

АДСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ β 2-GaAs(001)

C. E. Кулъкова, C. В. Еремеев*

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

*Томский государственный университет
634050, Томск, Россия*

A. В. Постников

*Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия*

*Университет Поля Верлена
F-57078, Мец, Франция*

И. Р. Шеин

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620041, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 19 июня 2006 г.

Представлены результаты расчетов из первых принципов энергии адсорбции цезия на поверхности β 2-GaAs(001) для двух ее возможных окончаний, выполненные в рамках подходов теории функционала электронной плотности. Показано, что среди рассмотренных высокосимметричных позиций для цезия энергетически предпочтительной является позиция T_3 в случае мышьяка в поверхностном слое и T_4 — в случае галлия. Цезий вносит незначительные возмущения в положения атомов поверхностных слоев при этом поверхностные димеры не разрушаются даже при адсорбции в мостиковой и вершинной димерной позиции. Показано, что связь цезия и подложки GaAs(001) основана на *s-p*-гибридизации состояний мышьяка и цезия, а также на образовании смешанных состояний цезия с делокализованными состояниями чистой поверхности. На границах раздела обоих типов при низких концентрациях цезия более предпочтительными для адсорбции являются позиции с мышьяком в ближайших соседях.

PACS: 71.20.Nr, 71.55.Eq, 73.20.At

1. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к атомной и электронной структурам поверхностей полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ не ослабевает на протяжении последних трех десятилетий [1–19]. На полярной поверхности (001) существует широкий спектр структур в зависимости от химического состава поверхностного слоя и способов приготовления поверхности [4–12]. Например, поверхность GaAs(001), обогащенная мышьяком, имеет структуру $c(4 \times 4)$, но она изменяет свою периодичность до $(2 \times 4)/c(2 \times 8)$, а затем до $(4 \times 2)/c(8 \times 2)$

с увеличением содержания катиона (галлия) на поверхности. Кроме того, на поверхности (001) в полупроводниках $A^{III}B^V$ наблюдается большое количество переходных структур, таких как (2×3) , (2×1) , (3×1) , (3×6) , (2×6) , (6×6) , (4×6) и других [14]. Такое разнообразие атомных структур на поверхности (001) в полупроводниках $A^{III}B^V$ потребовало понимания и объяснения их механизмов формирования исходя из физических закономерностей и принципов (работы [2, 6, 11, 14] и ссылки в них). Определение стабильной атомной структуры поверхности в зависимости от концентрации компонентов в поверхностных слоях необходимо для понимания ее взаимодействий.

*E-mail: kulkova@ms.tsc.ru, kulkova@ispms.tsc.ru

ствия с адсорбатами (металлами, газами, сложными гибридными системами).

Одной из важных задач современных технологий является точное удаление атомов подложки при сохранении атомарной гладкости поверхности, что реализуется подбором адсорбатов, которые селективно реагируют на определенные атомы [20, 21]. Исследования адсорбции электроположительных щелочных металлов на поверхностях GaAs, приводящей к резкому понижению работы выхода [3], ведутся достаточно давно [1], однако физическая картина процессов, происходящих на границе раздела в зависимости от степени цезиевого покрытия, далека от завершенности [22–29].

Методы расчета из первых принципов электронной структуры (ЭС) могут быть очень эффективными для понимания физико-химических тенденций на реальных границах раздела металл–полупроводник и природы индуцированных металлами состояний в фундаментальной щели. В настоящее время известны лишь единичные теоретические работы, в которых рассматривалась адсорбция цезия на поверхности GaAs(001) [28, 29]. Наиболее последовательно изучено взаимодействие цезия с подложкой β 2-GaAs(001)-(2 × 4), оканчивающейся мышьяком [28]. В результате проведенных расчетов для цезия в нескольких позициях на поверхности было показано, что адсорбция цезия над атомами мышьяка в третьем поверхностном слое является наиболее энергетически выгодной [28]. Адсорбция цезия на поверхности с галлиевым окончанием исследовалась в работе [29] для структур GaAs(001)-(2 × 1), (2 × 2) и β -GaAs(001)-(4 × 2) с использованием кластерного подхода [30]. Наибольшее значение энергии адсорбции (3.72 эВ) на поверхности β (4 × 2) было получено в области пропущенного димера, где ближайшими соседями цезия были атомы мышьяка подповерхностного слоя, что существенно превышало значения для других позиций, а также значения, полученные для мышьякового окончания поверхности [28]. Отметим также, что оптимизированный параметр решетки GaAs, равный 6.129 Å, и длина связи в поверхностном димере галлия (3.347 Å) в работе [29] значительно отличались от полученных ранее в рамках методов функционала электронной плотности (ФЭП) [9–12].

Таким образом, теоретические данные по адсорбции цезия на обоих окончаниях поверхности GaAs(001) являются неполными, предпочтительные позиции для адсорбции цезия определены фактически в единичных работах. Данные по энергиям адсорбции в основном сопоставляются с резуль-

татами, полученными на другом типе поверхности — GaAs(110) [31–34]. Отсутствуют результаты по влиянию адсорбатов на электронную структуру поверхности, выполненные в рамках одного подхода, для обоих типов границы раздела GaAs(001). Ранее в рамках псевдопотенциального подхода нами была изучена атомная и электронная структура четырех реконструкций на Ga-стабилизированной поверхности GaAs(001)-(4 × 2) [35]. Целью настоящей работы является систематическое исследование влияния адсорбции цезия на электронные свойства обоих окончаний поверхности β 2-GaAs(001).

