

УДК 621.315.592

Диффузия галогенов на Ga-стабилизированной ξ -GaAs(001)–(4×2) 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 9 февраля 2016 г. Принята к печати 14 марта 2016 г.)

Методом проекционных присоединенных волн в плосковолновом базисе проведен расчет атомной и электронной структуры Ga-стабилизированной поверхности GaAs(001) с реконструкцией $\xi(4 \times 2)$ и галогенами в ряде симметричных позиций на поверхности. Рассчитаны энергетические барьеры диффузии атомов галогенов на данной поверхности, что позволило определить наиболее предпочтительные пути их миграции. Показано, что для всех рассмотренных галогенов (I, Br, Cl, F) имеется низкий барьер (0.17–0.23 эВ) для их диффузии вдоль поверхностного галлиевого димера, тогда как значение барьера существенно выше для диффузии между смежными галлиевыми димерами. В целом полученные значения энергетических барьеров для диффузии галогенов в обоих направлениях ([110] и [1-10]) указывают на их высокую поверхностную мобильность, несмотря на большие значения энергий связи в ряде позиций адсорбции на поверхности.

1. Введение

Известно, что сухое газофазное травление полупроводниковых поверхностей осуществляется в основном галогенами или молекулами, содержащими атомы галогенов [1]. Считается, что высокая электроотрицательность галогенов приводит к значительному перераспределению зарядовой плотности в поверхностных слоях, что способствует ослаблению связей поверхностных атомов, образовавших связи с галогенами, с подложкой [1–4]. Это условие является необходимым для успешного травления поверхности. Поэтому изучение на атомном уровне механизмов взаимодействия галогенов с полупроводниковыми поверхностями в зависимости от их реконструкции и состава является важным для усовершенствования имеющихся и развития новых методов травления. Особенности взаимодействия галогенов с полупроводниковыми поверхностями интенсивно изучались экспериментальными методами ([1–9] и ссылки к данным работам), тогда как теоретические работы, в которых используются методы теории функционала электронной плотности для моделирования этого взаимодействия, остаются редкими [9–13]. Основная трудность в изучении особенностей взаимодействия галогенов с поверхностью $A^{III}B^V(001)$ связана с многочисленными реконструкциями, которые могут существовать на полярной поверхности (001). В работе [9] при изучении адсорбции брома на As-обогащенной GaAs(001)–(2×4) поверхности было отмечено, что первоначально галоген образует связи с атомами галлия второго от поверхности слоя. В то же время при более высокой концентрации селективность взаимодействия галогена с галлием становится менее сильной. В работе [10] было впервые проведено изучение энергетики связи хлора

с Ga-обогащенной GaAs(001) поверхностью с $\xi(4 \times 2)$ реконструкцией и также была показана предпочтительность связи галогена с атомами галлия. Сравнительное изучение механизмов химической связи галогенов на поверхности двух полупроводниковых соединений GaAs(001) и InAs(001) проводилось в наших ранних работах [4,14–18], которые подтвердили результаты ранее проведенных расчетов и позволили получить новые данные о влиянии галогенов на атомную и электронную структуру поверхности (001) в зависимости от ее реконструкции, а также на ослабление связей поверхностных атомов полупроводниковой подложки.

Известно, что селективная природа взаимодействия адсорбатов с поверхностью должна приводить к наличию больших диффузионных барьеров. Тем не менее в работе [5] была обнаружена спонтанная диффузия хлора на Ga-обогащенной GaAs(001)– $c(8 \times 2)$ поверхности при комнатной температуре, а ранее в [19,20] аналогичный результат был получен для хлора на стехиометрической поверхности GaAs(110). В работе [5] была обнаружена возможность двух перескоков в направлении [110], отличающихся длиной на 1 Å, при этом частота длинного перескока составляет 0.45 Гц, а короткого — на порядок меньше. Это, по оценкам, проведенным в этой же работе [5], дает величину диффузионного барьера ~ 0.7 эВ. Поскольку авторы считали, что рассматривают диффузию на поверхности с $\beta 2(4 \times 2)$ реконструкцией, то длинный и короткий перескоки интерпретировались ими как диффузия атома хлора через позицию над поверхностным галлиевым димером и между смежными димерами соответственно.

