

Адсорбция галогенов на As-стабилизированной $\beta 2-GaAs(001)-(2 \times 4)$ поверхности

© А.В. Бакулин^{*+}, С.Е. Кулькова^{*+}

^{*} Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055 Томск, Россия

⁺ Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

E-mail: bakulin@ispms.tsc.ru

(Получена 16 июня 2015 г. Принята к печати 18 июня 2015 г.)

Методом проекционных присоединенных волн в плосковолновом базисе проведено изучение адсорбции галогенов (F, Cl, Br, I) на As-стабилизированной поверхности GaAs(001) с реконструкцией $\beta 2-(2 \times 4)$. Анализируется влияние галогенов на структурные и электронные характеристики поверхности полупроводника. Показано, что T_2' -позиция на краю вакансионного ряда энергетически является наиболее предпочтительной для адсорбции F, Cl и Br, тогда как I предпочитает H_3 -позицию между смежными димерами мышьяка третьего от поверхности слоя. Образование связи Ga-галоген предполагает перенос заряда через опустошение занятых орбиталей поверхностных атомов димеров мышьяка, что ведет к ослаблению Ga-As-связей в подложке. Проведены оценки ослабления связей между поверхностными атомами подложки вследствие взаимодействия галогенов с поверхностью.

1. Введение

Неослабевающий на протяжении последних десятилетий интерес к изучению атомной и электронной структуры полупроводников $A^{III}B^V$ и низкоразмерных систем на их основе обусловлен широкими практическими приложениями данных материалов в микроэлектронике и спинтронике, а также для оптических и магнитных приборов. Развитие современных нанотехнологий предполагает разработку методов управления структурой и свойствами поверхности полупроводниковых соединений на атомарном уровне. Последнее невозможно без понимания механизмов взаимодействия различных адсорбатов с поверхностью в зависимости от ее химического состава. Это стимулирует интерес к теоретическим исследованиям поверхностной электронной структуры полупроводниковых материалов с привлечением методов из первых принципов. Уровень развития современной вычислительной техники и программных кодов, реализующих данные методы, позволяет корректно рассчитывать полную энергию формирующихся поверхностных структур, силы на поверхностных атомах, поверхностную релаксацию, геометрию адсорбатов, а также их энергетику связи с поверхностью.

Известно, что электронные свойства поверхностей полупроводников $A^{III}B^V$ зависят от их ориентации, структуры, наличия дефектов, а также адсорбированных атомов [1–4]. Наибольшее многообразие поверхностных структур обнаружено на полярной поверхности $A^{III}B^V(001)$. Хотя структурные и электронные свойства различных реконструкций этой поверхности изучаются на протяжении нескольких десятилетий, например, в работах [2,3,5] и ссылки в них, многие поверхностные реконструкции остаются дискуссионными. Последнее затрудняет интерпретацию механизмов взаимодействия

адсорбатов с полупроводниковыми поверхностями, что необходимо для развития методов атомно-слоевого или „дифрового“ травления поверхности полупроводников, которые позволяют контролируемо удалять атомные слои и даже отдельные атомы, сохраняя атомную гладкость поверхности. В бинарных соединениях $A^{III}B^V$ атомно-слоевое травление реализуется использованием галогенов или галогенсодержащих молекул [4], однако механизмы влияния галогенов на межатомные связи в поверхностных слоях остаются до конца не ясными. В наших ранних работах [6–9] было изучено взаимодействие галогенов с катионобогатыми поверхностями GaAs(001) и InAs(001). Было продемонстрировано, что независимо от реконструкции поверхности в катионобогатом пределе галогены предпочитают образовывать связи преимущественно с поверхностными атомами катионов. Это приводит к галогениндуцированному перераспределению зарядовой плотности между поверхностными атомами аниона и катиона, а также к ослаблению связей поверхностных атомов катиона с подложкой, что является первым этапом в травлении катионобогатой полупроводниковой поверхности. На поверхности $A^{III}B^V(001)$ в анионобогатой области стабильной является $\beta 2-(2 \times 4)$ -реконструкция [2], при этом имеется единственная позиция, где галогены могут взаимодействовать с катионом второго от поверхности слоя. Механизмы взаимодействия галогенов с анионобогатой поверхностью $A^{III}B^V(001)$ изучались экспериментально в работах [10–12]. Авторы сделали вывод, что адсорбция галогенов может приводить к разупорядочению поверхности. Поскольку теоретическими методами адсорбция галогенов на $\beta 2-(2 \times 4)$ реконструкции ранее не изучалась, представляется интересным установить закономерности в механизме химической связи галогенов на данном типе поверхности.

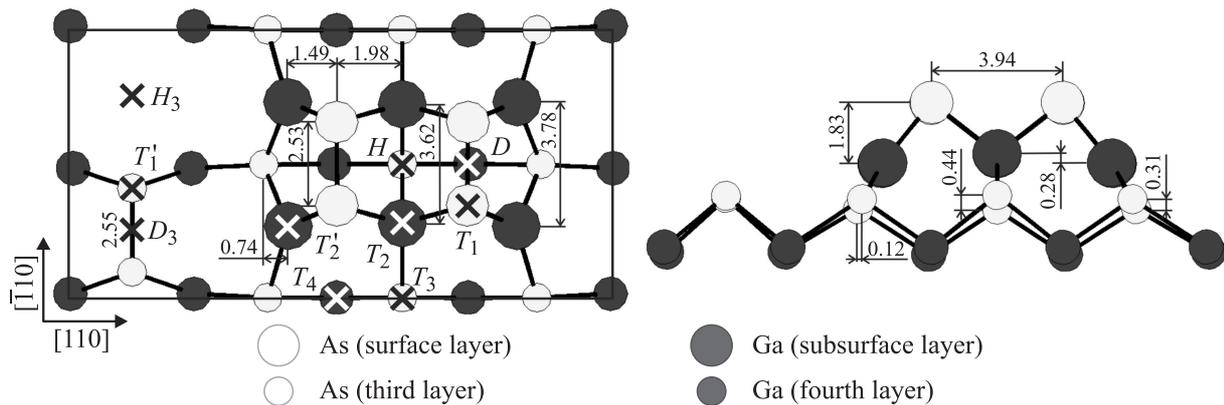


Рис. 1. Атомная структура поверхности (вид сверху) и позиции адсорбции галогенов (кресты) на β_2 -GaAs(001)-(2 × 4). Атомы галлия и мышьяка показаны темными и светлыми шариками соответственно.