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Для исследования поверхностной электронной структуры GaAs(001) использовалась модель Шираиши [36]. Расчет проводился в рамках подхода, предложенного в работах [37, 38] с обменно-корреляционным функционалом в приближении обобщенного градиента (GGA-PBE [39]) и локальной плотности (LDA [40]) с использованием кода VASP [41, 42], в котором наряду с псевдопотенциальным подходом может быть использован метод проекционных присоединенных волн (PAW) [38]. Расчет атомной и электронной структур поверхности GaAs(001)-(4 × 2), оканчивающейся галлием, и GaAs(001)-(2 × 4) с мышьяком в поверхностном слое проводился с использованием многослойных повторяющихся пленок, разделенных промежутком вакуума толщиной около 10 Å. Идеальная ячейка содержала 42 (в модели шестислойной пленки) и 74 (в модели десятислойной пленки) атома Ga, As и 16 атомов водорода с зарядом 0.75 или 1.25 электрона в зависимости от типа поверхности. Базисные атомные конфигурации были выбраны в следующем виде: As — $4s^24p^3$, Ga — $4s^24p^1$ и Cs — $5s^25p^66s^1$. Для β 2-реконструкции в поверхностных слоях имеются четыре атома галлия и шесть атомов мышьяка. На расчете объемного GaAs были протестированы различные псевдопотенциалы в формализме PAW с использованием разных типов обменно-корреляционного функционала. Полученный равновесный параметр решетки был равен 5.626 Å для LDA- и 5.76 Å для GGA-приближений, что хорошо согласуется с экспериментальным значением, равным 5.6537 Å [43]. Известно, что расчеты в приближении LDA занижают параметр решетки (5.56–5.59 Å [9–11]), а в GGA — завышают (5.76–5.78 Å [21, 35]). Оптимизация атомной структуры поверхности проводилась с использованием двух

наборов k -точек: $2 \times 4 \times 1$ и $3 \times 6 \times 1$. Оптимизировались положения атомов всех слоев за исключением двух объемных слоев галлия и мышьяка. Насыщающий их атомный слой водорода с дробным зарядом располагался так, чтобы угол на атомы водорода был равен углу между связями в объемном GaAs. Энергия адсорбции рассчитывалась по формуле $E_{ads} = -[E(\text{Cs/GaAs}) - E(\text{GaAs}) - E(\text{Cs})]$, где $E(\text{Cs/GaAs})$ и $E(\text{GaAs})$ — полные энергии соответственно системы с адсорбированным цезием и чистой поверхности, $E(\text{Cs})$ — энергия атома цезия. Последняя величина оценивалась из расчета энергии атома цезия в пустой кубической ячейке со стороной, равной 10 \AA .

3. АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ β 2 – GaAs(001)

Реконструкция β 2-GaAs(001) была найдена наиболее стабильной для поверхности, оканчивающейся как галлием, так и мышьяком [11]. Однако вскоре после этого было показано, что ζ -структура с одним димером галлия в первом поверхностном слое и двумя димерами в третьем слое имеет энергию на $3.3 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$ [12] ($2.56 \text{ мэВ}/\text{\AA}^2$ в нашем GGA-расчете [35]) ниже, чем β 2-структура для Ga-стабилизированной поверхности. В случае структуры β 2-GaAs(001)-(4 × 2) в первом поверхностном слое находятся два димера галлия, и еще один димер расположен в третьем слое. Атомная структура релаксированной поверхности для двух типов поверхности раздела приведена на рис. 1. Кратко остановимся на характерных особенностях данных поверхностей. Рассчитанные длины связи в димерах галлия поверхностного и третьего от поверхности слоев равны 2.51 и 2.52 \AA для GGA-приближения, и они немного меньше в случае LDA-приближения (2.42 и 2.44 \AA), которое в основном использовалось в расчетах GaAs(001), выполненных ранее [8–11]. Эти результаты согласуются с данными работы [10], в которой также была установлена небольшая разница в длинах димеров галлия для разных слоев — соответственно 2.42 и 2.43 \AA . Практически такое же значение (2.40 \AA) было получено и в работе [9]. Кроме того, в работе [9] отмечалось значительное уменьшение первого межплоскостного расстояния. Подобное поведение наблюдается и в настоящем расчете: $d_{12} \sim 0.70 \text{ \AA}$, 1.44 \AA — межплоскостное расстояние в объеме для GGA, а для LDA — соответственно $d_{12} \sim 0.79 \text{ \AA}$, 1.41 \AA . Отметим, что результаты для

шести- и десятислойной пленки существенно не различаются.

Поверхность β 2-GaAs(001)-(2 × 4), оканчивающаяся мышьяком, более изучена теоретическими методами [9–11]. Атомные координаты некоторых атомов, отмеченных на рис. 1a, приведены в табл. 1. Рассчитанные длины димеров мышьяка в поверхностном и третьем слоях (2.48 и 2.50 \AA) и другие характерные межатомные расстояния находятся в хорошем согласии с данными [7, 8, 11, 28]. В частности, расстояния между атомами Ga(2b) (рис. 1a), лежащими между димерами мышьяка, составляет 3.56 \AA (3.52 \AA [8]), между Ga(2a)-атомами, лежащими по сторонам от димеров мышьяка, равно 3.70 \AA (3.65 \AA [8]), а расстояние между атомами Ga(2b) и As(1) равно 1.51 \AA (1.49 \AA [8]). Уменьшение межплоскостного расстояния (на 0.11 \AA) было получено и в работе [12]. Таким образом, проведенное сопоставление позволяет заключить, что атомная структура поверхности β 2-GaAs(001)-(2 × 4) и -(4 × 2) воспроизводится в настоящем расчете достаточно корректно.

На рис. 2 приведены полные и локальные плотности электронных состояний (ПЭС) для двух окончаний поверхности β 2-GaAs(001). Небольшое расщепление низкоэнергетической части валентной зоны (ВЗ) для поверхности, оканчивающейся галлием, связано с неэквивалентностью подповерхностных атомов мышьяка, локальные ПЭС которых показаны на нижней панели рис. 2б. В то же время для поверхности с мышьяком в верхнем слое расщепление низкоэнергетической подзоны обусловлено, прежде всего, влиянием поверхностных состояний, так как вклад галлиевых атомов в данном энергетическом интервале невелик. Рассчитанные кривые дисперсии (рис. 3) имеют полупроводниковый характер и согласуются с ранними расчетами для чистых поверхностей [14]. Отметим, что в работе [44], выполненной также псевдопотенциальным методом для четырехслойной пленки с мышьяковым окончанием, найдено поверхностное состояние в середине запрещенной щели, которого нет в настоящем расчете, что, по-видимому, обусловлено недостаточной толщиной вакуума и пленки, используемой в работе [44]. Величина запрещенной щели (1.1 эВ) для мышьякового окончания поверхности несколько больше, чем для галлиевого (0.8 эВ). Известно, что методы теории функционала плотности недооценивают величину щели приблизительно на 40% . Полученные значения ширины запрещенной щели близки к рассчитанным для поверхности GaAs(110) [34]. На рис. 4 представлены распределения зарядовой плотности в точке K двумерной зо-

