

**АДСОРБЦИЯ ФТОРА И КОАДСОРБЦИЯ ФТОРА И КИСЛОРОДА НА  
In-ОБОГАЩЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ InSb(111)**

А.А. Фукс, А.В. Бакулин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. С.Е. Кулькова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: [artemfux@yandex.ru](mailto:artemfux@yandex.ru)

**FLUORINE ADSORPTION AS WELL AS FLUORINE AND OXYGEN COADSORPTION  
ON In-RICH InSb(111) SURFACE**

A.A. Fuchs, A.V. Bakulin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.E. Kulkova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: [artemfux@yandex.ru](mailto:artemfux@yandex.ru)

**Abstract.** *The oxygen and fluorine adsorption and their coadsorption on the InSb(111)-(1×1) surface have been studied by the projector augmented-wave method within density functional theory. The indium top site was found to be the most energetically favorable for fluorine adsorption, whereas oxygen prefers to be bonded to the bridge site between two In atoms. It is shown that the oxygen-induced surface states are completely or partly removed from the band gap by fluorine coadsorption if it forms bonds with the indium atoms involved in an interaction with oxygen. An increase of fluorine concentration and its coadsorption bring about appreciable structural changes in the near-surface layers due to the penetration of both oxygen and fluorine atoms into the substrate.*

**Введение.** Полупроводниковые соединения элементов III и V групп широко используются для современных приложений в микроэлектронике вследствие высокой подвижности носителей заряда по сравнению с кремнием. В то же время создание границ раздела полупроводник – оксид с низкой плотностью интерфейсных состояний является ключевой проблемой для производства нового поколения приборов и устройств на основе структур металл–диэлектрик–полупроводник. В качестве диэлектрика очень часто используется собственный оксид, свойства которого могут быть улучшены путем модификации его состава. Известно, что выращивание на поверхности InAs(111)A тонкого (10-15 нм) фторсодержащего анодного оксидного слоя позволяет получить на границе раздела InAs – оксид плотность состояний  $<5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ эВ}^{-1}$  [1]. Аналогичный эффект фтора известен и на поверхности GaAs(001). Изучение влияния адсорбции и коадсорбции фтора на атомную и электронную структуру полярной поверхности (111) других полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> теоретическими методами не проводилось. В этой связи целью настоящей работы является изучение влияния адсорбции и коадсорбции кислорода и фтора на атомную и электронную структуру поверхности InSb(111).

**Метод расчета.** Расчёт атомной и электронной структур поверхности InSb(111) проводился методом проекционных присоединённых волн, реализованным программным комплексом VASP, с обобщенным градиентным приближением для обменно-корреляционного функционала. Поверхность InSb(111)-(1×1) моделировалась восьмислойными плёнками, разделёнными промежутками вакуума

~10 Å. Нижняя сторона пленки, оканчивающаяся атомами сурьмы, насыщалась атомами псевводорода  $H^*$  с дробным зарядом в 0.75 электрона. В расчётах оптимизировались положения атомов четырех верхних слоев, тогда как атомы двух слоев индия и сурьмы с противоположной стороны пленки фиксировались в объемных позициях. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки  $k$ -векторов  $7 \times 7 \times 1$ , полученной по схеме Монхорста–Пака. Электронная структура поверхности InSb(111)-(1×1) рассчитывалась с использованием гибридных функционалов HSE06, что позволило более корректно воспроизвести структуры поверхностных состояний в запрещенной щели.

Энергия связи кислорода (фтора) с подложкой рассчитывалась по следующей формуле:

$$E_b = -[E_{O(F)/InSb} - E_{InSb} - E_{O(F)}],$$

где  $E_{InSb}$  и  $E_{O(F)/InSb}$  – полная энергия системы с адсорбированным атомом кислородом (фтором) и без него,  $E_{O(F)}$  – энергия атома кислорода (фтора), рассчитанная в пустом боксе размером  $12 \times 12 \times 12$  Å.

**Результаты.** Адсорбция атомов кислорода и фтора изучалась в высокосимметричных позициях на поверхности, представленных на рис. 1а. Показано, что наибольшая энергия связи фтора соответствует вершинной In-top позиции над атомом индия поверхностного слоя, тогда как кислород предпочитает адсорбироваться в мостиковой In-br позиции между двумя атомами индия (таблица 1). При этом в наиболее предпочтительных позициях энергия связи кислорода оказалась на ~0.8 эВ выше, чем фтора.