В настоящей работе приведены результаты систематического исследования взаимодействия галогенов (F, Cl, Br, I) с As-стабилизированной поверхностью GaAs(001), а также вскрыто их влияние на структурные и электронные характеристики данной поверхности.

2. Метод расчета

Расчет атомной и электронной структуры поверхности GaAs(001) с реконструкцией β_2 -(2 × 4) проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плосковолновом базисе [13,14], реализованным программным комплексом VASP [15,16], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA) [17]. Полученный теоретический параметр решетки GaAs равен 5.76 Å, что хорошо согласуется со значением 5.78 Å, приведенным в работе [18], хотя это значение больше, чем экспериментальный параметр (5.65 Å [19]). В настоящем расчете для поверхностной структуры полупроводника (2 × 4) использовался теоретический параметр объемного материала, при этом размеры поверхностной ячейки были равны ($a\sqrt{2} \times 2a\sqrt{2}$). Поверхность β_2 -GaAs(001)-(2 × 4) моделировалась семислойными пленками, разделенными промежутками вакуума ~ 10 Å. Поверхность, оканчивающаяся мышьяком, насыщалась атомами псевдowodорода с дробным зарядом в 0.75 электрона, и, таким образом, одна сторона пленки имела объемоподобный вид [20]. Равновесная длина связи As–H составляет 1.557 Å. На другой стороне пленки, оканчивающейся галлием, моделировалась β_2 -реконструкция. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k -векторов $6 \times 3 \times 1$, полученной по схеме Монхорста–Пака [21]. Энергия обрезания кинетической энергии была равна 500 эВ. Положение двух атомных слоев мышьяка и галлия с одной стороны пленки, которая насыщалась атомами псевдowodорода, фиксировалось при объемных значениях, тогда как положение атомов остальных слоев оптимизировалось. Релаксация

атомной структуры проводилась до достижения минимальных сил на атомах, не превышающих 0.01 эВ/Å, с использованием динамики Ньютона.

Энергия связи (E_b) галогенов с подложкой рассчитывалась по формуле

$$E_b = -[E(\text{галоген/GaAs}) - E(\text{GaAs}) - E(\text{галоген})],$$

где $E(\text{галоген/GaAs})$ и $E(\text{GaAs})$ — полные энергии системы с адсорбированным галогеном и чистой поверхности, а $E(\text{галоген})$ — энергия атома галогена.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Атомная и электронная структура поверхности β_2 -GaAs(001)-(2 × 4)

На рис. 1 приведена атомная структура поверхности β_2 -GaAs(001)-(2 × 4). Видно, что для данной реконструкции характерно наличие двух димеров мышьяка в поверхностном слое и одного димера мышьяка в третьем слое от поверхности. Рассчитанные длины связи в димерах мышьяка поверхностного и третьего от поверхности слоя равны 2.53 и 2.55 Å, что немного больше длин связей в димерах (2.50 и 2.52 Å [22], 2.48 и 2.50 Å [23], а также значений 2.45–2.50 Å [24]), полученных с использованием приближения локальной плотности (LDA). Напомним, что параметр решетки GaAs, рассчитанный в LDA приближении, меньше, чем экспериментальное значение. Разброс в теоретических параметрах, полученных с использованием LDA приближения, составляет 5.51–5.63 Å [2,22–26]). Другие межатомные расстояния, характерные для данной структуры, приведены на рис. 1. Как и отмеченные выше длины связи в димерах мышьяка, все рассчитанные параметры также несколько больше, чем полученные в ранних расчетах [22,24,27–29], что обусловлено использованием GGA приближения для обменно-корреляционного функционала в настоящем расчете. В целом полученные

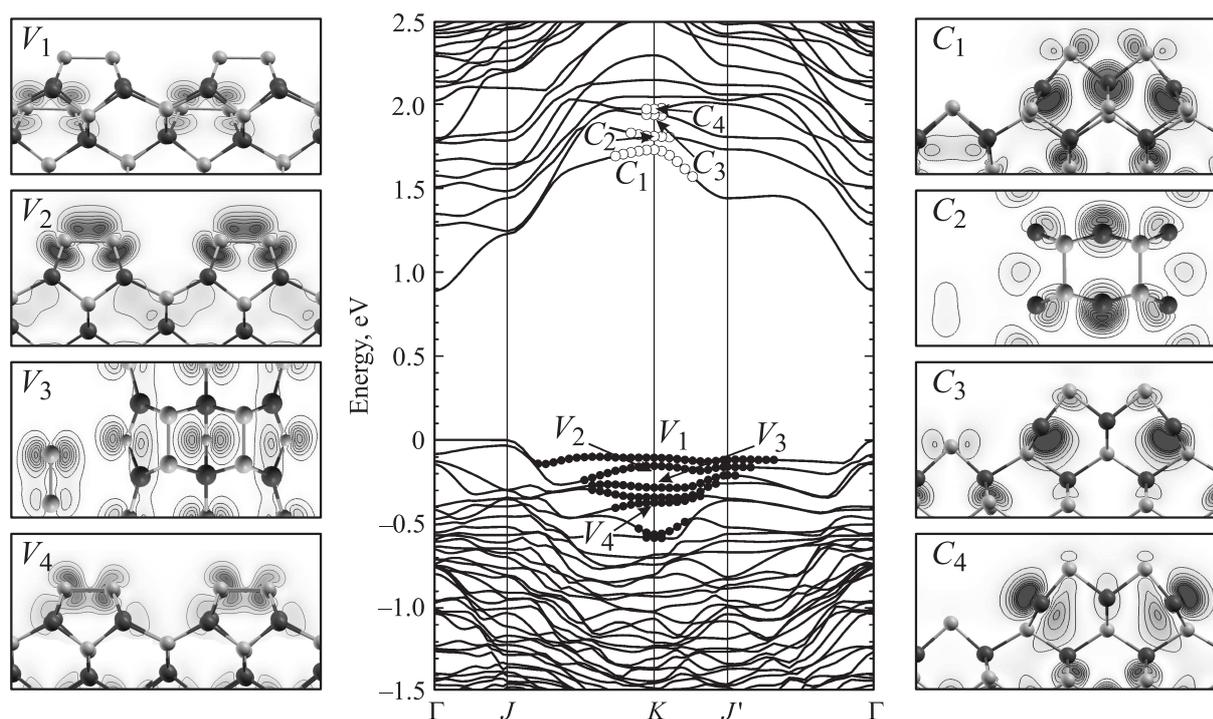


Рис. 2. Электронный энергетический спектр поверхности $\beta 2$ -GaAs(001)-(2 × 4) и орбитальный состав занятых (V) и незанятых (C) поверхностных состояний в точке K двумерной зоны Бриллюэна. Для состояний V_3 и C_2 показан вид сверху, а для остальных поверхностных состояний — вид с боку. Занятые и незанятые поверхностные состояния показаны заполненными и пустыми шариками.