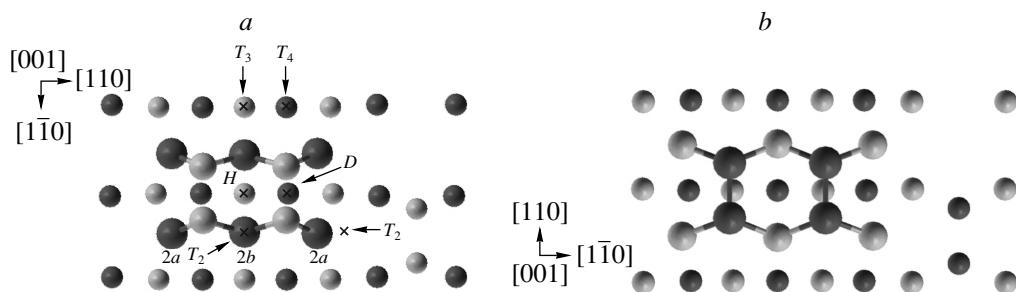


Рис. 1. Атомная структура (вид сверху) поверхности $\beta2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$, оканчивающейся мышьяком (*а*), и $\beta2\text{-GaAs}(001)-(4 \times 2)$, оканчивающейся галлием (*б*). Светлые кружки соответствуют атомам мышьяка, темные — галлия. Стрелками на рис. *а* указаны рассмотренные положения для цезия, где T_n обозначает положение над атомом n -го слоя, *D* — димерная мостиковая позиция, *H* — ямочная позиция

Таблица 1. Атомные координаты адсорбированного цезия и ряда поверхностных атомов $\beta2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$, оканчивающегося мышьяком

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$ \text{Cs} - \text{As} _{min}, \text{\AA}$	$ \text{Cs} - \text{Ga} _{min}, \text{\AA}$
Чистая поверхность					
As(1)	0.656 [0.657]	0.121 [0.121]	0.491 [0.510]		
Ga(2a)	0.733 [0.732]	0.211 [0.211]	0.172 [0.199]		
Ga(2b)	0.723 [0.721]	0.000 [0.000]	0.223 [0.244]		
As(3)	0.000	0.000	0.000		
Поверхность с адсорбированным цезием					
Cs(<i>T</i> ₁)	0.655	0.121	1.032	3.246, As(1)	5.089, Ga(2b)
Cs(<i>T</i> ₂)	0.723	0.000	0.953	3.363, As(1)	4.144, Ga(2b)
Cs(<i>T</i> _{2'})	0.730 [0.732]	0.291 [0.287]	0.807 [0.812]	3.379, As(1) [3.24]	3.477, Ga(2a) [3.84]
Cs(<i>T</i> ₃)	0	0	0.747 [0.789]	3.637, As(1) [3.67]	3.725, Ga(2b) [3.73]
Cs(<i>T</i> ₄)	0.000	0.125	0.848	3.411, As(1)	4.581, Ga(2a)
Cs(<i>D</i>)	0.500 [0.500]	0.121 [0.125]	1.024 [1.067]	3.346, As(1) [3.31]	5.269, Ga(2b) [5.39, Ga(2a)]
Cs(<i>H</i>)	0.500	0.000	0.942	3.474, As(1)	4.452, Ga(2b)

Примечание. Результаты работы [28] приведены в квадратных скобках. Координаты атомов даны относительно атома мышьяка третьего слоя; координаты вдоль осей $x \parallel [1\bar{1}0]$ и $y \parallel [110]$ даны в относительных единицах (2×4) -ячейки, координаты вдоль направления $z \parallel [001]$ даны в долях объемного параметра решетки (5.626 \AA). Цифры в круглых скобках обозначают номер поверхностного слоя (позиции атомов 2a и 2b показаны на рис. 1*a*).

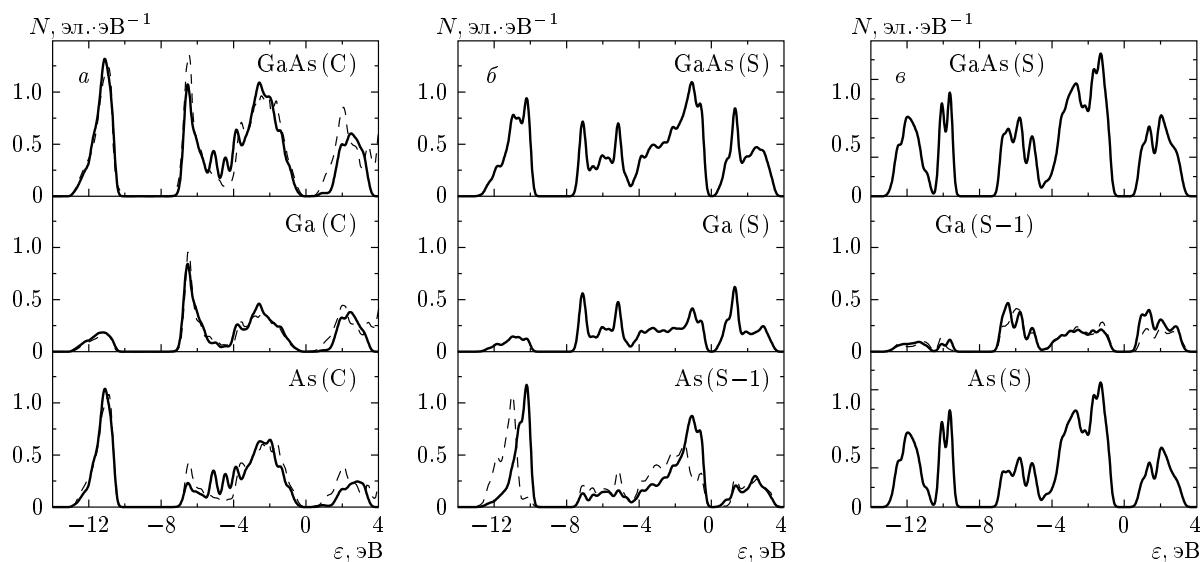


Рис. 2. Полные и локальные плотности электронных состояний для атомов объемного (*а*) и поверхностного слоя (*б*) в структуре $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}4 \times 2\text{)}$, а также поверхностного слоя (*в*) в $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2 \times 4\text{)}$. Штриховыми линиями на рис. *а* показаны локальные и полная плотности электронных состояний объемного GaAs. На рис. *б*, *в* сплошной и штриховой линиями показаны локальные плотности электронных состояний для атомов мышьяка и галлия подповерхностного слоя соответственно в позициях 2а и 2б (см. рис. 1). С, S и S-1 на рисунках обозначают объемный, поверхностный и подповерхностный слои