Более детально теоретическими методами адсорбция и диффузия хлора на поверхности ξ -GaAs(001)–(4×2) изучались в работе [10], авторы которой предложили

данную реконструкцию [21]. Было показано, что вдоль направления [110] значения барьеров для диффузии хлора равны 0.47 и 0.87 эВ для длинного (4.45 Å) и короткого (3.72 Å) перескоков соответственно. В [10] на основании согласия теоретических расчетов и экспериментальных данных [5] было сделано предположение, что, возможно, в [5] эксперимент проводился не для $\beta 2(4 \times 2)$, а для $\xi(4 \times 2)$ реконструкции GaAs(001) поверхности. Энергетические барьеры оценивались в [10] с помощью потенциальной энергетической поверхности, которая рассчитывалась с использованием сетки точек с шагом в 1 Å вдоль направлений [110] и [1-10]. Однако использование даже такого шага потребовало расчетов энергии системы с адсорбатом для большого числа точек.

Целью настоящей работы является сравнительное изучение механизмов диффузии галогенов (F, Cl, Br, I) на Ga-обогащенной поверхности GaAs(001) с реконструкцией $\xi(4 \times 2)$ с использованием метода подталкивающих упругих связей, который позволяет точнее определить энергетические барьеры диффузии галогенов между отдельными позициями на полупроводниковых поверхностях.

2. Метод расчета

Расчет атомной структуры поверхности GaAs(001) с реконструкцией $\xi(4 \times 2)$ проводился методом проекционных присоединенных волн (PAW) в плосковолновом базисе [22,23], реализованным программным комплексом VASP [24,25], с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала (GGA) [26]. Рассчитанный теоретический параметр решетки объемного соединения GaAs, который использовался при расчете поверхностной структуры (4×2), был равен 5.76 Å, что находится в согласии со значением 5.78 Å [10], но несколько превышает экспериментальное значение 5.65 Å [27]. Поверхность ξ -GaAs(001)–(4×2) моделировалась восьмислойными пленками, разделенными промежутками вакуума ~ 10 Å. Поверхность, оканчивающаяся мышьяком, насыщалась атомами псевдowodорода с зарядом, равным 0.75 электрона, чтобы пассивировать оборванные связи, в результате чего одна сторона пленки имела объемоподобный вид [28]. Равновесная длина связи As–H составляла 1.557 Å. На другой стороне пленки, оканчивающейся галлием, моделировалась ξ -реконструкция с одним поверхностным димером и двумя димерами галлия в третьем от поверхности слое. Атомная и электронная структуры данной поверхности детально обсуждались нами в ранних работах [11,14]. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k -векторов $3 \times 6 \times 1$, полученной по схеме Монхорста–Пака [29]. 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.

Для оценки энергетических барьеров диффузии галогенов на поверхности (001) использовался метод подталкивающих упругих связей (CI–NEB) [30,31]. Для нахождения траектории галогена с наименьшей энергией задавалось его начальное и конечное положение, а промежуточные положения рассчитывались методом линейной интерполяции. Полученные конфигурации, называемые изображениями, релаксировались одновременно, при этом для каждой конфигурации определялось оптимальное положение атома галогена и ближайших к нему атомов поверхности. Необходимо отметить, что релаксация каждой конфигурации учитывала релаксацию соседних. Диффузионный барьер оценивался как разность между энергиями системы с галогеном в позиции с максимальной энергией и в исходном равновесном состоянии.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведена атомная структура поверхности GaAs(001) с $\xi(4 \times 2)$ реконструкцией, где крестами показаны рассмотренные позиции адсорбции галогенов. Напомним, что атомы галогенов предпочитают адсорбироваться в M_1 -позиции над атомом поверхностного димера галлия [10,11]. Рассчитанные значения энергии связи (E_b) галогенов на поверхности ξ -GaAs(001)–(4×2) приведены в табл. 1. Отметим, что энергия связи рассчитывалась по формуле

$$E_b = -[E_{\text{halogen/GaAs}} - E_{\text{GaAs}} - E_{\text{halogen}}], \quad (1)$$

где $E_{\text{halogen/GaAs}}$ и E_{GaAs} — полные энергии систем с адсорбированным галогеном и чистой поверхности, а E_{halogen} — энергия атома галогена.