тенденции в межатомных длинах связи и смещениях поверхностных атомов согласуются с ранними расчетами, выполненными с использованием LDA приближения.

На рис. 2 приведен электронный энергетический спектр поверхности с $\beta 2$ -(2 × 4)-реконструкцией, а также показана локализация нескольких занятых (V) и незанятых (C) поверхностных состояний. Видно, что поверхностные состояния $\beta 2$ -(2 × 4)-реконструкции локализованы вблизи точки K двумерной зоны Бриллюэна. Занятое поверхностное состояние V_1 локализовано на атомах мышьяка подповерхностного димера, но в отличие от работы [22] имеет большее распространение по зоне Бриллюэна. Более глубоко лежащее поверхностное состояние V_2 локализовано на димеризованных атомах мышьяка поверхности. Состояние V_3 обусловлено орбиталями димеризованных и недимеризованных атомов мышьяка третьего слоя, тогда как состояние V_4 локализовано на поверхностных димерах мышьяка. Данный вывод согласуется с заключением, сделанным в ранних работах [22,23]. В целом занятые поверхностные состояния локализованы в энергетическом интервале 0.11–0.58 эВ ниже вершины валентной зоны, как и в [22], хотя в последней работе сами занятые поверхностные состояния показаны весьма схематично.

Незанятые поверхностные состояния в основном локализованы на атомах галлия подповерхностного слоя, при этом в поверхностное C_1 -состояние дают небольшой вклад атомы мышьяка двух поверхностных димеров.

Заметим, что димерные атомы мышьяка первого и третьего слоев также дают вклад в C_3 -состояние, тогда как в работе [29] оно обусловлено только орбиталями димерных атомов третьего слоя. Таким образом, атомная и электронная структуры чистой As-стабилизированной поверхности GaAs(001) с реконструкцией $\beta 2$ -(2 × 4) достаточно корректно воспроизводятся в расчете методом проекционных присоединенных волн.

3.2. Адсорбция галогенов на поверхности $\beta 2$ -GaAs(001)-(2 × 4)

Из рис. 1 видно, что на поверхности с реконструкцией $\beta 2$ -(2 × 4) в основном имеются позиции адсорбции, в которых галоген находится вблизи поверхностных атомов мышьяка. Поскольку галлий находится в подповерхностном слое, то все его орбитали являются неактивными, за исключением галлия в T_2' -позиции вблизи края вакансионного ряда, в которой у него имеется оборванная связь. Отметим, что атомы мышьяка поверхностных димеров имеют также неактивные заполненные орбитали. Считается (см. [10–12]), что галогены первоначально взаимодействуют с катионом в T_2' -позиции, что возможно вследствие перераспределения заряда от поверхностных атомов мышьяка, и лишь затем они взаимодействуют с атомами мышьяка поверхностного слоя. Далее мы продемонстрируем, что проведенные нами расчеты в целом подтверждают данную картину.

Таблица 1. Энергия связи галогенов (в эВ) в симметричных позициях на As-стабилизированной поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$

Позиции	T_1	T'_1	T_2	T'_2	T_3	T_4	D	H	D_3	H_3
F-GaAs(001)	3.70	4.01	3.06	4.77	3.96	$\rightarrow T'_2$	3.31	3.21	$\rightarrow T'_1$	$\rightarrow T'_1$
Cl-GaAs(001)	1.93	2.27	1.43	2.89	2.03	2.33	1.58	1.53	$\rightarrow T'_1$	2.52
Br-GaAs(001)	1.78	$\rightarrow H_3$	1.36	2.66	1.78	2.29	1.45	1.44	$\rightarrow H_3$	2.48
I-GaAs(001)	1.18	$\rightarrow H_3$	0.83	1.79	1.09	1.67	0.83	0.83	$\rightarrow H_3$	1.87

В табл. 1 представлены результаты расчета энергий связи галогенов с поверхностью для симметричных позиций, показанных на рис. 1. Видно, что F, Cl и Br действительно имеют наибольшие энергии связи в вершинной T'_2 -позиции над атомом галлия на краю вакансионного ряда, тогда как энергия связи иода в T'_2 -позиции лишь на 0.08 эВ меньше, чем в H_3 -позиции между атомами мышьяка смежных димеров третьего от поверхности слоя. Напомним, что взаимодействие галогенов с катионами в вершинных позициях было найдено более предпочтительным на катионобогащенных поверхностях GaAs(001) и InAs(001) независимо от их реконструкции ($\xi-(4 \times 2)$, $\beta 3'-(4 \times 2)$ или (2×4) со структурой смешанного димера) [6–9]. Отметим, что при адсорбции в мостиковой D_3 -позиции над атомами димера третьего от поверхности слоя иод расталкивает димерные атомы мышьяка, что приводит к передимеризации атомов мышьяка, и фактически он оказывается в этом случае в H_3 -позиции между двумя новыми димерами. Энергия связи также велика и в T_4 -позиции, где иод находится между мышьяковыми димерами первого слоя. Эта же тенденция наблюдается и в случае хлора и брома, тогда как фтор при релаксации смещается из данной позиции в T'_2 -позицию. Как видно из табл. 1, в остальных рассмотренных позициях энергии связи галогенов с ближайшими атомами подложки значительно меньше. Интересно заметить, что фтор в вакансионном ряду предпочитает образовывать связь лишь с одним атомом мышьяка в димере третьего от поверхности слоя, тогда как адсорбция хлора и брома в H_3 -позиции в вакансионном ряду энергетически более предпочтительна. Адсорбция галогенов над атомами поверхностных димеров мышьяка менее предпочтительна, чем в вакансионном ряду. В целом энергии связи адатомов галогенов на As-стабилизированной поверхности выше

Таблица 2. Смещение (в Å) поверхностных атомов Ga и As при адсорбции галогенов на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$ относительно их позиций на чистой поверхности

Позиции	T_1	T'_1	T'_2
F	-0.032	-0.436	0.251
Cl	-0.014	-0.433	0.306
Br	-0.021	$\rightarrow H_3$	0.309
I	-0.024	$\rightarrow H_3$	0.315

у более электроотрицательных галогенов и понижаются в ряду F, Cl, Br, I, что согласуется с тенденциями, установленными на катионстабилизированной поверхности [6–8].