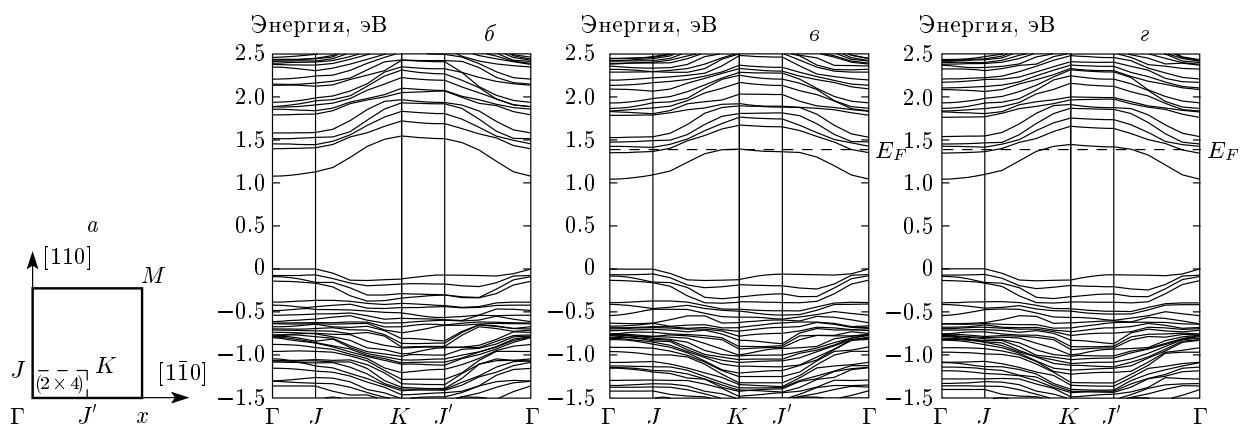


Рис. 3. Двумерная зона Бриллюэна (*а*) и зонный спектр вдоль симметричных направлений двумерной зоны Бриллюэна для чистой поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2 \times 4\text{)}$, оканчивающейся мышьяком (*б*), а также с адсорбированным цезием в позициях T_3 (*в*) и D (*г*)

ны Бриллюэна для локализованных поверхностных состояний в зоне проводимости (незанятые состояния) и в валентной зоне (занятые состояния) для двух типов окончания поверхности. Незанятые состояния $C_1\text{-}C_4$ показаны в плоскости $[1\bar{1}0]$, проходящей через атом димера в третьем от поверхности слое. Видно, что два нижних незанятых состояния для структуры $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2 \times 4\text{)}$ с мышья-

ковым окончанием обусловлены в основном функциями, локализованными на атомах галлия второго (подповерхностного) слоя. В C_1 также имеется небольшой вклад от атомов мышьяка двух поверхностных димеров. Четыре из шести атомов галлия второго слоя трехкратно координированы по отношению к атомам мышьяка и имеют связь (sp^2), тогда как незанятые p_z -орбитали являются наиболее

