

Изменение электронных свойств поверхности InAs(111)A при адсорбции кислорода и фтора

© С.В. Еремеев^{+,*}, Н.А. Валишева[‡], О.Е. Терещенко^{‡,•}, С.Е. Кулькова^{+,*¶}

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

^{*} Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

[‡] Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

[•] Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

(Получена 5 июля 2011 г. Принята к печати 31 июля 2011 г.)

На основе расчетов из первых принципов изучена адсорбция кислорода и фтора на реконструированной (2×2) и нереконструированной (1×1) поверхностях InAs(111)A. Определены наиболее стабильные позиции адсорбции. Показано, что адсорбция кислорода на обеих поверхностях индуцирует появление состояний в запрещенной зоне. На поверхности InAs(111)A- (2×2) кислород предпочитает позиции, где он связан как с атомами индия, так и с атомами мышьяка поверхностного слоя, а также ямочную позицию между тремя атомами индия (In-hollow). Адсорбция фтора приводит к выталкиванию поверхностных состояний из запрещенной зоны, при этом фтор предпочитает вершинную позицию над атомами индия (In-top). На поверхности InAs(111)A- (1×1) адсорбция фтора приводит к устранению поверхностного состояния, образованного p -орбиталями индия, и откреплению уровня Ферми.

1. Введение

Из-за сложного строения переходной области между полупроводником типа $A^{III}B^V$ и анодным окислом, состоящим из смеси окислов элементов полупроводника разного состава, выяснение природы поверхностных состояний (ПС) на реальных границах раздела до настоящего времени остается трудной задачей. Использование различных экспериментальных методов определения фазового состава окисного слоя и структуры границы раздела на атомном уровне в сочетании с расчетами из первых принципов электронных состояний и строения поверхности полупроводника при взаимодействии адсорбатов с поверхностью позволяют установить природу ПС.

В [1] было показано, что выращивание на поверхности эпитаксиальных структур InAs(111)A (концентрация электронов $n \approx (1-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) тонкого (10–15 нм) фторсодержащего анодного окисного слоя позволяет формировать границу раздела InAs/окисел с плотностью ПС $< 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$, тогда как плотность состояний при пассивации поверхности InAs в электролите без фтора на 2 порядка выше ($2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{эВ}^{-1}$). Значительное снижение плотности ПС наблюдается при фторировании поверхности GaAs(001) окислением в плазме $\text{N}_2\text{O}-\text{CF}_4$ [2]. Исследование фазового состава фторсодержащих окисных слоев на InAs и GaAs методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показало, что они содержат фториды элементов III группы и оксифторид пятивалентного мышьяка [3,4]. Образование последнего, по мнению авторов работы [3], приводит к устранению источника ПС — неподеленной

пары электронов атома мышьяка в степени окисления (+3) в As_2O_3 , который обычно содержится в окисных слоях на GaAs. Исследование состава поверхности GaAs после воздействия дифторида ксенона показывает, что формируется граница раздела GaAs–GaF₃, состоящая из промежуточных форм GaF, AsF и элементарного мышьяка [5]. Указывается на образование связей атомов галлия и мышьяка с несколькими атомами фтора.

Теоретическое изучение адсорбции галогенов на поверхностях GaAs и InAs показало сильную зависимость энергии связи галогенов от их позиции адсорбции. При этом происходит значительное изменение электронной плотности не только на катионах, но и на ближайших атомах мышьяка [6,7]. Эти результаты получены при исследовании поверхностей GaAs с ориентацией (110) и (001), на которых наиболее полно изучены процессы, протекающие при адсорбции кислорода [8]. Исследование взаимодействия кислорода с полярной поверхностью InAs(001) при температуре 140 К в вакууме методом спектроскопии анизотропного отражения показало [9], что процесс окисления сильно зависит от стехиометрии поверхности и кислород преимущественно взаимодействует с обогащенной индиевой поверхностью (4×2). Для поверхности InAs(111)A известно, что наиболее стабильной реконструкцией является (2×2) [10]. Адсорбция галогенов и кислорода на данной поверхности ранее не исследовалась.

В настоящей работе для выяснения микроскопической природы механизма влияния фтора на интерфейсные состояния на границе раздела InAs/фторсодержащий анодный окисел проведено изучение электронных свойств поверхности InAs(111)A при адсорбции кислорода и фтора на основе расчетов из первых принципов.

