследить наиболее вероятные пути протекания химических реакций при адсорбции. Диаграмма потенциальной энергии системы для различных стадий реакции представлена на рис. 6.

Видно, что реакция может идти по двум независимым каналам. Для первого канала характерно, что водород, отщепляющийся от молекулы H_2S при диссоциативной адсорбции, связывается с поверхностными атомами мышьяка. Если же реакция идет по второму каналу, то этот атом водорода будет связываться с атомами галлия, составляющими димер. Диссоциативная адсорбция, идущая по второму („галлиевому“) каналу, является энергетически более выгодной. Однако для ее реализации необходимо изначально преодолеть несколько более высокий энергетический барьер, чем при адсорбции, идущей по первому („мышьяковому“) каналу. Следует отметить, что переход между мышьяковым и галлиевым каналами реакции возможен только через состояние молекулярной адсорбции 2a.

Наиболее вероятным путем получения пассивированной поверхности (покрытой мостиковыми связями Ga–S–Ga) является второй (галлиевый) канал реакции. Если же реакция идет по мышьяковому каналу, то барьер для миграции водорода будет сравнительно высок (несколько выше, чем барьер для десорбции), и поэтому из состояния диссоциативной адсорбции 2b предпочтительным будет протекание реакции в обратном направлении, т.е. либо переход в состояние молекулярной адсорбции, либо десорбция молекулы H_2S . При этом состояние молекулярной адсорбции является термодинамически неустойчивым, поскольку его энергия

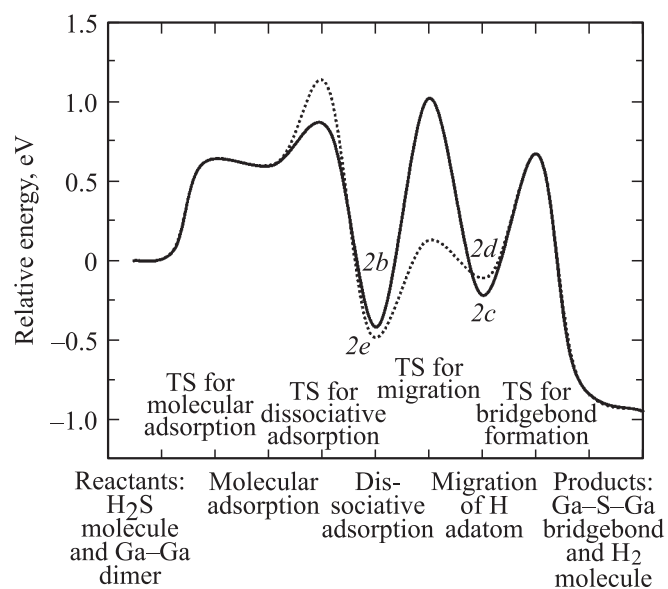


Рис. 6. Диаграмма потенциальной энергии, показывающая наиболее вероятные каналы протекания реакции адсорбции молекулы H_2S на Ga–Ga димер: сплошная линия — мышьяковый канал, штриховая — галлиевый.

довольно высока (табл. 1) и, кроме того, барьер для десорбции из данного состояния очень мал (рис. 6). Соответственно состояние молекулярной адсорбции может быть реализовано только при сравнительно низких температурах.

4.2. Сравнение с экспериментальными данными. Итак, в соответствии с квантово-химическим анализом, адсорбция молекул H_2S на $Ga-Ga$ димер может проходить четыре стадии: молекулярная адсорбция, поверхностная диссоциация молекулы H_2S , миграция адатома водорода на соседний поверхностный атом полупроводника, а также формирование мостиковой связи $Ga-S-Ga$ и молекулы H_2 . Рассмотрим, насколько данный механизм соответствует экспериментальным данным, имеющимся к настоящему времени в литературе.

Диссоциативная адсорбция H_2S на обогащенных галлием поверхностях $GaAs(100)$ различных реконструкций при различных температурах изучалась методами высокоразрешающей спектроскопии электронных потерь и температурной программной десорбции. При температуре 100 К наблюдалось формирование связей $As-H$ и $S-H$ [17,29], что свидетельствует о протекании реакции по мышьяковому каналу, для чего, согласно расчетам, требуется преодолеть наименьший барьер. При увеличении дозы адсорбирующихся молекул H_2S в колебательных спектрах поверхности появлялись пики, соответствующие ножничной моде молекул H_2S , т.е. наблюдалось состояние молекулярной адсорбции. Однако состояние молекулярной адсорбции является очень неустойчивым и исчезает уже при слабом нагреве поверхности до ~ 200 К [18,30]. Это хорошо согласуется с рассчитанной диаграммой потенциальной энергии (рис. 6), согласно которой барьер для десорбции молекулы H_2S с поверхности $GaAs(100)$ очень мал и может быть преодолен с помощью одной лишь тепловой энергии молекул при повышении температуры.