Энергия связи хлора в M_1 -позиции практически равна значению, полученному ранее в работе [10], с использованием метода псевдопотенциала с обобщенным градиентным приближением PBE [26] и программного кода fhi96md [32]. Мы используем те же обозначения позиций адсорбции галогенов на $\xi(4 \times 2)$ реконструкции, как и в [10]. Энергии связи всех рассмотренных галогенов в M_2 - и M_3 -позициях над недимеризованными атомами галлия меньше по сравнению со значением, полученным для M_1 -позиции. Из табл. 1 видно, что в случае фтора энергия связи в мостиковой позиции над димером галлия (S_1 , рис. 1) практически равна энергии связи в M_3 -позиции, тогда как для других галогенов S_1 -позиция является более предпочтительной для адсорбции, чем M_3 -позиция. Отметим, что противоположная тенденция была получена в работе [10] для хлора, при этом разница в энергиях составила лишь 0.07 эВ. В настоящей работе энергия связи хлора и иода в S_1 -позиции выше по сравнению с M_3 на 0.06–0.09 эВ. Увеличение числа

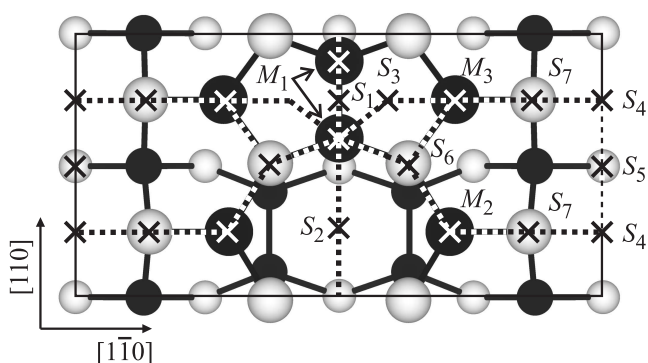


Рис. 1. Атомная структура ξ -GaAs(001)-(4×2) поверхности (вид сверху). Черными большими и маленькими шариками показаны атомы галлия поверхностного и третьего от поверхности слоя, аналогично серыми шариками показаны атомы мышьяка. Крестами обозначены рассмотренные позиции адсорбции галогенов. Пунктирными линиями показаны возможные пути диффузии галогенов на поверхности.

слоев в пленке полупроводника до восьми не привело к значительным изменениям энергий связи хлора с поверхностью по сравнению с результатами, полученными в работе [14], где использовалась шестислойная пленка. В целом из табл. 1 видно, что атомы галогенов предпочитают адсорбироваться в позициях над димеризованными и недимеризованными атомами галлия, тогда как энергии связи галогенов в позициях в вакансионном ряду (S_4 и S_5) значительно ниже. С увеличением атомного радиуса галогена разница в энергиях связи в позициях над димеризованным атомом галлия M_1 и над атомом мышьяка на краю вакансионного ряда (S_7) становится меньше. Энергии связи всех рассмотренных галогенов достаточно высоки в S_7 -позиции, однако, как видно из табл. 1, они остаются меньше, чем для других галлиевых позиций (M_1, M_2, M_3, S_1). Таким образом, можно сделать вывод, что галогены предпочитают образовывать более сильную связь с атомами галлия. Энергия связи атомов галогенов с поверхностью больше для наиболее электроотрицательного фтора, тогда как иод демонстрирует наименьшие энергии связи для всех рассмотренных позиций адсорбции. Отметим, что влияние адсорбции галогенов на смещения поверхностных атомов на

Таблица 1. Энергия связи галогенов (в эВ) на поверхности ξ -GaAs(001)-(4×2) в сравнении с результатами, полученными в [10].