¶ E-mail: kulkova@ispms.tsc.ru

2. Метод расчета

Расчет атомной и электронной структур поверхности InAs(111)A проводился методом проекционных присоединенных волн [11,12], реализованным программным комплексом VASP [13,14], с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента [15]. Теоретическое значение параметра решетки InAs (6.202 Å), полученное в данном приближении, несколько больше, чем экспериментальное (6.050 Å). Нереконструированная (1 × 1) и реконструированная (2 × 2) поверхности InAs(111)A моделировалась 8-слойными пленками, разделенными промежутками вакуума ~ 10 Å. Поверхность, оканчивающаяся мышьяком, насыщалась атомами водорода (один атом H на атом As) с дробным зарядом в 0.75 электрона, и, таким образом, одна из поверхностей пленки имела вид, характерный для объема. Структура InAs в направлении [111] представляет собой чередование атомных слоев индия и мышьяка, однако на реконструированной поверхности с индиевым окончанием имеется вакансия индия.

В расчетах оптимизировались 4 верхних атомных слоя со стороны In-окончания поверхности, тогда как два слоя индия и мышьяка с противоположной стороны фиксировались при объемных значениях. Релаксация атомных положений проводилась до достижения минимальных сил на атомах, не превышающих 0.025 эВ/Å, с использованием динамики Ньютона. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k -векторов $6 \times 6 \times 1$, полученной по схеме Монхорста–Пака [16].

Энергия связи кислорода и фтора с полупроводниковой подложкой рассчитывалась по формуле

$$E_b = -[E(\text{O(F)/InAs}) - E(\text{InAs}) - E(\text{O(F)})],$$

где $E(\text{O(F)/InAs})$ и $E(\text{InAs})$ — полные энергии системы с адсорбированным кислородом (или фтором) и чистой поверхности соответственно, $E(\text{O(F)})$ — энергия атомов кислорода (или фтора), которая оценивалась из расчета атома в кубической ячейке размером $10 \times 10 \times 10$ Å.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены равновесные атомные структуры для реконструированной (2 × 2) и нереконструированной (1 × 1) поверхностей InAs(111)A. Отметим, что на реконструированной поверхности находятся тримеры индия и мышьяка и одиночный атом мышьяка [10]. Наличие вакансии индия в поверхностном слое приводит к значительному латеральному смещению ближайших атомов мышьяка в сторону вакансии (на ~ 0.4 Å).

Расчет атомной структуры нереконструированной поверхности InAs(111)A-(1 × 1) показал наличие отрицательной релаксации первого межатомного расстояния $\Delta_{12} = (d_{12} - d)/d \approx -9.7\%$, где d — расстояние между