В табл. 2 представлены рассчитанные значения смещений поверхностных атомов при адсорбции галогенов в вершинных позициях. Видно, что атомы галлия смещаются в сторону вакуума при адсорбции галогенов в T'_2 -позиции, при этом сдвиг атомов галлия становится больше с увеличением ковалентного радиуса адатома галогена. В то же время димеризованные атомы мышьяка при адсорбции галогенов в T_1 - и T'_1 -позициях смещаются в сторону объема. Аналогичные тенденции были найдены при адсорбции галогенов над атомами мышьяка на краю вакансионного ряда на поверхности с $\xi-(4 \times 2)$ -реконструкцией. Изменения положения атомов поверхностного димера менее существенно, чем атомов мышьякового димера третьего от поверхности слоя. По-видимому, это связано с большей предпочтительностью адсорбции галогенов в T'_1 -позиции (рис. 1), хотя адсорбция в этой позиции реализуется только для фтора и хлора, т.е. адсорбатов меньшего размера.

На рис. 3 представлена разность зарядовой плотности ($\Delta\rho(r) = \rho_{\text{GaAs}}(r) + \rho_{\text{галоген}}(r) - \rho_{\text{галоген/GaAs}}(r)$) при адсорбции галогенов на краю вакансионного ряда вблизи атомов галлия второго слоя (T'_2 -позиция). Видно, что происходит аккумуляция заряда на связи галлий–галоген, тогда как заряд уходит с ближайших поверхностных атомов димеров мышьяка. Плотность изолиний на связи Ga–F выше, чем на связи галлия с другими галогенами, что может служить указанием более сильной связи фтора с подложкой. В этом случае наблюдается максимальный перенос заряда от поверхности к галогену $\sim 0.65\text{--}0.70e$, если интегрировать разность зарядовой плотности по сфере с радиусом, равным ионному радиусу галогенов (рис. 4, а). Заряд, переносимый от полупроводниковой подложки к галогену, адсорбируемому в T'_2 -позиции, увеличивается с повышением электроотрицательности галогена. Это более наглядно видно, если интегрировать разность зарядовой плотности по сфере, равной половине длины связи между адатомом галогена и галлием. Данные результаты показаны вертикальными сплошными линиями на рис. 4, а. Известно, что заряд в сфере существенно зависит от ее радиуса. Как показано в нашей ранней работе [8], результаты интегрирования по методу Бадера [30], в так называемых бадеровских объемах, на

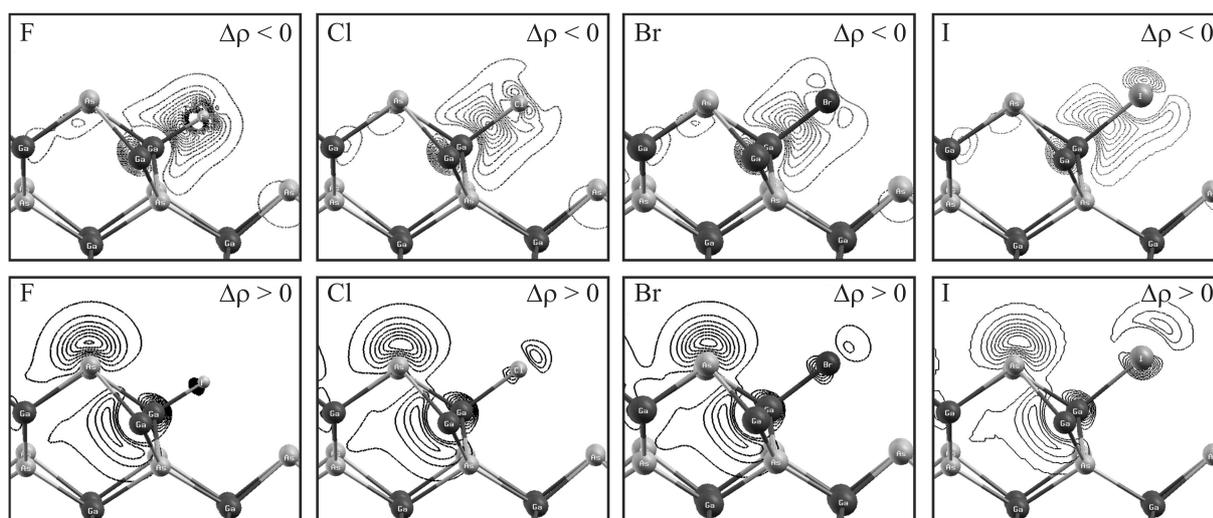


Рис. 3. Распределение разности зарядовой плотности при адсорбции галогенов в T_2' -позиции на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$: области аккумуляции заряда ($\Delta\rho < 0$) показаны на рисунках сверху, а области уменьшения заряда ($\Delta\rho > 0$) даны снизу.