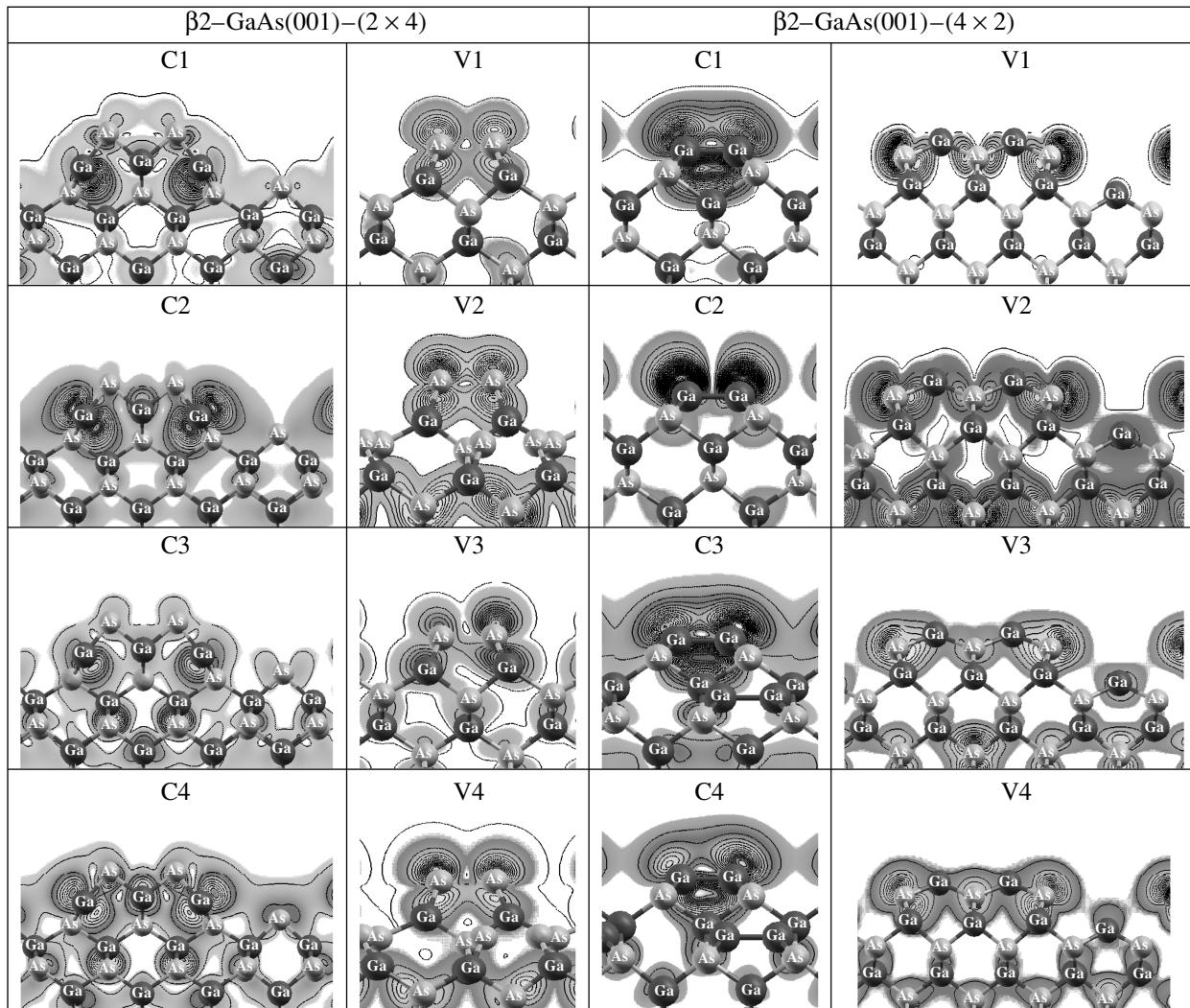


Рис. 4. Распределения зарядовых плотностей для поверхностных состояний в точке K для поверхности $\beta2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$, оканчивающейся мышьяком, и $\beta2\text{-GaAs}-(4 \times 2)$, оканчивающейся галлием. С1–С4 нумеруют незанятые поверхностные состояния в зоне проводимости (нумерация состояний дана по возрастанию энергии), а V1–V4 — занятые поверхностные состояния в валентной зоне (нумерация дана по уменьшению энергии состояний).

Все рисунки показывают сечения зарядовой плотности в плоскостях, перпендикулярных поверхности

значимой чертой данных двух рисунков. Оба эти состояния найдены сильно асимметричными вдоль направления [110] в работе [28], тогда как настоящий расчет показал меньшую асимметрию в распределении заряда. Состояние С3 (в отличие от рассмотренного в [28], где С3 обусловлено орбиталями димерных атомов третьего слоя) у нас также в основном локализовано на атомах галлия подповерхностного слоя с небольшим вкладом всех димерных атомов мышьяка. То же относится и к состоянию С4, которое в работе [28] имеет преимущественную локализацию на димерах первого слоя. Следует заметить, что

именно состояния галлия обусловливают структуру дна зоны проводимости. Поверхностные занятые состояния V1 и V3 в основном обусловлены орбиталями димерных атомов мышьяка третьего от поверхности слоя, как и в работе [8], тогда как V2 и V4 в большей степени локализованы на поверхностных димерах. Поверхностные состояния локализованы в энергетическом интервале 0.2–0.6 эВ ниже вершины ВЗ, как и в работе [8]. Анализ орбитального состава поверхностных состояний для галлиевого окончания поверхности $\beta2\text{-GaAs}(001)-(4 \times 2)$ показал (рис. 4), что незанятые состояния в основном обусловлены

орбиталями, локализованными на димерных атомах галлия: состояния C1 и C2 — на димерах третьего от поверхности слоя, а в C3, C4 больший вклад вносят атомы двух поверхностных димеров. Занятые состояния в основном локализованы на атомах мышьяка подповерхностного слоя. Таким образом, проведенный анализ позволяет понять структуру поверхностных состояний для обоих окончаний чистой поверхности β 2-GaAs(001).

4. АДСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ β 2-GaAs(001)-(2 × 4)

Равновесные положения цезия на поверхности β 2-GaAs(001)-(2 × 4), а также энергии адсорбции в позициях, указанных на рис. 1a, в сопоставлении с данными [28] приведены в табл. 1, 2. В таблицах и далее по тексту анализируются данные, полученные в приближении локальной плотности, как и в работе [28]. Расчеты показали, что T_3 -позиция (над атомами мышьяка третьего от поверхности слоя) является также наиболее энергетически выгодной для адсорбции цезия, но полученная энергия адсорбции на 0.21 эВ меньше, чем в работе [28]. Следует отметить, что ошибка в расчетах полной энергии в рамках методов ФЭП составляет 0.05 эВ. Значения энергии адсорбции для мостиковой димерной (D) и T'_2 -позиций практически равны, тогда как в работе [28] найдена разница между ними, равная 0.18 эВ. Различие в значениях энергии адсорбции для других позиций (T_4 , T_2 , H) в пределах 0.15 эВ, но все эти позиции более выгодны для адсорбции, чем D и T'_2 , рассмотренные в работе [28].

Цезий вносит лишь малые искажения в положения поверхностных атомов. Наибольшее смещение атомов поверхностного димера мышьяка при адсорбции цезия в D -позиции составило 0.07 Å. В этом случае длины связи в димерах были равны 2.51 Å (димер, расположенный непосредственно под цезием) и 2.48 Å (второй поверхностный димер), а при адсорбции в T_3 составляет 2.50 Å (для обоих димеров), тогда как в работе [28] отмечается уменьшение длины в димерах при адсорбции для обеих позиций на 0.02 Å, а для T'_2 -позиции было получено еще меньшее значение, равное 2.40 Å. В настоящем расчете длины связи составляли соответственно 2.48 Å для димера вблизи адсорбата и 2.49 Å для второго поверхностного димера. Такое же незначительное изменение длины димеров в поверхностном слое наблюдалось и при адсорбции в H -позиции (2.49 Å), в T_4 — 2.51 Å (вблизи Cs) и 2.49 Å, в T_2 — 2.49 Å.