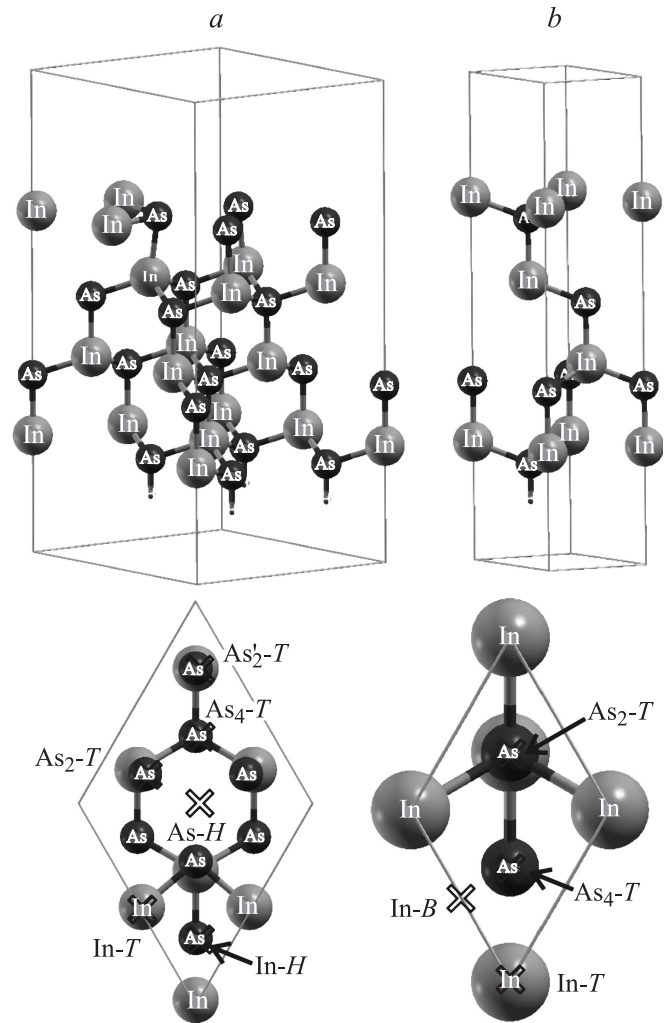


Рис. 1. Атомная структура поверхности InAs(111)A (вид сбоку и сверху). *a* — реконструированная поверхность InAs(111)A-(2 × 2), *b* — нереконструированная поверхность InAs(111)A-(1 × 1). На нижних рисунках приведены позиции адсорбции: *T* — вершинные позиции над атомами мышьяка или индия, *B* — мостиковые позиции между соответствующими атомами, *H* — ямочные позиции в центре треугольников из атомов мышьяка или индия поверхностного слоя, As_2 и As_4 — позиции над атомами мышьяка второго и четвертого слоя соответственно, As'_2 — позиция над одиночным атомом мышьяка.

атомными слоями в объеме, а d_{12} — расстояние между первым и вторым атомными слоями от поверхности. Это указывает на уменьшение расстояния между слоями индия и мышьяка на поверхности. На реконструированной поверхности атомы индия и мышьяка из-за наличия вакансии индия лежат практически в одном слое ($\Delta_{12} = -91.1\%$). Второе межатомное расстояние, напротив, увеличивается (испытывает положительную релаксацию ~ (1.2–2.0)%).

Прежде всего рассмотрим адсорбцию кислорода на реконструированной поверхности InAs(111)A-(2 × 2) в позициях, показанных на рис. 1, *a*. Расчеты атомной