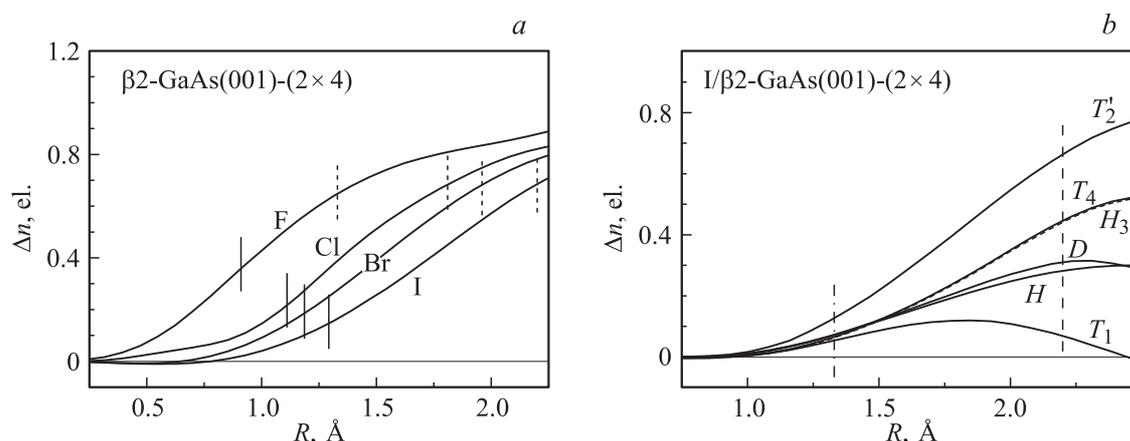


Рис. 4. Интегрированная по сфере разность зарядовой плотности валентных электронов как функция радиуса интегрирования: *a* — для галогенов, адсорбированных в T_2' -позиции; *b* — для иода на поверхности $\text{GaAs}(001)$ в зависимости от позиции адсорбции. Сплошными вертикальными линиями показан радиус сферы, равный половине длины связи атома галогена с подложкой, пунктирные и штрихпунктирные вертикальные линии соответствуют ионному и ковалентному радиусам галогена.

границах которых зарядовая плотность имеет минимум, ближе к результатам, полученным с использованием ионных радиусов.

Для других позиций адсорбции характерен меньший зарядовый перенос, чем в T_2' -позиции (рис. 4, *b*). Например, в случае адсорбции иода в H_3 - и T_4 -позициях, где энергии связи велики, зарядовый перенос от подложки к иоду составляет $\sim 0.40e$. Такой заряд можно получить от хвостов волновых функций ближайших к позиции адсорбции атомов галогенов. Этот заряд в литературе называют „духами“ и считают, что он не локализован на конкретных атомах.

На рис. 5 приведены распределения разности зарядовой плотности при адсорбции хлора в ряде других позиций на поверхности полупроводника. Видно, что в H_3 -позиции заряд уходит со связи между димерными

атомами мышьяка третьего от поверхности слоя, а его аккумуляция происходит между атомами смежных димеров. Аналогичная картина наблюдается и в T_4 -позиции, но в последнем случае заряд уходит с поверхностных димеров мышьяка. Отметим, что при адсорбции хлора в мостиковой D -позиции (на рис. 5 не показана) заряд так же, как и в H_3 -позиции, уходит с димерных связей, а аккумулируется на связях мышьяк–хлор. Однако связь галогенов с мышьяком в данной позиции очень слабая (табл. 1). При адсорбции галогенов в T_1' -позиции имеет место обратная тенденция — заряд уходит со связи мышьяк–галоген и аккумулируется на связи димеризованного атома мышьяка с галлием четвертого слоя, при этом атом димера мышьяка, над которым адсорбируется галоген, смещается в сторону объема, как отмечалось выше. Подобная ситуация наблюдалась на катионстаби-

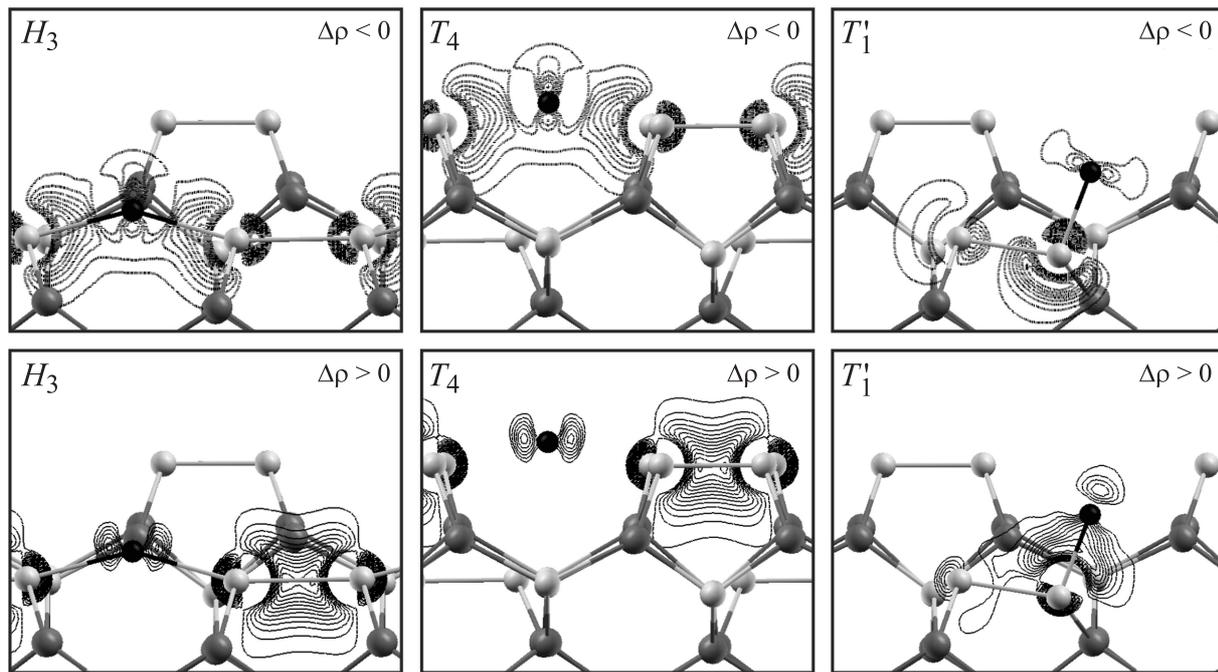


Рис. 5. Разность зарядовой плотности для ряда позиций адсорбированного хлора на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$: области аккумуляции заряда ($\Delta\rho < 0$) показаны на рисунках сверху, а области уменьшения заряда ($\Delta\rho > 0$) даны на рисунках внизу.

лизованных поверхностях GaAs(001) и InAs(001) в S_7 -позиции [6,8]. Отмеченная выше картина распределения разности зарядовой плотности для полупроводника с адсорбированным хлором остается справедливой и для других галогенов в рассмотренных позициях адсорбции. В целом для большинства изученных на поверхности позиций перераспределение заряда происходит более латерально, чем при адсорбции галогенов на Ga-стабилизированной поверхности.