Незанятые поверхностные состояния (рис. 3в, г) достаточно слабо изменяются при адсорбции цезия, по крайней мере, их характер меняется несущественно. Анализ орбитального состава показывает присутствие смешанных состояний цезия преимущественно с орбиталями галлия второго поверхностного слоя. В отличие от результата [28], мы не обнаруживаем состояний в зоне проводимости, локализованных в основном на димерных атомах мышьяка. Они дают лишь небольшой вклад во все нижние поверхностные состояния зоны проводимости. Наиболее значительные изменения в зонном спектре связаны с появлением частично занятых зон и их смещением на несколько десятых электрон-вольт ниже поверхностных состояний, характерных для чистой поверхности. Эти состояния ответственны за химическую связь между цезием и поверхностью, и именно они обусловливают пиннинг уровня Ферми. Кроме того, имеются связующие 5p-состояния цезия в районе −10–−11 эВ, где также расположены s-состояния мышьяка с небольшим вкладом галлия, которые незначительно смещаются в зависимости от положения цезия на поверхности.

В работе [28] было проведено интегрирование разности зарядовых плотностей ($\Delta\rho(r) = \rho_{\text{GaAs}}(r) + \rho_{\text{Cs}}(r) - \rho_{\text{Cs/GaAs}}(r)$) по сфере вокруг положения атома цезия с радиусом до 4 Å для нескольких положений адсорбата. Оказалось, что для T'_2 -позиции, где ближайшим соседом цезия является галлий, наблюдается перенос заряда порядка 0.75 электрона на новые индуцированные адсорбцией цезия состояния, что свидетельствует о большой ионной составляющей в механизме связи цезия с подложкой. Связь цезия в позициях D и T_3 характеризуется меньшим переносом заряда — порядка 0.2 электрона [28]. Поскольку в этих позициях цезий находится вблизи димеров мышьяка, отсутствием значительного переноса заряда в работе [28] объясняется незначительное изменение положений атомов поверхностных димеров при адсорбции. Согласно нашим результатам, и для позиции T'_2 не наблюдается существенных изменений в координатах поверхностных и подповерхностных димерных атомов. В то же время авторы работы [28] приводят значение зарядового переноса, полученное для сферы, радиус которой больше, чем расстояние от адсорбата до ближайшего атома. Известно, что в расчетах из первых принципов величина зарядового переноса зависит от размера сферы, внутри которой проводится интегрирование, поэтому подобные численные оценки зарядового переноса кажутся нам не совсем корректными. Тем не менее проведенное нами интегри-

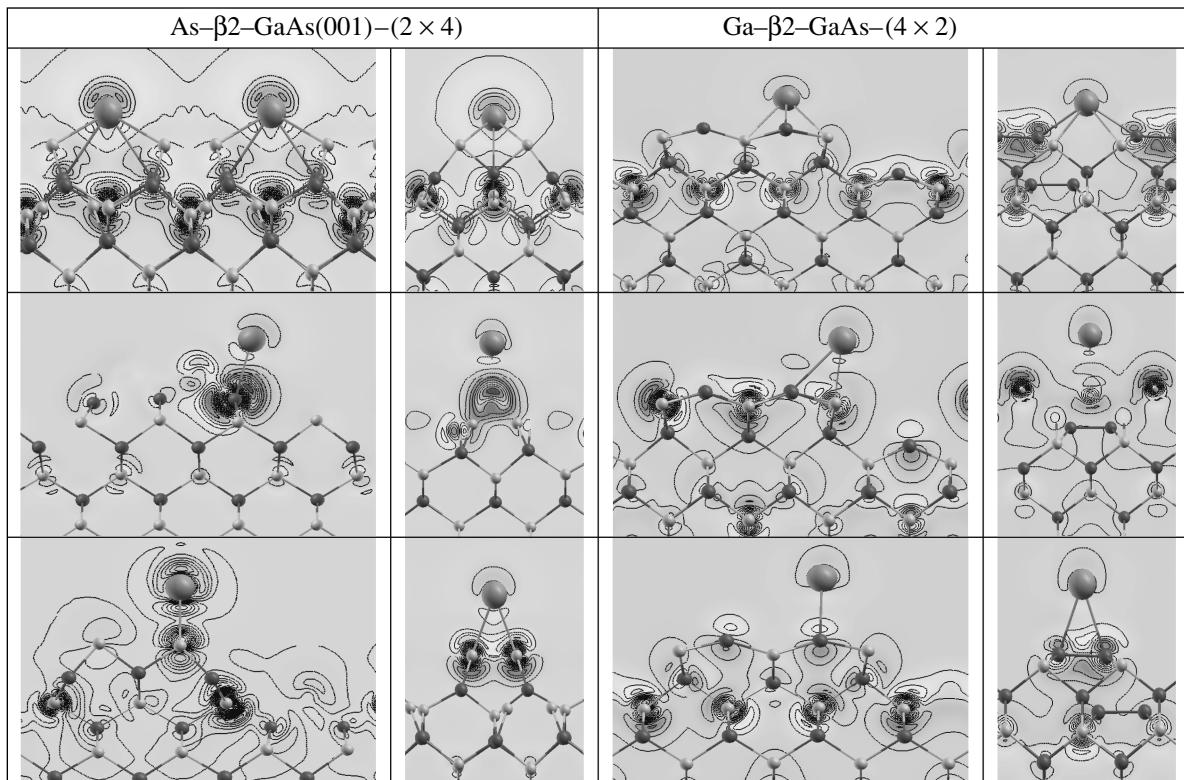


Рис. 5. Разность зарядовых плотностей для цезия в позициях $T_3(T_4)$, T'_2 и D на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2 \times 4)$, оканчивающейся мышьяком, и поверхности $\beta 2\text{-GaAs}\text{-(}4 \times 2)$, оканчивающейся галлием. Темным цветом показаны области аккумуляции отрицательного заряда. Плоскости сечения проходят через атом цезия перпендикулярно поверхности