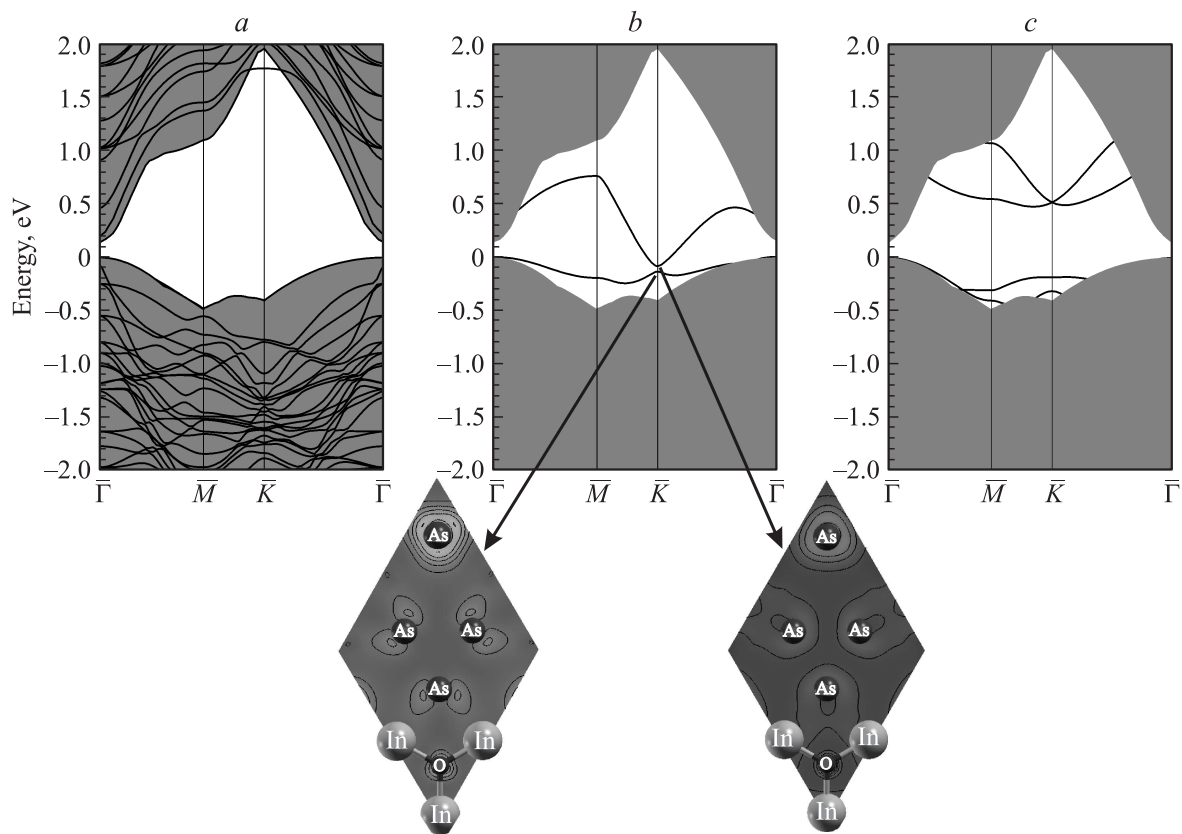


Рис. 2. Электронный энергетический спектр чистой реконструированной поверхности InAs(111)A-(2×2) (*a*), с адсорбированным кислородом в позиции In-*H* (*b*) и его эволюция при адсорбции фтора в позиции In-*T* (*c*). Внизу (*b*) — зарядовое распределение поверхностного состояния в плоскости, проходящей через поверхностные атомы, также показана проекция объемных состояний.

структуры показали, что при адсорбции в позиции над атомами тримера мышьяка (As_2-T) за счет релаксации происходит смещение атома кислорода в сторону ближайших атомов индия и, таким образом, он оказывается связанным как с атомом мышьяка, так и с двумя атомами индия. Данная позиция является энергетически наиболее предпочтительной для адсорбции кислорода среди рассмотренных позиций. Энергия связи кислорода с поверхностью в данной позиции составляет ~ 5.8 эВ. Энергия связи кислорода в ямочной позиции (In-*H*) между тремя атомами индия лишь на ~ 0.2 эВ меньше. Другие рассмотренные позиции имеют еще меньшие энергии связи. Так, энергия связи кислорода над центрами двух мышьяковых треугольников (в позициях $As-H$ и As_4-T) на $\sim (0.7-0.8)$ эВ меньше, чем в наиболее предпочтительной позиции адсорбции As_2-T .

В электронном энергетическом спектре чистой реконструированной поверхности InAs(111)A-(2×2) отсутствуют поверхностные состояния (рис. 2, *a*). Адсорбция кислорода во всех изученных позициях приводит к появлению поверхностных состояний в запрещенной зоне, структура которых зависит от позиции адсорбции. На рис. 2, *b* приведен электронный энергетический спектр с адсорбированным кислородом в позиции In-*H*. Из вставок к рисунку видно, что поверхностные состояния в

основном локализованы на атомах мышьяка поверхностного слоя, причем в большей степени на одиночном атоме, а также на кислороде. При взаимодействии поверхности с электроотрицательным кислородом электронов

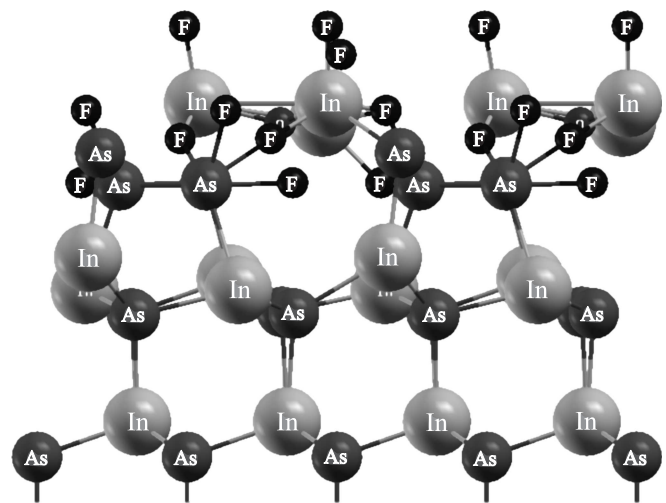


Рис. 3. Структура поверхности InAs(111)A-(2×2) с кислородом в позиции In-*H* и тремя атомами фтора, связанными с одним поверхностным атомом индия.