Анализ локальных плотностей электронных состояний (ПЭС) для ряда позиций адсорбции (рис. 6) на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$ показывает, что состояния атомов мышьяка изменяются сильнее, чем состояния атомов галлия. Обсудим результаты расчетов плотностей электронных состояний на примере иода. Как отмечалось выше, в T'_2 -позиции ближайшим к адсорбату является атом галлия. Длина связи Ga-I составляет 2.57 Å, тогда как атомы мышьяка находятся на расстоянии 3.96–4.14 Å. В то же время состояния галлия являются практически незанятыми. Для образования связи с галогеном атому галлия необходим заряд $\sim 1e$, который может быть получен от атомов мышьяка, как было показано на рис. 3. В этом случае взаимодействие галогена с состояниями мышьяка не прямое, а происходит через гибридизацию орбиталей мышьяка и галлия. Как видно из рис. 6, б, наблюдается сильное изменение ПЭС галлия вследствие гибридизация его p -состояний с p -состояниями иода (область до -4.0 эВ ниже вершины валентной зоны), а также опустошение вершины валентной зоны мышьяка. Отметим, что состояния иода с s -симметрией также вовлечены во взаимодействие

с s -орбиталями галлия в районе -12 эВ, как видно из рис. 6, а.

В других позициях (H_3 , T_4 , D и т.д.), где ближайшими соседями иода является мышьяк, его валентные состояния меняются в большей степени по сравнению с состояниями галлия (рис. 6, с, d). Смещение локальных ПЭС мышьяка относительно его состояний на чистой поверхности, а также появление характерных пиков в запрещенной щели свидетельствует об опустошении мышьяковых состояний при адсорбции галогенов. В то же время в вершинной T_1 -позиции (рис. 6, а), а также в мостиковой D -позиции, где иод находится на больших расстояниях (~ 4.74 Å) от атомов галлия второго слоя, на ПЭС галлия также наблюдаются соответствующие изменения, наведенные взаимодействием с орбиталями мышьяка, непосредственно контактирующим с галогеном. Это подтверждается появлением новых пиков ПЭС галлия, положение которых совпадает с пиками ПЭС мышьяка, вовлеченного во взаимодействие с галогеном. В целом картина изменений локальных ПЭС, показанная на рис. 6 на примере иода, остается подобной и для других галогенов, однако вследствие смещения состояний галогенов в сторону отрицательных энергий положение соответствующих пиков ПЭС, обусловленных взаимодействием с галогенами, также смещаются по энергии.

Обсудим эволюцию электронного энергетического спектра поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$ при адсорбции галогенов также на примере иода (рис. 7). Видно, что для T_1 -позиции имеется частично заполненная зона, отщепленная от вершины валентной зоны. Локальные ПЭС атомов галлия и мышьяка в этом

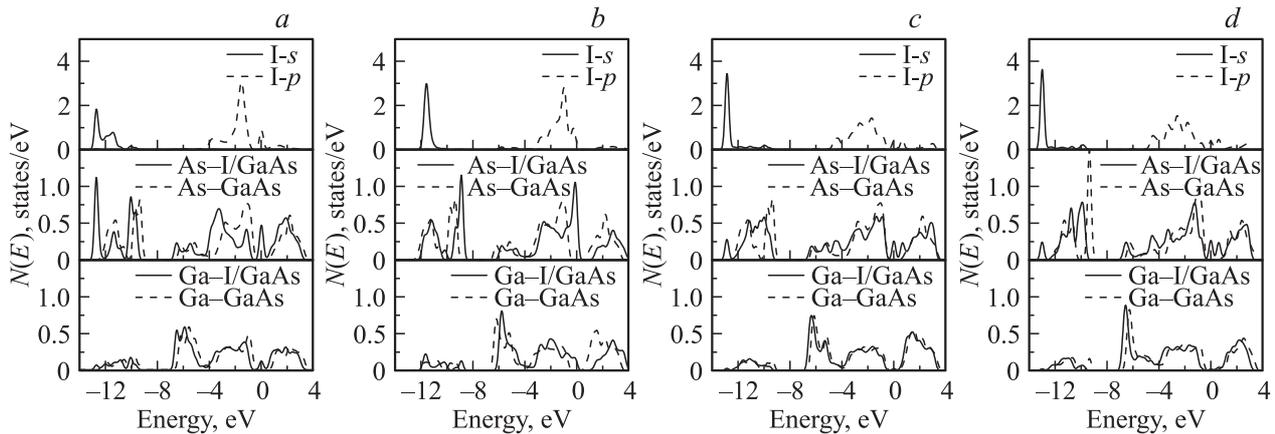


Рис. 6. Локальные ПЭС иода и ближайших к нему атомов подложки на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$ при адсорбции в T_1 (a), T_2' (b), T_4 (c) и H_3 (d) позициях.

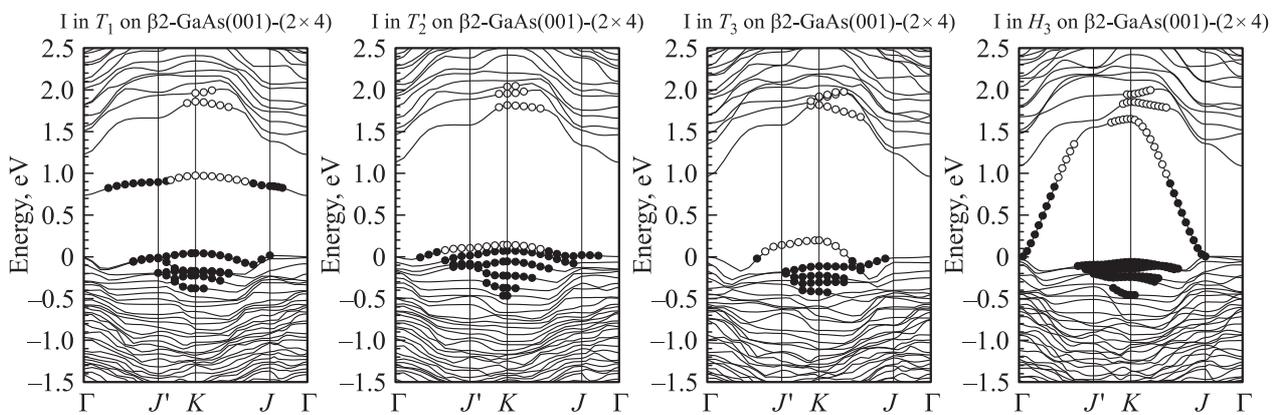


Рис. 7. Электронный энергетический спектр поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$ с адсорбированным иодом в T_1 -, T_2' -, T_3 - и H_3 -позициях. Заполненные и пустые шарики обозначают занятые и незанятые поверхностные состояния.