рование $\Delta\rho$ по сфере радиуса 4 \AA для T_3 -позиции позволило получить значение переноса заряда около 0.12 электрона, тогда как уменьшение радиуса интегрирования до 3 \AA дает нулевое значение переноса заряда, что согласуется с результатами [28]. На рис. 5 показаны разности зарядовых плотностей, из которых видно, что при адсорбции цезия происходит перераспределение зарядовой плотности в верхних поверхностных слоях подложки с образованием диполей. Более детально изменения зарядовой плотности вдоль направлений связи цезия с ближайшими атомами подложки показаны на рис. 6 для нескольких положений адсорбции. Видно, что на связи Cs–Ga в позиции T'_2 происходит большая, по сравнению с T_3 -позицией, аккумуляция отрицательного заряда (отрицательные значения $\Delta\rho$) около ближайшего атома галлия. На связи Cs–As для той же T_3 -позиции характерна аккумуляция отрицательного заряда между атомами, но на самом атоме мышьяка наблюдается положительное значение $\Delta\rho$, поскольку заряд валентных электронов перерас-

пределяется на задние связи (между атомами мышьяка и галлия). Как следует из детального анализа орбитального состава зонного спектра, связь во всех рассмотренных позициях осуществляется, прежде всего, за счет образования смешанных состояний цезия с делокализованными состояниями чистой поверхности и насыщения оборванных связей галлия. Расчеты поверхностных локальных ПЭС также демонстрируют сильную $s-p$ -гибридизацию состояний цезия и мышьяка ниже -10 эВ. Кроме того, расчет адсорбции цезия в T'_2 -позиции показывает, что это крайне нестабильная позиция. Вблизи атомов мышьяка третьего слоя в окрестности T'_2 были обнаружены положения для цезия с приблизительно такой же энергией адсорбции. Результаты расчетов позволяют сделать вывод, что на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2 \times 4)$, оканчивающейся мышьяком, при низкой степени покрытия цезием адсорбция обусловлена как выигрышем в энергии для разных позиций, так и количеством данных позиций в рассматриваемой структурной единице. Последую-

щая адсорбция цезия будет определяться, наряду с указанными выше факторами, латеральным взаимодействием адатомов.

5. АДСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ β 2-GaAs(001)-(4 × 2), ОКАНЧИВАЮЩЕЙСЯ ГАЛЛИЕМ

На поверхности β 2-GaAs(001)-(4 × 2), оканчивающейся галлием, были рассмотрены те же положения для цезия, что и на поверхности, оканчивающейся мышьяком. В табл. 3 приведены характерные структурные параметры как для чистой поверхности, так и для поверхности с цезием в соответствующих позициях. Результаты расчетов показывают, что адсорбция наиболее предпочтительна в T_4 -позиции, когда цезий находится в окружении четырех атомов мышьяка подповерхностного слоя, т. е. в позиции с повышенной координацией мышьяком. Как видно в табл. 2, рассчитанные энергии адсорбции больше и разброс в их значениях менее выражен, чем в случае поверхности β 2-GaAs(001)-(2 × 4). Исключением является результат для T_1 -позиции над димерным атомом галлия в поверхностном слое. Данная позиция, как и предполагалось, имеет наименьшую энергию адсорбции. Следует отметить, что энергия адсорбции в T'_2 -позиции выше, чем в D , тогда как практически равные значения были получены для поверхности, оканчивающейся мышьяком (обратная тенденция наблюдалась в работе [28]). Второй по энергии является позиция над галлием третьего от поверхности слоя (T_3). В этой позиции цезий находится в окружении только двух ближайших атомов мышьяка. В то же время в наиболее энергетически выгодной позиции (T_4) цезий находится вблизи как атомов мышьяка, так и атомов поверхностных галлиевых димеров. Именно этим фактом, т. е. возможностью, с одной стороны, образовать $s-p$ -гибридизованные состояния с мышьяком, а с другой стороны, насытить оборванные связи галлия, и обусловлена выгодность этой позиции. Отметим, что T_4 -позиция на поверхности, оканчивающейся галлием, является аналогом T_3 -позиции, рассмотренной выше на поверхности β 2-GaAs(001)-(2 × 4). Димеры галлия также не разрушаются при адсорбции цезия в мостиковой или вершинной позициях, а наблюдаются лишь незначительные изменения в их длинах связи. Так, длина связи в ближайшем к цезию димере равна 2.42 Å при адсорбции в T'_2 , а в следующем по удалению составляет 2.43 Å. Наряду с этим наблюдается незначительное уменьшение длины димера в третьем слое

(около 0.04 Å). В целом полученные изменения положений поверхностных атомов свидетельствуют о слабом воздействии цезия на атомную структуру обоих типов границы раздела.

На рис. 7 приведены зонные спектры вблизи фундаментальной щели для чистой поверхности и с цезием в позициях T_4 и T_3 . Как отмечалось выше, ширина щели несколько меньше для чистой галлиевой поверхности, чем для поверхности, заканчивающейся мышьяком, и отщепление нижних незанятых состояний от дна зоны проводимости более выражено в этом случае. Подобное поведение зонной структуры поверхности с галлиевым окончанием было получено и для β -реконструкции с тремя поверхностными димерами [10]. Незанятые поверхностные состояния сильнее изменяются при адсорбции цезия, чем в рассмотренном выше случае. На рис. 8 приведены поверхностные парциальные и полные ПЭС для системы с цезием в T_4 - и D -позициях. Видно, что ПЭС отличаются несущественно для этих двух позиций, как и, впрочем, для других рассмотренных в работе. Положение локального вклада цезия, который показан штриховой линией, смешается в сторону низких энергий, и именно этот факт обеспечивает небольшой пик на нижней валентной подзоне полной ПЭС для T_4 -позиции. Распределения зарядовых плотностей за вычетом вкладов подложки и атома цезия для нескольких позиций адсорбата приведены на рис. 5 и 6. Видно, что в отличие от поверхности β 2-GaAs(001)-(2 × 4) перераспределение заряда в направлении связи цезия с подложкой более выражено. В частности, наблюдается несколько большая аккумуляция отрицательного заряда как на ближайших к цезию атомах галлия, так и на атомах мышьяка, а сама численная оценка переноса заряда сильно зависит от выбора радиуса интегрирования, как это и подчеркивалось выше. Так, для радиуса сферы равного 2.35 Å получены значения 0.1 электрон для цезия в позициях T_4 , T'_2 и 0.25 электрона — для D -позиции. При увеличении радиуса сферы интегрирования до 3 Å значения зарядового переноса возрастают для всех позиций (~ 0.3 эл. для T_4 , T'_2 и ~ 0.6 эл. для D). Таким образом, можно сделать вывод, что для большинства позиций адсорбированного цезия на галлиевом окончании поверхности зарядовый перенос от цезия к подложке несколько больше, чем на мышьяковом окончании данной поверхности.