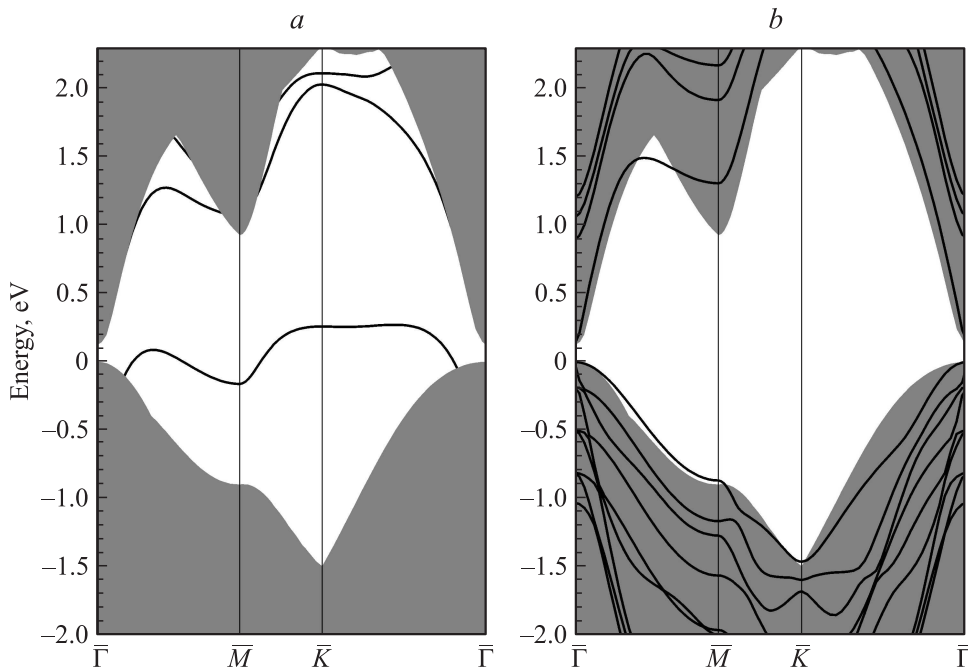


Рис. 4. Электронный энергетический спектр нереконструированной поверхности $\text{InAs}(111)\text{A}$ - (1×1) (a) и поверхности с адсорбированным фтором в позиции In-T (b).

в валентной зоне становится меньше, чем состояний, что и приводит к отщеплению данных состояний от вершины валентной зоны и их частичному опустошению.

Анализ конфигураций при увеличении количества адсорбированных атомов кислорода, когда он занимает все вершинные позиции над поверхностными тримерами мышьяка (As-T) или индия (In-T), а также все ямочные позиции ($\text{As}_4\text{-T}$), показал, что адсорбция в вершинных позициях, как и раньше, оказалась менее предпочтительной, чем в ямочной позиции $\text{As}_4\text{-T}$. Как и при адсорбции одиночного атома кислорода, имеются поверхностные состояния в запрещенной зоне. Более интересная ситуация наблюдается в случае адсорбции трех атомов кислорода в ямочных позициях между атомами мышьяка. В этом случае поверхностные состояния имеются лишь на границе зоны Бриллюэна и смещены к дну зоны проводимости или к вершине валентной зоны. В случае адсорбции фтора на реконструированной поверхности $\text{InAs}(111)\text{A}$ расчеты показывают, что, как и на поверхности $\text{InAs}(001)$ [17], фтор предпочитает взаимодействовать с индием в вершинных позициях. Энергия связи фтора с подложкой ниже, чем в случае кислорода, и составляет ~ 4.4 эВ.

Так как величина плотности ПС в структурах металл–диэлектрик–полупроводник (МДП) на $\text{InAs}(111)\text{A}$ с окисным слоем зависит от концентрации фторирующего реагента в электролите при анодном окислении, представлялось интересным проследить эволюцию электронного спектра поверхности с адсорбированным кислородом при коадсорбции фтора. Была рассмотрена адсорбция различного количе-

ства атомов фтора на реконструированной поверхности $\text{InAs}(111)\text{A}$ - (2×2) с адсорбированным кислородом в наиболее энергетически выгодных для него позициях.

Изменение энергетического спектра реконструированной поверхности $\text{InAs}(111)\text{A}$ - (2×2) при адсорбции фтора над атомами тримера индия, в центре которого находился кислород (позиция In-H) (рис. 2, c), показывает, что при адсорбции одного атома фтора над каждым атомом индия поверхностные состояния из запрещенной зоны практически исчезают. Отметим, что оба адсорбата существенно влияют на положения ближайших к позиции адсорбции поверхностных атомов полупроводника. В частности, адсорбция фтора приводит к смещению атомов индия в сторону вакуума на 0.55 \AA . При этом кислород, который ранее находился выше атомов индия на 0.32 \AA , внедряется в приповерхностный слой и располагается уже ниже атомов индия на 0.47 \AA .