Позиция	M_1	M_2	M_3	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6	S_7
F	4.74	4.71	4.52	4.51	4.08	3.39	3.58	3.76	3.51	4.07
Cl	2.86	2.82	2.56	2.62	2.03	1.70	1.82	1.52	1.87	2.38
Cl [10]	2.87	2.74	2.48	2.41	2.01	2.02	1.89	—	—	—
Br	2.51	2.49	2.29	2.34	1.47	1.50	1.62	1.40	1.62	2.09
I	1.86	1.78	1.59	1.68	0.89	0.95	1.13	0.89	1.07	1.54

ξ (4×2) реконструкции, а также на ослабление связей в поверхностных слоях детально рассматривалось нами в работе [16].

Диффузия галогенов (F, Cl, Br, I) рассматривалась, как и в работе [10], из наиболее предпочтительной M_1 -позиции вдоль двух направлений [110] и [1-10]. Пути диффузии галогенов показаны пунктирными линиями на рис. 1. Как отмечалось ранее, вдоль направления [110] атом галогена может диффундировать между двумя M_1 -позициями как через поверхностный димер ($M_1 \rightarrow S_1 \rightarrow M_1$), так и между смежными димерами ($M_1 \rightarrow S_2 \rightarrow M_1$). В первом случае расстояние между начальной и конечной позицией для хлора равно 4.33 Å, что несколько меньше значения 4.45 Å, рассчитанного в [10], а барьер диффузии составляет 0.24 эВ. В этом случае S_1 -позиция является седловой точкой, а величина барьера фактически равна разнице в энергиях адсорбции хлора в M_1 - и S_1 -позициях (табл. 1). Полученный барьер для длинного перескока меньше, чем значение 0.47 эВ, рассчитанное в [10]. В случае диффузии хлора между смежными димерами галлия через S_2 -позицию значение барьера достигает 1.40 эВ, что превосходит разницу в его энергиях связи в M_1 - и S_2 -позициях (0.83 эВ). Заметим, что в [10] не было обнаружено барьера для диффузии хлора вблизи S_2 -позиции, а разница в энергиях связи составляла 0.86 эВ. Расстояние $M_1 \rightarrow S_2 \rightarrow M_1$ между ближайшими димерами галлия меньше, чем путь между M_1 -позициями вдоль димера на 0.52 Å (0.73 Å [10]) в случае хлора, но эта разница в диффузионных путях практически в 2 раза меньше для атома иода. Из табл. 2 видно, что энергетический барьер для диффузии других галогенов вдоль пути $M_1 \rightarrow S_2$ имеет наибольшее значение (1.68 эВ) для фтора, но составляет лишь ~1 эВ для иода. На рис. 2, а приведены энергетические профили для миграции хлора вдоль направления [110], а также показаны соответствующие атомные структуры поверхности с галогеном в исходном и промежуточном состояниях.

Вдоль направления [1-10] хлор из M_1 -позиции может диффундировать в ближайшие M_2 - или M_3 -позиции. В первом случае диффузия галогена проходит через S_6 -позицию над поверхностным атомом мышьяка, а во втором — через ямочную S_3 -позицию. В обоих случаях энергетический барьер практически равен разнице энергий связи галогенов в исходной M_1 и седловых позициях (S_6, S_3) и для хлора составляет 0.99 эВ вдоль $M_1 \rightarrow M_2$ и 1.16 эВ вдоль $M_1 \rightarrow M_3$. В работе [10] энергетические барьеры $M_1 \rightarrow M_2$ и $M_1 \rightarrow M_3$ были найдены практически равными (~0.85 эВ). Наибольшие значения барьеров (1.23 и 1.35 эВ) были получены нами для фтора, а наименьшие значения (0.79 и 0.91 эВ) для иода. Отметим, что обратная диффузия галогенов $M_2(M_3) \rightarrow M_1$ идет с меньшими барьерами, т.е. галогенам предпочтительней мигрировать из позиций над недимеризованными атомами галлия к димерам. Величина барьера миграции адатома хлора между M_2 - и M_3 -позициями через S_4 -позицию составляет 1.0 эВ, что находится в хорошем