случае демонстрируют пик на уровне Ферми (рис. 6, a). Подобная тенденция имеет место и при адсорбции в мостиковой D -позиции над поверхностными димерами. Следует отметить, что при адсорбции иода в H_3 - и T_4 -позициях такая зона изменяет изгиб, но не полностью отщепляется от валентных состояний (рис. 7). При взаимодействии иода с подповерхностным атомом галлия в T_2' , а также в T_3 -позиции имеет место опустошение вершины валентной зоны, как это происходило при адсорбции галогенов на катион-стабилизированной поверхности в вершинных позициях над димеризованными и недимеризованными атомами галлия (M_1-M_3) [6].

3.3. Влияние галогенов на энергетику связи поверхностных атомов

Для того чтобы оценить влияние галогенов на энергетику связи атомов мышьяка и галлия с подложкой, были проведены расчеты полных энергий систем с удаленными атомами мышьяка поверхностного и подповерхностного димеров, а также с удаленным атомом галлия второго слоя на краю вакансионного ряда. Далее

рассчитывались энергии структур с удаленными моногалогенидами Ga или As с поверхности полупроводника с адсорбированными галогенами в T_1 -, T_1' -, T_2' -позициях. В табл. 3 приведены энергии связи галогенов в двух вершинных позициях над атомами димеров мышьяка, а также в T_2' -позиции над атомом галлия. Здесь же представлены результаты расчета энергетики связи соответствующих моногалогенидов с поверхностью $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$. Видно, что для всех позиций над атомами мышьяка (T_1 и T_1') энергия связи моногалогенида с подложкой превосходит энергию связи атома галогена с поверхностью. Следует отметить, что в вершинной T_1 -позиции не наблюдается разрыва димерных связей вследствие адсорбции галогенов, однако происходит существенное увеличение длины связи димерного атома мышьяка с атомами галлия второго слоя на $0.17-0.24 \text{ \AA}$ в случае фтора и на $0.15-0.20 \text{ \AA}$ при адсорбции иода. Аналогично наблюдается увеличение длин связей атома димера мышьяка третьего слоя с атомами галлия четвертого слоя на $\sim 0.15 \text{ \AA}$ при адсорбции в T_1' -позиции. Это означает, что при низкой концентрации десорбция галогенов происходит легче, чем галогенидов

Таблица 3. Энергии связи галогенов и соответствующих моногалогенидов с поверхностью $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$, а также изменение энергии связи (ΔE_b) поверхностных атомов Ga и As с поверхностью

$\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$		E_b			ΔE_b		
		T_1	T'_1	T'_2	T_1	T'_1	T'_2
F	E_b (моногалогенид-поверхность)	4.27	5.01	2.81	0.87	0.65	0.95
	E_b (галоген-поверхность)	3.70	4.01	4.77			
Cl	E_b (моногалогенид-поверхность)	4.30	4.88	2.92	0.86	0.69	0.92
	E_b (галоген-поверхность)	1.93	2.27	2.89			
Br	E_b (моногалогенид-поверхность)	4.39	—	2.94	0.83	—	0.91
	E_b (галоген-поверхность)	1.78	—	2.66			
I	E_b (моногалогенид-поверхность)	4.45	—	2.99	0.81	—	0.90
	E_b (галоген-поверхность)	1.18	—	1.79			

мышьяка. Напротив, при адсорбции фтора в T'_2 -позиции галогенид галлия слабее связан с поверхностью, чем адатом фтора (табл. 3). В этом случае десорбция GaF может проходить при нормальных условиях. Разница в энергиях связи хлора и хлорида галлия минимальна (~ 0.03 эВ), что на пределе точности расчета. Очевидно, что, как и в предыдущем случае, возможна десорбция молекул GaCl. Отметим, что при адсорбции фтора и хлора в T'_2 -позиции длина связи между поверхностным димерным атомом мышьяка и галлием на краю вакансионного ряда также увеличивается на ~ 0.2 Å и становится больше, чем сумма ковалентных радиусов мышьяка и галлия. С уменьшением электроотрицательности галогенов разница в энергиях связи их адатомов и галогенидов галлия возрастает, поэтому для десорбции галогенидов необходима дополнительная энергия.

Величина ослабления энергетической связи поверхностных атомов (ΔE_b) вследствие адсорбции галогенов рассчитывалась как разность энергии связи соответствующих атомов галлия (мышьяка) на чистой поверхности и с адсорбированным галогеном. Рассчитанное уменьшение энергии связи поверхностных атомов вследствие адсорбции галогенов в трех позициях, усредненное по трем связям с ближайшими атомами, приведено в табл. 3. Как и на катион-стабилизированной поверхности с реконструкцией $\xi-(4 \times 2)$, формирование связи между галогеном и любым поверхностным и подповерхностным атомом в зависимости от позиции адсорбции приводит к уменьшению его энергии связи с подложкой, при этом ослабление связей выражено сильнее для атомов галлия. Значения ΔE_b незначительно уменьшаются в ряду F—Cl—Br—I как для позиций над галлием, так и над мышьяком.

Таким образом, взаимодействие галогенов с атомом галлия на краю вакансионного ряда может сделать более реактивными орбитали мышьяка как за счет зарядового переноса к атомам галлия, так и существенного увеличения межатомного расстояния между этими атомами и разрыва связи, что позволяет атомам галогенов связываться и с поверхностными атомами мышьяка, что

свидетельствует о разупорядочении поверхности. Поскольку энергии связи фтора, хлора и брома с атомами мышьяка также достаточно высоки, то при прогреве подложки с данными адсорбатами может наблюдаться десорбция образовавшихся галогенидов. В то же время небольшие энергии связи иода на As-стабилизированной поверхности GaAs(001) позволяют предположить, что при его адсорбции происходит пассивация поверхности. При повышении температуры связи иод-мышьяк будут рваться раньше, чем связи мышьяк-подложка. Более детально этот вопрос обсужден в работе [9].