Известно, что индий с фтором образуют сильную ионную связь. Однако на индиевом окончании поверхности $\text{InAs}(111)$ фактически имеются незаполненные состояния индия, а фтору для полного заполнения своей p -оболочки и образования связи с индием необходим заряд порядка одного электрона. Этот заряд может быть получен за счет перераспределения зарядовой плотности между индием и ближайшим к нему мышьяком, что, с одной стороны, ослабляет связь индия с мышьяком, а с другой — приводит к вытягиванию атомов индия, связанных с фтором, в сторону вакуума. В то же время кислород оказывается в приповерхностном слое, где и связывается с мышьяком. Аналогичные структурные

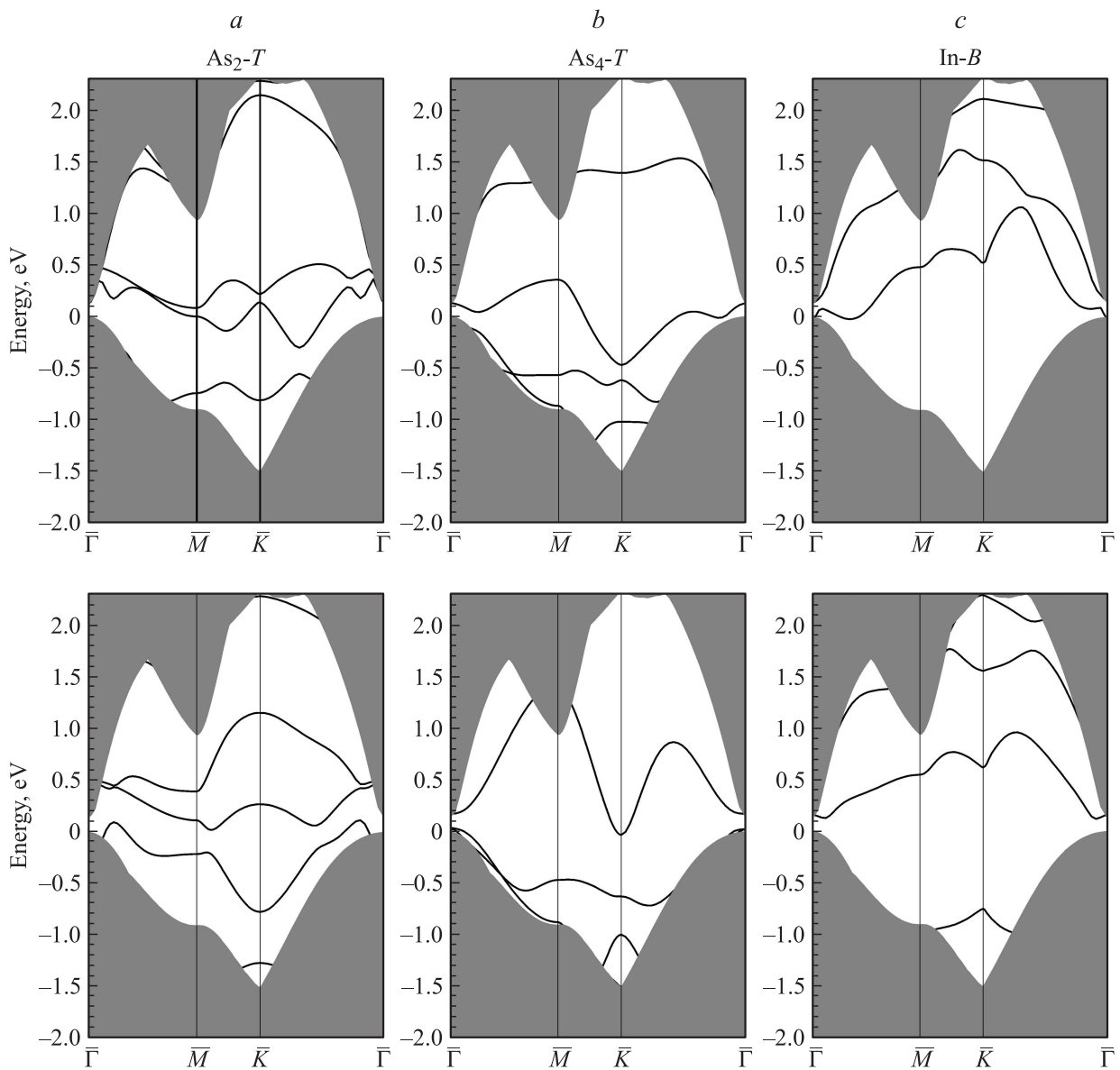


Рис. 5. Электронный энергетический спектр нереконструированной поверхности InAs(111)A-(1×1) с адсорбированным кислородом в позициях As₂-T (a), As₄-T (b) и In-B (b) (сверху) и его эволюции при адсорбции фтора (внизу).