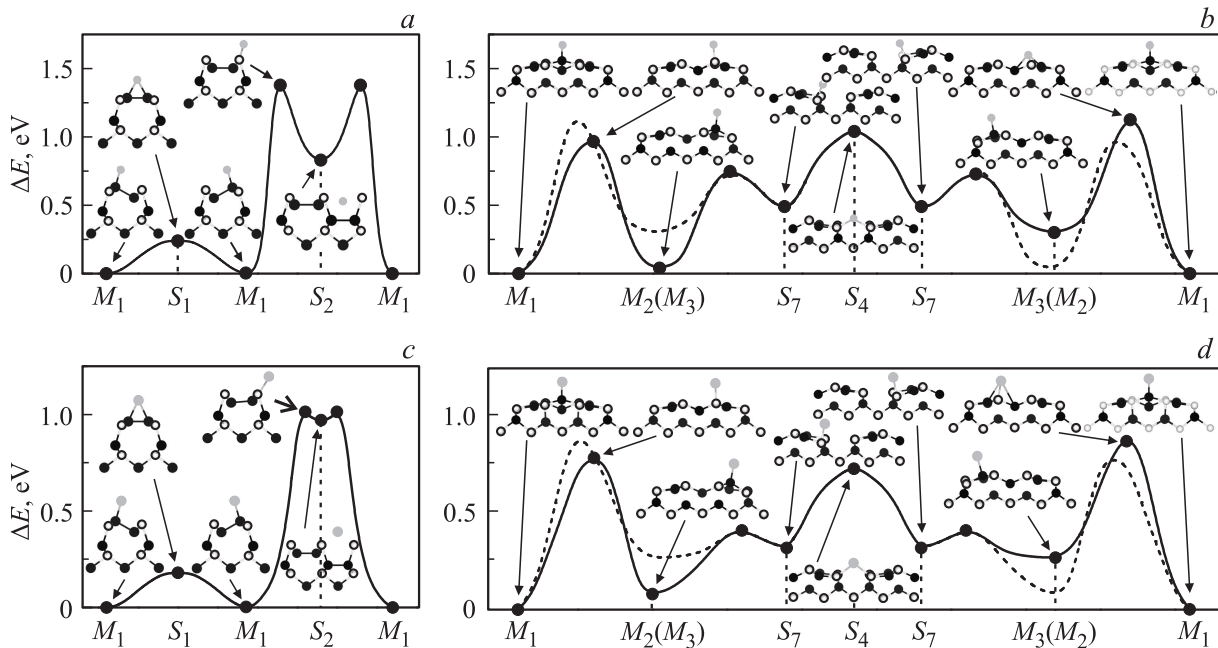


Рис. 2. Энергетические профили для диффузии хлора (*a, b*) и иода (*c, d*) вдоль направлений $[110]$ (*a, c*) и $[1-10]$ (*b, d*). На вставках показаны соответствующие атомные структуры.