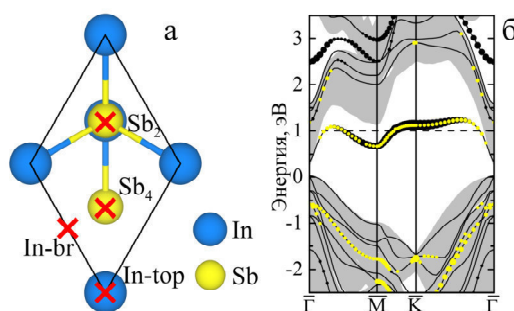


Рис. 1. Позиции адсорбции кислорода и фтора на поверхности InSb(111) (а), электронный энергетический спектр чистой поверхности (б). Чёрными и жёлтыми шариками обозначены поверхностные состояния индия и сурьмы соответственно

Расчеты показали, что состояние, закрепляющее уровень Ферми на поверхности без адсорбатов (рис. 1б), удаляется из запрещенной щели при адсорбции фтора. Из рис. 2а видно, что данное состояние полностью опустошается и смещается в зону проводимости. При этом происходит частичное опустошение состояний атома сурьмы подповерхностного слоя посредством перетекания заряда от этого атома к поверхностному индию и от него к электроотрицательному атому.

Таблица 1

Энергии связи ( $E_b$ ) адатомов фтора и кислорода на поверхности InSb(111)

$E_b$ , эВ	In(Ga)-br	In(Ga)-top	Sb <sub>2</sub> (As <sub>2</sub> )	Sb <sub>4</sub> (As <sub>4</sub> )
F/InSb	4,54	5,14	4,22	4,42
O/InSb	5,93	4,35	4,98	4,84

Адсорбция кислорода на (1×1) поверхности индуцирует появление дополнительных состояний в запрещенной зоне, структура которых зависит от его позиции на поверхности. В частности для наиболее

предпочтительной позиции в запрещенной щели появляются состояния, локализованные на атоме кислорода и на поверхностном и подповерхностном атомах индия и сурьмы (рис. 2б). При коадсорбции кислорода и фтора поверхностные состояния, индуцированные адсорбцией кислорода, полностью или частично удаляются фтором из запрещенной зоны, если он образует связи с атомами индия, вовлеченными во взаимодействие с кислородом. Как видно из рис. 2в, при адсорбции трех атомов фтора поверхностные состояния в щели практически отсутствуют, и имеется только незначительная плотность состояний на краю зоны Бриллюэна вблизи точки  $\bar{K}$ .

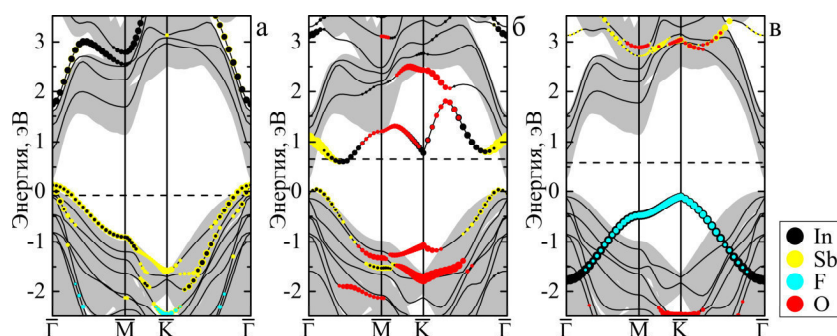


Рис. 2. Электронные энергетические спектры поверхности  $\text{InSb}(111)$  с адсорбированными атомами фтора (а), кислорода (б), а также при их коадсорбции (в)

При увеличении концентрации фтора наблюдаются значительные структурные изменения в приповерхностных слоях за счет проникновения в них как кислорода, так и атомов фтора, что приводит к значительному увеличению межатомного расстояния между атомами подложки, разрыву In-Sb связей, а также к формированию связей O-Sb и F-Sb. При этом начинает формироваться фторсодержащий анодный слой, с которым обычно связывают уменьшение плотности поверхностных состояний. Увеличение концентрации фтора свыше трех атомов на поверхностную  $(1 \times 1)$  ячейку приводит к появлению дополнительных состояний в щели, вследствие их опустошения вблизи вершины валентной зоны и зарядового переноса к электроотрицательным адсорбатам.

**Заключение.** Проведенные расчеты из первых принципов позволили установить влияние адсорбции атомов кислорода и фтора, а также их коадсорбции на атомную и электронную структуру поверхности  $\text{InSb}(111)-(1 \times 1)$  с индиевым окончанием. Показано, что адсорбция фтора над атомами индия приводит к полному или частичному удалению поверхностных состояний из запрещенной щели, индуцированных кислородом. При этом механизм понижения плотности поверхностных состояний в запрещенной щели остается аналогичным выявленному ранее для InAs и GaAs [1,2]. При увеличении концентрации фтора наблюдаются значительные структурные изменения в приповерхностных слоях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Valisheva N.A., Aksenov M.S., Golyashov V.A., et al. Oxide-Free InAs(111)A Interface in Metal-Oxide-Semiconductor Structure with Very Low Density of States Prepared by Anodic Oxidation. Appl. Phys. Lett. – 2014. – V. 105. – P. 161601-161610.
2. Bakulin A.V., Kulkova S.E., Aksenov M.S., et al. Fluorine and Oxygen adsorption and their coadsorption on the (111) surface of InAs and GaAs // J. Phys. Chem. C. – 2016. – V. 120. – P. 17491–17500.