изменения поверхности происходят и при увеличении концентрации фтора. При конфигурации с тремя атомами фтора на одном поверхностном атоме индия также наблюдается проникновение фтора в приповерхностный слой (рис. 3).

Поскольку структура границы раздела InAs–аморфный окисел не может быть однозначно определена, хотя эксперимент показывает наличие достаточно резкой границы раздела [5], представлялось интересным проанализировать взаимодействие кислорода и фтора на нереконструированной поверхности InAs(111)-(1×1) (рис. 1, b). Тенденции в изменении электронного спектра такой поверхности с адсорбатами мало отличаются от рассмотренных выше для реконструированной поверхности. Кроме того, на поверхности InAs(111)-(1×1)

имеются подобные позиции для адсорбатов, которые были рассмотрены для поверхности InAs(111)-(2×2).

На рис. 4 приведен электронный энергетический спектр нереконструированной (1×1) поверхности InAs(111)A, который свидетельствует о наличии поверхностного состояния в запрещенной зоне, закрепляющего уровень Ферми. Анализ орбитального состава этого состояния показывает, что оно образовано преимущественно *p*-орбиталями индия. Как видно из рисунка, данное поверхностное состояние убирается при адсорбции фтора в позиции In-T.

Адсорбция кислорода на нереконструированной поверхности также приводит к появлению состояний в запрещенной зоне, причем структура поверхностных состояний сильно зависит от позиции адсорбции (рис. 5,

верхний ряд). Кoadсорбция ведет к уменьшению плотности поверхностных состояний в запрещенной зоне (рис. 5, нижний ряд), хотя не устраняет их полностью, в отличие от адсорбции фтора на чистой нереконструированной поверхности InAs (рис. 4). Из рис. 5, *a, b* видно, что при адсорбции кислорода над атомом мышьяка второго или четвертого от поверхности слоя (что соответствует также адсорбции в ямочной позиции между тремя атомами индия), а фтора в позициях In-*T* поверхностные состояния лишь частично убираются из запрещенной зоны. При адсорбции кислорода в наиболее предпочтительной позиции In-*B* в запрещенной зоне имеются лишь единичные занятые поверхностные состояния (рис. 5, *c*). Адсорбция фтора сдвигает данные состояния к верхнему краю щели. При увеличении концентрации фтора в случае As₂-*T* и As₄-*T* до двух атомов имеющиеся поверхностные состояния также сдвигаются к краям щели.

Отметим, что фтор на нереконструированной поверхности InAs(111), так же как и на реконструированной поверхности, предпочтительно адсорбируется в вершинной позиции над атомами индия. Энергия связи фтора в позиции In-*T* равна 5.31 эВ, и она лишь на 0.37 эВ ниже для фтора в мостиковой позиции между двумя соседними атомами индия. При адсорбции фтора над мышьяком четвертого слоя As₄-*T* энергия связи на 0.07 эВ меньше, чем в мостиковой позиции, но она существенно ниже в позиции As₂-*T* (4.21 эВ). Энергия связи кислорода в центре индиевого тримера над атомом мышьяка второго или четвертого слоев практически не различается, и она на ~1.08 эВ ниже, чем позиции In-*B* (6.13 эВ). В целом энергия связи фтора на нереконструированной поверхности выше на 0.91 эВ, а кислорода на 0.33 эВ, чем на реконструированной поверхности.