согласии со значением 0.98 эВ, рассчитанным в [10]. В отличие от работы [10] на этом пути нами обнаружен локальный минимум, соответствующий S_7 -позиции над атомом мышьяка на краю вакансионного ряда. Отметим, что позиции S_5 – S_7 ранее в работе [10] не рассматривались, а барьер диффузии между M_2 - и M_3 -позициями через S_4 -позицию был равен разнице в энергиях связи. Настоящие расчеты показали, что барьер диффузии для хлора вдоль пути $M_2 \rightarrow S_7$ равен 0.72 эВ, что на 0.29 эВ больше, чем барьер $M_3 \rightarrow S_7$. Эта разница в величине барьера в основном обусловлена разницей в энергиях связи галогена в M_2 - и M_3 -позициях (0.26 эВ). Такая же разница в энергиях связи хлора в этих позициях получена в [10], хотя сами значения E_b на 0.08 эВ меньше, чем рассчитанные в настоящей работе. Величина барьера между S_7 -позициями равна 0.56 эВ. Согласно настоящим расчетам диффузия хлора вдоль пути $S_4 \rightarrow S_7$ является безбарьерной, т.е. адатом галогена может самопроизвольно диффундировать из седловых S_4 -позиций в вакансионном ряду в S_7 -позиции. Это должно препятствовать накоплению адатомов в вакансионном ряду и способствовать их миграции к поверхностным атомам галлия. Данный вывод согласуется с результатами расчетов энергий связи галогенов с ξ -GaAs(001)– (4×2) поверхностью. Кроме того, в работе [8] автор также отмечал, что атомы иода, адсорбируясь в вакансионном ряду, не образуют атомные цепочки, а в дальнейшем занимают позиции над недимеризованными атомами галлия и их димерами. В целом диффузионный путь хлора вдоль направления $[1-10]$ может быть следующим: $M_1 \rightarrow M_2(M_3) \rightarrow S_7 \rightarrow S_4 \rightarrow S_7 \rightarrow M_2(M_3) \rightarrow M_1$ (рис. 2, *b*). Описанные выше закономерности диффузии

остаются справедливыми для других рассмотренных галогенов (рис. 2, *c, d*).

Отметим, что энергетические барьеры для миграции всех галогенов вдоль вакансионного ряда ($S_4 \rightarrow S_5 \rightarrow S_4$ или $S_5 \rightarrow S_4 \rightarrow S_5$) найдены очень низкими (0.18–0.30 эВ), что указывает на их высокую подвижность в вакансионном ряду. Кроме того, возможна миграция адатома галогена между M_2 - и M_3 -позициями вдоль направления $[110]$, поскольку значение барьера составляет 0.71–1.2 эВ в ряду I–Br–Cl–F, что

Таблица 2. Энергетические барьеры для диффузии галогенов на ξ -GaAs(001)– (4×2) поверхности (в скобках приведены значения барьеров для обратной диффузии)

Путь диффузии	F	Cl	Br	I
$M_1 \rightarrow S_1 \rightarrow M_1$	0.23	0.24	0.17	0.18
$M_1 \rightarrow S_2 \rightarrow M_1$	1.68	1.40	1.06	1.01
$M_1 \rightarrow M_2$	1.23	0.99	0.89	0.79
	(1.20)	(0.95)	(0.87)	(0.71)
$M_1 \rightarrow M_3$	1.35	1.16	1.01	0.91
	(1.13)	(0.86)	(0.79)	(0.64)
$M_2 \rightarrow M_3$ $[110]$	1.20	0.95	0.87	0.71
	(1.01)	(0.69)	(0.67)	(0.52)
$M_2 \rightarrow M_3$ $[1-10]$	1.13	1.00	0.87	0.56
	(0.94)	(0.74)	(0.67)	(0.46)
$M_2 \rightarrow S_7$	0.86	0.72	0.50	0.33
	(0.22)	(0.28)	(0.10)	(0.09)
$M_3 \rightarrow S_7$	0.67	0.43	0.30	0.14
	(0.22)	(0.28)	(0.10)	(0.09)
$S_7 \rightarrow S_4 \rightarrow S_7$	0.49	0.56	0.47	0.41
$S_4 \rightarrow S_5 \rightarrow S_4$	0.18	0.30	0.22	0.24

несколько меньше, чем для короткого перескока вдоль $M_1 \rightarrow S_2 \rightarrow M_1$ между ближайшими димерами галлия. В целом с увеличением атомного радиуса галогена и уменьшением его электроотрицательности происходит уменьшение энергетических барьеров (табл. 2).