С другой стороны, тот факт, что сначала наблюдается диссоциативная адсорбция молекул H_2S и только по мере увеличения их дозы начинает проявляться молекулярная адсорбция, также соответствует рассчитанной диаграмме потенциальной энергии. Действительно, барьер, который необходимо преодолеть для диссоциативной адсорбции по мышьяковому каналу, немногим выше, чем барьер для молекулярной адсорбции. Однако состояние молекулярной адсорбции является неустойчивым. Поэтому можно ожидать, что молекулярная адсорбция будет проявляться только после первичного насыщения состояний для диссоциативной адсорбции и за счет обратного перехода из состояния $2b$.

При повышении температуры адсорбции до 190 К и выше, либо при нагреве до такой температуры поверхности, на которую была проведена адсорбция молекул H_2S при низкой температуре, в спектрах электронных потерь проявлялись пики, соответствующие продольным (валентным) колебаниям связей $Ga-H$ [15,17,29], т.е. некоторая часть молекул начинает адсорбироваться по

галлиевому каналу. Данный факт также хорошо согласуется с рассчитанной диаграммой, согласно которой для того чтобы реакция пошла по галлиевому каналу, необходимо преодолеть более высокий активационный барьер. Следует отметить, что рассчитанные частоты колебаний связей $Ga-H$ и $S-H$ точно соответствовали наблюдаемым экспериментально. Для связей $As-H$ соответствие было несколько хуже, что можно объяснить возмущающим влиянием модельных связей $As-H$, служащих для насыщения оборванных связей полупроводника, ведущих в объем кристалла (рис. 1).

Возникновение связей $Ga-H$ при адсорбции молекул H_2S на поверхность $GaAs(100)$ при повышенной температуре соответствует состоянию $2d$ диссоциативной адсорбции и свидетельствует в пользу протекания реакции по галлиевому каналу. Однако наиболее выгодного состояния $2e$ до сих пор не было явно зафиксировано. Согласно расчетам, характерной особенностью колебательного спектра данного состояния должен являться пик с частотой ~ 1600 cm^{-1} , соответствующий колебаниям атома водорода между атомами галлия. Подобный пик наблюдался в ряде работ [29–31], однако его появление связывалось с конденсацией молекулярной воды в процессе измерения спектров электронных потерь, поскольку молекулярная вода имеет такую же собственную частоту колебаний, соответствующую ножничной моде.

Следует также отметить, что при нагреве поверхности $GaAs(100)$, на которую до этого проводилась низкотемпературная адсорбция молекул H_2S , наблюдалось изменение частоты колебательных пиков, соответствующих связям $As-H$: при нагреве поверхности от 100 до 200 К частота данного пика возрастала на ~ 30 cm^{-1} [29]. Как раз такая разница в характеристических частотах связей $As-H$ была получена при расчете колебательных спектров состояний $2b$ и $2c$ (см. раздел 3.1), т.е. экспериментально наблюдаемое увеличение частоты колебаний связей $As-H$ при повышении температуры свидетельствует в пользу миграции адатома водорода из состояния $2b$ в состояние $2c$, если реакция протекает по мышьяковому каналу.

В настоящее время отсутствуют прямые экспериментальные доказательства формирования мостиковых связей $Ga-S-Ga$ при адсорбции молекул H_2S . Однако в спектрах температурной программной десорбции наблюдалась активная десорбция молекул водорода при повышении температуры в системе до $\sim 500-600$ К [15,16,18] и одновременное накопление атомов серы на поверхности, наблюдаемое при помощи оже-электронной спектроскопии. Подобный эффект наблюдался и при проведении адсорбции H_2S при облучении ультрафиолетовым светом эксимерного лазера [32]. Кроме того, в спектрах температурной программной десорбции наблюдался пик, обусловленный десорбцией молекул Ga_2S при температуре ~ 740 К [16]. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что при определенных условиях возбуждения в ходе адсорбции молекул H_2S на поверхности $GaAs(100)$ может сформироваться устойчивое пассивирующее покрытие.

Таким образом, предложенный в настоящей работе механизм адсорбции молекул H_2S на Ga–Ga димер, находящийся на поверхности GaAs(100), находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными результатами.

5. Заключение

Квантово-химические кластерные расчеты из первых принципов использовались для оптимизации геометрии и расчета энергетических параметров различных стационарных и переходных состояний, возникающих при адсорбции молекул H_2S на Ga–Ga димер, находящийся на поверхности GaAs(100). Было показано, что адсорбция может проходить четыре стадии: молекулярная адсорбция; диссоциативная адсорбция радикала HS на один из атомов галлия, а атома H на один из поверхностных атомов полупроводника; миграция адатома водорода на соседний атом полупроводника; формирование мостиковой связи Ga–S–Ga и молекулы водорода.