4. Заключение

Методом проекционных присоединенных волн проведены расчеты адсорбции галогенов на As-стабилизированной поверхности GaAs(001) с $\beta 2-(2 \times 4)$ -реконструкцией. Определены наиболее предпочтительные позиции для адсорбции галогенов на данной поверхности. Показано, что в субмонослойном пределе галогены предпочитают образовывать связи с атомом галлия второго слоя на краю вакансионного ряда в T'_2 -позиции. Механизм связи имеет выраженный ионный характер, при этом к адатому галогена переносится заряд $\sim 0.6-0.65e$, который возрастает с повышением электроотрицательности галогена. Анализ распределения зарядовой плотности показывает, что необходимый заряд для образования стабильной связи галлий получает от ближайших поверхностных атомов димеров мышьяка. Расчеты электронных энергетических спектров и локальных плотностей состояний показывают, что при адсорбции галогенов происходит опустошение электронных состояний, формирующих вершину валентной зоны, которые преимущественно являются состояниями мышьяка. Проведенная оценка изменения энергетической связи атомов подложки вследствие взаимодействия с галогенами показывает, что ослабление связи между атомами галлия, над которым адсорбируется галоген, и ближайшими к нему атомами мышьяка, усредненное

по всем связям, равно ~ 0.90 – 0.95 эВ. Установлено, что энергии связи моногалогенида с подложкой меньше, чем энергия связи адатома галогена в случае фтора, но на 0.28 эВ больше для брома. В то же время эти значения практически равны для хлора. Поскольку энергии связи над мышьяковыми позициями достаточно высоки, данные галогены могут образовывать также связи с мышьяком, что означает разупорядочение поверхности и согласуется с экспериментом. Кроме того, галогены предпочитают адсорбироваться на нижней террасе в вакансионном ряду, чем над поверхностными димерами мышьяка, что также находится в согласии с экспериментом [12]. Уменьшение энергии связи подповерхностных атомов, а также значительное увеличение межатомных расстояний являются первым этапом травления полупроводников, которое может происходить благодаря F, Cl и Br. В то же время менее электроотрицательный иод значительно слабее связан с подложкой, чем GaI. Несмотря на значительный перенос заряда к иоду, как и к другим галогенам, предпосылок для травления не обнаруживается, и иод, по-видимому, пассивирует поверхность. В целом полученные тенденции при адсорбции галогенов на катион- [6–9] и анионстабилизированных поверхностях позволяют объяснить экспериментальные результаты [10–12].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-98017р_а), а также содержит результаты, полученные в рамках проекта № 8.1.02.2015 программы „Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета“.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете.

Список литературы

- [1] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Berlin, Springer, 1995).
- [2] W.G. Schmidt. *Appl. Phys. A*, **75**, 89 (2002).
- [3] S.-H. Lee, W. Moritz, M. Scheffler. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3890 (2000).
- [4] W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **47**, 527 (1996).
- [5] S. Mirbt, N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, M. Scheffler. *Surf. Sci.*, **422**, L177 (1999).
- [6] A. Bakulin, S. Ereemeev, O. Tereshchenko, E. Chulkov, S. Kulkova. *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. Eng.*, **23**, 012 015 (2011).
- [7] A.B. Бакулин, С.Е. Еремеев, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова. *ФТП*, **45** (1), 23 (2011).
- [8] A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, O.E. Tereshchenko. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10 097 (2014).
- [9] О.Е. Терещенко, С.В. Еремеев, А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова. *Письма ЖЭТФ*, **91** (9), 511 (2010).
- [10] W.K. Wang, W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1465 (1998).
- [11] W.K. Wang, W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. *Phys. Rev. B*, **61**, 2164 (2000).
- [12] Y. Liu, A.J. Komrowski, A.C. Kummel. *J. Chem. Phys.*, **110**, 4608 (1999).
- [13] P.E. Blochl. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953 (1994).
- [14] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
- [15] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [16] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996).
- [17] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [18] S.M. Lee, S.-H. Lee, M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **69**, 125 317 (2004).
- [19] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, CRC Press, 1996).
- [20] K. Shiraiishi, T. Ito. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1211 (1998).
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [22] W.G. Schmidt, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **54**, 16 742 (1996).
- [23] С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, А.В. Постников, И.Р. Шеин. *ЖЭТФ*, **131** (4), 667 (2007).
- [24] N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, M. Scheffler. *Phys. Rev. B*, **54**, 8844 (1996).
- [25] S.Q. Wang, H.Q. Ye. *Phys. Rev. B*, **66**, 235 111 (2002).
- [26] S.Zh. Karazhanov, L.C. Lew Yan Voon. *ФТП*, **39** (2), 177 (2005).
- [27] J.E. Northrup, S. Froyen. *Mater. Sci. Eng. B*, **30**, 81 (1995).
- [28] W.G. Schmidt, S. Mirbt, F. Bechstedt. *Phys. Rev. B*, **62**, 8087 (2000).
- [29] C. Hogan, D. Paget, Y. Garreau, M. Sauvage, G. Onida, L. Reining, P. Chiaradia, V. Corradini. *Phys. Rev. B*, **68**, 205 313 (2003).
- [30] N. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson. *Comput. Mater. Sci.*, **36**, 254 (2006).

Редактор А.Н. Смирнов

Halogen adsorption on As-stabilized $\beta 2$ -GaAs(001)-(2 × 4) surface

A.V. Bakulin^{*+}, S.E. Kulkova^{*+}

^{*} Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 634055 Tomsk, Russia
⁺ National Research Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russia

Abstract Investigation of halogen (F, Cl, Br, I) adsorption on As-stabilized GaAs(001) surface with the reconstruction $\beta 2$ -(2 × 4) was performed by the plane-wave projector augmented-wave method. The influence of halogens on structural and electronic characteristics of semiconductor surface is analyzed. It was shown that the T_2' -site at the edge of the missing row was found energetically the most favorable for F, Cl and Br adsorption whereas I prefers to be built between adjacent As-dimers in the third layer from surface in the H_3 -site. The formation of Ga-halogen bond suggests the charge transfer occurs presumably via depletion of filled orbitals of the surface As dimer atoms that leads to a weakening of the Ga-As bonds. The estimation of a weakening of bonds between substrate surface atoms due to the interaction of halogens with surface are carried out.