В заключение необходимо подчеркнуть, что настоящие расчеты показали, что значения энергетических барьеров, рассчитанных методом подталкивающих упругих связей, несколько выше, чем в работе [10], хотя в целом отмеченные ранее тенденции остаются справедливыми. Главное отличие результатов настоящей работы от полученных ранее для хлора [10] состоит в обнаружении диффузионного барьера между M_1 - и S_2 -позициями, что приводит к повышению энергии активации для короткого перескока галогена. Кроме того, при адсорбции всех галогенов в M_1 -позиции не наблюдается такого сильного смещения второго атома галлиевого димера относительно поверхностного атома мышьяка, как в [10]: в наших расчетах димеризованный атом галлия (без адсорбата) остается ниже поверхностного атома мышьяка, тогда как хлор в [10] вытаскивает оба атома галлия. Эти особенности атомной структуры с адсорбатами могут влиять на значение барьера диффузии между смежными димерами. Отметим, что проведенные авторами [5] оценки показали очень низкий барьер диффузии вдоль димера ~ 0.12 эВ, однако они не приводят значение барьера между димерами. Кроме того, в [5] предполагалась $\beta 2(4 \times 2)$ реконструкция для GaAs(001) поверхности, на которой димеры галлия располагаются существенно выше подповерхностных атомов мышьяка. Напомним, что в отличие от этой реконструкции на $\xi(4 \times 2)$ поверхностный димер галлия располагается на 0.99 \AA ниже, чем поверхностные атомы мышьяка. Оценка энергии активации диффузии хлора вдоль [110] направления с помощью уравнения Арениуса и измеренных в работе [5] частот дает значения $0.74\text{--}0.80$ эВ, однако изменение частоты перескока на несколько порядков слабо отражается на этой энергии. В то же время усредненное значение энергии активации для диффузии хлора вдоль [110] направления, полученное в настоящей работе, находится в хорошем согласии с экспериментом.

4. Заключение

Методом подталкивающих упругих связей [30,31] проведены расчеты диффузии галогенов (I, Br, Cl, F) на Ga-стабилизированной GaAs(001) поверхности с $\xi(4 \times 2)$ реконструкцией. Определены барьеры диффузии галогенов вдоль двух направлений [110] и [1-10]. Показано наличие диффузионного барьера ($1.01\text{--}1.68$ эВ) для миграции галогенов вдоль пути $M_1 \rightarrow S_2$, который не был обнаружен ранее в работе [10]. Кроме того, обнаружен локальный минимум вдоль пути $M_2(M_3) \rightarrow S_4$, соответствующий S_7 -позиции над атомом мышьяка на краю вакансионного ряда. Показано, что энергия активации для диффузии галогенов вдоль димера галлия

ниже, чем между смежными димерами, а средняя величина барьера диффузии составляет $0.60\text{--}0.95$ эВ в ряду I–Br–Cl–F. Очень низкие барьеры диффузии, не превышающие 0.30 эВ, определены для всех галогенов вдоль вакансионного ряда, однако диффузия галогенов вдоль пути $S_4 \rightarrow S_7$ является безбарьерной, что препятствует их накоплению в вакансионном ряду и способствует миграции к поверхностным атомам галлия, энергетика связи с которыми выше, чем в других позициях адсорбции. Энергетические барьеры для поверхностной диффузии галогенов понижаются с уменьшением их электроотрицательности. Таким образом, проведенные расчеты подтвердили высокую поверхностную мобильность галогенов на полупроводниковой GaAs(001) поверхности, что согласуется с экспериментом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-98017p_a), а также поддержана программой повышения конкурентноспособности ТГУ. Численные расчеты частично выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia в Томском государственном университете, а также с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [33].