4. Заключение

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что адсорбция кислорода на реконструированной (2 × 2) и нереконструированной (1 × 1) поверхностях InAs(111)A в основном индуцирует поверхностные состояния в запрещенной зоне, причем структура этих состояний сильно зависит от позиции адсорбции. Показано, что наведенные адсорбцией кислорода состояния могут быть полностью или частично убраны фтором как на реконструированной, так и на нереконструированной поверхностях InAs(111)A, когда фтор образует связи с поверхностными атомами индия. Увеличение концентрации адсорбатов и их коадсорбция приводят к значительным структурным изменениям на поверхности. При коадсорбции фтора наряду со связями In—O и As—O образуются связи In—F. Отметим, что связь фтора с мышьяком формируется только при увеличении его концентрации, что приводит к проникновению фтора в приповерхностный слой и вызывает значительные структурные изменения в приповерхностном слое. На

нереконструированной поверхности InAs(111)A коадсорбция фтора приводит к устранению поверхностных состояний, а адсорбция фтора в вершинной позиции над атомами индия полностью устраняет состояние, обусловленное незаполненными *p*-орбиталями индия, что ведет к откреплению уровня Ферми. Образование связи индия с фтором идет за счет перераспределения электронной плотности от атома мышьяка второго слоя к поверхностному индию.

Очевидно, что реальная ситуация на границе раздела InAs/анодный окисный слой значительно сложнее и не может быть в полной мере описана на основе проведенных расчетов. Однако выявленные тенденции согласуются с данными по изучению методом РФЭС влияния фтора на состав анодных окисных слоев на InAs(111)A, которые показывают, что фторсодержащие анодные окисные слои содержат фториды индия и оксифториды пятивалентного мышьяка, в то время как окисные слои без фтора состоят из In₂O₃ и As₂O₃.

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

Список литературы

- [1] Н.А. Корнюшкин, Н.А. Валишева, А.П. Ковчавцев, Г.Л. Курьшев. *ФТП*, **30**, 914 (1996).
- [2] R.K. Ahrenkiel, L.L. Kazmenski, O. Jamjoum, P.E. Russel, P.J. Ireland, R.S. Wagner. *Thin Sol. Films*, **95**, 327 (1982).
- [3] G. Lucovsky, R.S. Bauer. *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 946 (1980).
- [4] N.A. Valisheva, O.E. Tereshchenko, I.P. Prosvirin, T.A. Levtsova, E.E. Rodjakina, A.P. Kovchavcev. *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5722 (2010).
- [5] P.R. Varekamp, W.C. Simpson, D.K. Shuh, T.D. Durbin, V. Chakarian, J.A. Yarmoff. *Phys. Rev. B*, **50**, 14267 (1994).
- [6] W.C. Simpson, J.A. Yarmoff. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **47**, 527 (1996).
- [7] А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова. *ФТП*, **45**, 23 (2011).
- [8] W. Mönch. *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Springer, Berlin, 1993).
- [9] V.L. Bercovits, N. Witkowski, Y. Borensztein, D. Paget. *Phys. Rev. B*, **63**, 12314 (2001).
- [10] A. Taguchi, K. Kanisawa. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 5263 (2006).
- [11] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B*, **50**, 17953 (1994).
- [12] G. Kresse, J. Joubert. *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
- [13] G. Kresse, J. Hafner. *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993).
- [14] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.*, **6**, 15 (1996).
- [15] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, 5188 (1976).
- [17] А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова. *Сб. матер. II Межд. школы-конференции молодых ученых „Физика и химия наноматериалов“* (Томск, 2009) с. 13.

Редактор Л.В. Шаронова

Modification of electronic properties of the InAs(111)As surface by oxygen and fluorine adsorption

S.V. Ereemeev^{+,*}, N.A. Valisheva[‡],
O.E. Tereshchenko^{‡,•}, S.E. Kulkova^{+,*}

⁺ Institute of Strength Physics and Materials Science,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
634021 Tomsk, Russia

^{*} Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

[‡] Institute of Semiconductor Physics,
Russian Academy of Sciences, Siberian Branch,
630090 Novosibirsk, Russia

[•] Novosibirsk State University,
630090 Novosibirsk, Russia

Abstract Adsorption of oxygen and fluorine on (2×2) reconstructed and on unreconstructed InAs(111)A surfaces was studied by means of *ab initio* calculations. The preferable adsorption positions were determined. It was shown that the oxygen adsorption induces electron states in the band gap or both considered surface. On the InAs(111)A- (2×2) surface oxygen prefers positions where it is bound with indium and arsenic atoms of the surface layer as well as In-hollow position. Fluorine prefers In-top positions on this surface. Fluorine adsorption leads to pushing of the surface states from the band gap. On the InAs(111)A- (1×1) surface fluorine adsorption results in removing of the surface state caused by In p_z orbitals and unpinning of the Fermi level.