Состояние молекулярной адсорбции является энергетически невыгодным, так как его энергия выше, чем суммарная энергия исходных реагентов (молекулы H_2S и Ga–Ga димера), кроме того, барьер десорбции из данного состояния очень низок. Было выявлено четыре возможных состояния диссоциативной адсорбции. Наиболее низкую энергию имеет состояние, при котором атом водорода располагается между атомами галлия, составляющими димер. Однако для перехода в это состояние необходимо преодолеть несколько более высокий барьер, чем для перехода в состояние, когда атом водорода адсорбируется на атом мышьяка, связанный с атомом галлия, на котором адсорбирован радикал HS.

В дальнейшем, если атом водорода адсорбирован на атоме мышьяка, то радикал HS и адатом H могут десорбироваться в виде молекулы H_2S , либо адатом H может мигрировать на соседний атом мышьяка, и уже из данного состояния может произойти формирование мостиковой связи Ga–S–Ga и молекулы водорода. Если же атом водорода располагается между атомами галлия, то формирование мостиковой связи Ga–S–Ga и молекулы водорода может произойти как непосредственно из данного состояния диссоциативной адсорбции, так и после миграции адатома водорода на другой атом галлия, не связанный с радикалом HS.

Данная картина химических процессов, полученная в результате расчетов из первых принципов, находится в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными по адсорбции молекул H_2S на галлиевую поверхность GaAs(100).

Список литературы

- [1] F. Seker, K. Meeker, T.F. Kuech, A.B. Ellis. *Chem. Rev.* **100**, 2505 (2000).
- [2] L. Koenders, M. Blomacher, W. Mönch. *J. Vac. Sci. Technol.* B **6**, 1416 (1988).
- [3] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhatt. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 33 (1987).
- [4] S. Lodha, D.B. Janes. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2809 (2004).
- [5] J.-K. Yang, H.-H. Park, H. Kim, H.W. Jang, J.-L. Lee, S. Im. *Thin Solid Films* **447–448**, 626 (2004).
- [6] Z.Y. Liu, D.A. Saulys, T.F. Kuech. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4391 (2004).
- [7] X. Zhang, A.Z. Li, C. Lin, Y.L. Cheng, G.Y. Xu, M. Qi, Y.G. Zhang. *J. Cryst. Growth* **251**, 782 (2003).
- [8] A. Gin, Y. Wei, A. Hood, A. Bajowala, V. Yazdanpanah, M. Razeghi, M. Tidrow. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2037 (2004).
- [9] T. Tiedje, K.M. Colbow, D. Rogers, Z. Fu, W. Eberhardt. *J. Vac. Sci. Technol. B* **7**, 837 (1989).
- [10] H. Kawanishi, Y. Sugimoto, K. Akita. *J. Appl. Phys.* **70**, 805 (1991).
- [11] E. Deichsel, G. Franz. *J. Vac. Sci. Technol. A* **22**, 2201 (2004).
- [12] E. Dudzik, C. Müller, I.T. McGovern, D.R. Lloyd, A. Patchett, D.R.T. Zahn, T. Johal, R. McGrath. *Surf. Sci.* **344**, 1 (1995).
- [13] M. Çakmak, G.P. Srivastava. *Phys. Rev. B* **57**, 4486 (1998).
- [14] Y. Ishikawa, T. Fujui, H. Hasegawa. *J. Vac. Sci. Technol. B* **15**, 1163 (1997).
- [15] J.S. Foord, E.T. FitzGerald. *Surf. Sci.* **306**, 29 (1994).
- [16] M.G. Nooney, V. Liberman, R.M. Martin. *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 1837 (1995).
- [17] S.I. Yi, C.-H. Chung, W.H. Weinberg. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1168 (1997).
- [18] H.H. Huang, Z. Zou, X. Jiang, G.Q. Xu. *Surf. Sci.* **396**, 304 (1998).
- [19] M.D. Pashley. *Phys. Rev. B* **40**, 10 481 (1989).
- [20] Q. Fu, L. Li, R.F. Hicks. *Phys. Rev. B* **61**, 11 034 (2000).
- [21] Q. Fu, L. Li, C.H. Li, M.J. Begarney, D.C. Law, R.F. Hicks. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5595 (2000).
- [22] A. Jenichen, C. Engler. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8210 (2000).
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, et al. *Gaussian 03. Revision C.01*. Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **54**, 16 533 (1996).
- [25] C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* **108**, 664 (1998).
- [26] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss. *Mol. Phys.* **65**, 1321 (1988).
- [27] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss. *Mol. Phys.* **80**, 1431 (1993).
- [28] T. Ohno, K. Shiraiishi. *Phys. Rev. B* **42**, 11 194 (1990).
- [29] X.M. Wei, Q.P. Liu, Z. Zou, G.Q. Xu. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2793 (1998).
- [30] Z. Zou, X.M. Wei, Q.P. Liu, H.H. Huang, W.S. Sim, G.Q. Xu, C.H.A. Huan. *Chem. Phys. Lett.* **312**, 149 (1999).
- [31] C.-H. Chung, S.I. Yi, W.H. Weinberg. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3369 (1996).
- [32] N. Yoshida, S. Chichibu, T. Akane, M. Totsuka, H. Uji, S. Matsumoto, H. Higuchi. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3035 (1993).