Список литературы

- [1] W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. Ann. Rev. Phys. Chem., **47**, 527 (1996).
- [2] W.K. Wang, W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. Phys. Rev. Lett., **81**, 1465 (1998).
- [3] W.K. Wang, W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. Phys. Rev. B, **61**, 2164 (2000).
- [4] O.E. Tereshchenko, D. Paget, K.V. Toropetsky, V.L. Alperovich, S.V. Eremeev, A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, B.P. Doyle, S. Nannarone. J. Phys. Chem. C, **116**, 8535 (2012).
- [5] J.G. Mc Lean, P. Kruse, J. Guo-Ping, H.E. Ruda, A. Kummel. Phys. Rev. Lett., **85**, 1488 (1998).
- [6] J.G. Mc Lean, P. Kruse, J. Guo-Ping, H.E. Ruda, A. Kummel. J. Chem. Phys. A, **103**, 10364 (1999).
- [7] А.А. Веденеев, К.Н. Ельцов. Письма ЖЭТФ, **82**, 46 (2005).
- [8] К.Н. Ельцов. Автореф. докт. дис. (М., Ин-т общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 2008).
- [9] Y. Liu, A.J. Komrowski, A.C. Kummel. Phys. Rev. B, **81**, 413 (1998).
- [10] S.M. Lee, S.-H. Lee, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **69**, 125317 (2004).
- [11] С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, А.В. Постников, Д.И. Бажанов, Б.В. Потапкин. ФТП, **41** (7), 832 (2007).
- [12] P. Mikołajczyk, B. Stankiewicz. Appl. Surf. Sci., **256**, 4822 (2010).
- [13] G.A. Shah, M.W. Radny, P.V. Smith. Surf. Sci., **627**, 49 (2014).
- [14] A. Bakulin, S. Eremeev, O. Tereshchenko, E. Chulkov, S. Kulkova. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., **23**, 012015 (2011).
- [15] А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова. ФТП, **45** (1), 23 (2011).
- [16] A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, S.V. Eremeev, O.E. Tereshchenko. J. Phys. Chem. C, **118**, 10097 (2014).

- [17] A. Bakulin, S. Kulkova, O.E. Tereshchenko, A. Shaposhnikov, I. Smolin. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., **77**, 012 002 (2015).
- [18] А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова. ФТП, **50** (2), 171 (2016).
- [19] J.C. Patrin, J.H. Weaver. Phys. Rev. B, **48**, 17913 (1993).
- [20] J.L. Corkill, J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. B, **50**, 11924 (1994).
- [21] S.-H. Lee, W. Moritz, M. Scheffler. Phys. Rev. Lett., **85**, 3890 (2000).
- [22] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B, **50**, 17953 (1994).
- [23] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999).
- [24] G. Kresse, J. Hafner. Phys. Rev. B, **47**, 558 (1993).
- [25] G. Kresse, J. Furthmüller. Comput. Mater. Sci., **6**, 15 (1996).
- [26] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996).
- [27] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, CRC Press, 1996).
- [28] K. Shiraishi, T. Ito. Jpn. J. Appl. Phys., **37**, L1211 (1998).
- [29] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13**, 5188 (1976).
- [30] G. Mills, H. Jonsson, G.K. Schenter. Surf. Sci., **324**, 305 (1995).
- [31] G. Henkelman, B.P. Uberuaga, H. Jonsson. J. Chem. Phys., **113**, 9901 (2000).
- [32] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. Comput. Phys. Commun., **107**, 187 (1997).
- [33] В. Воеводин, С. Жуматий, С. Соболев, А. Антонов, П. Брызгалов, Д. Никитенко, К. Стефанов, В. Воеводин. Открытые системы, **7**, 36 (2012).

Редактор Г.А. Оганесян

Halogen diffusion on Ga-stabilized ξ -GaAs(001)–(4×2) 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 Calculations of atomic and electronic structure of Ga-stabilized GaAs(001) surface with the reconstruction ξ -(4×2) and halogens in some high-symmetrical sites on the surface were performed by the plane-wave projector augmented-wave method. The energy barriers for halogens atom diffusion on the surface were calculated that allows to determine the preferential paths of their migration. It was shown that for all considered halogens (I, Br, Cl, F) there is low barrier (0.17–0.23 eV) for their diffusion along surface Ga dimer whereas the value of barrier for diffusion between adjacent dimers is significant high. In general, obtained values of energy barriers for halogens diffusion along both directions ([110] and [1-10]) indicate their high surface mobility in spite of large values of the binding energies in some adsorption sites on the surface.