Как показал расчет, в тех позициях, для которых найдены более высокие значения энергии адсорбции, ближайшими соседями цезия являются оба сорта атомов подложки (за исключением T_3). Обра-

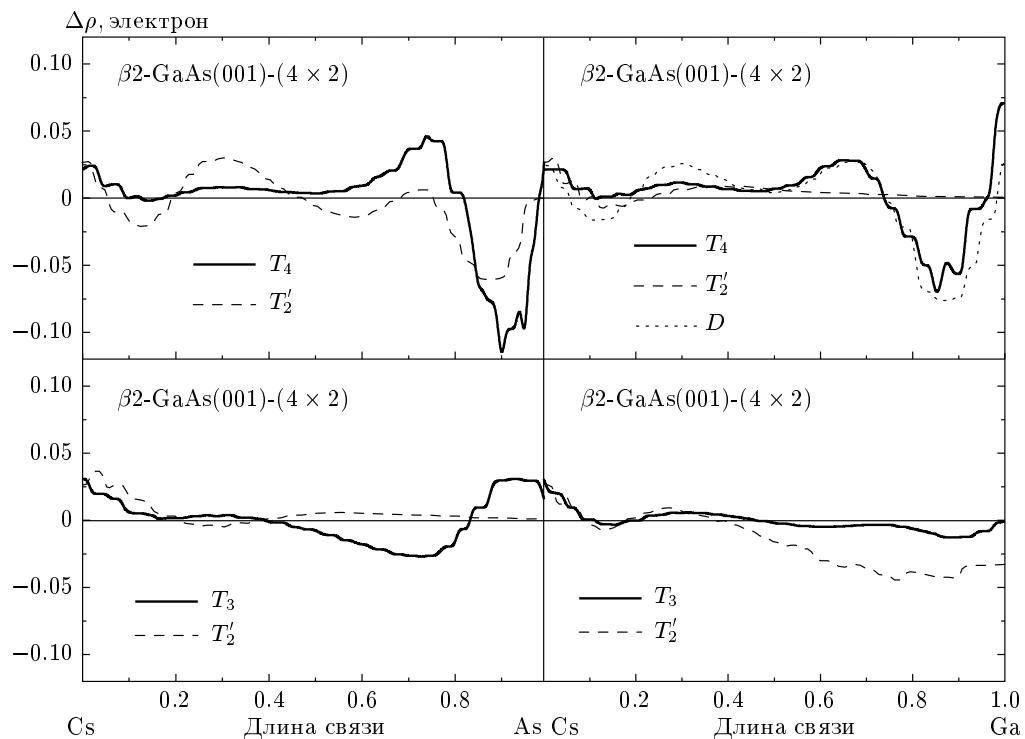


Рис. 6. Распределение разности зарядовой плотности вдоль направления связи к ближайшим от цезия атомам мышьяка (слева) и галлия (справа) для двух границ раздела

Таблица 2. Энергии адсорбции Cs в рассмотренных позициях на поверхности $\beta2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$, оканчивающейся мышьяком, и $\beta2\text{-GaAs}-(4 \times 2)$, оканчивающейся галлием

Положения цезия	As- $\beta2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$	Ga- $\beta2\text{-GaAs}(001)-(4 \times 2)$
T_1	1.42	1.74
T_2	1.79	2.05
T'_2	1.56 [1.86]	2.12
T_3	2.21 [2.42]	2.23
T_4	1.87	2.39
D	1.57 [2.04]	1.88
H	1.94	2.11

Примечание. В скобках приведены значения из работы [28].

зование гибридизованных состояний цезия с мышьяком и с делокализованными поверхностными состояниями, характерными для чистой поверхности, является основным механизмом адсорбции. В тех позициях, где цезий находится ближе к галлию, — в мостиковой (D) и вершинной (T_1), адсорбция является менее энергетически выгодной. Следует заметить, что проведенные расчеты энергии адсорбции

цезия на ζ -реконструкции $\text{GaAs}(001)-(4 \times 2)$ с галлием в поверхностных слоях показали, что отмеченный выше механизм остается справедливым. Наиболее энергетически выгодным было найдено положение в области вакансационного ряда над атомом мышьяка четвертого слоя. Данная позиция координирована четырьмя краевыми атомами мышьяка поверхностного слоя.

Таблица 3. Атомные координаты адсорбированного цезия и некоторых атомов подложки $\beta2\text{-GaAs}(001)-(4 \times 2)$, оканчивающейся галлием

Атом	x	y	z	$ \text{Cs} - \text{Ga} _{min}, \text{\AA}$	$ \text{Cs} - \text{As} _{min}, \text{\AA}$
Чистая поверхность					
Ga(1)	0.652	0.132	0.412		
As(2a)	0.752	0.263	0.272		
As(2b)	0.759	0	0.271		
Ga(3)	0.000	0.000	0.000		
Поверхность с адсорбированным цезием					
Cs(T_1)	0.138	0.652	0.973	3.323, Ga(1)	4.337, As(2a)
Cs(T_2)	0.000	0.758	0.887	3.614, Ga(1)	3.488, As(2b)
Cs(T'_2)	0.291	0.752	0.857	3.698, Ga(1)	3.287, As(2a)
Cs(T_3)	0.000	0.000	0.773	4.066, Ga(1)	3.450, As(2b)
Cs(T_4)	0.134	0.000	0.717	3.357, Ga(1)	3.680, As(2a)
Cs(H)	0.000	0.500	0.848	3.605, Ga(1)	3.837, As(2b)
Cs(D)	0.137	0.500	0.972	3.462, Ga(1)	4.736, As(2a)

Примечание. Координаты атомов даны относительно атома галлия третьего слоя; координаты вдоль осей $x \parallel [110]$ и $y \parallel [\bar{1}\bar{1}0]$ даны в относительных единицах (4×2)-ячейки, координаты вдоль направления $z \parallel [001]$ даны в долях объемного параметра решетки (5.626 Å).

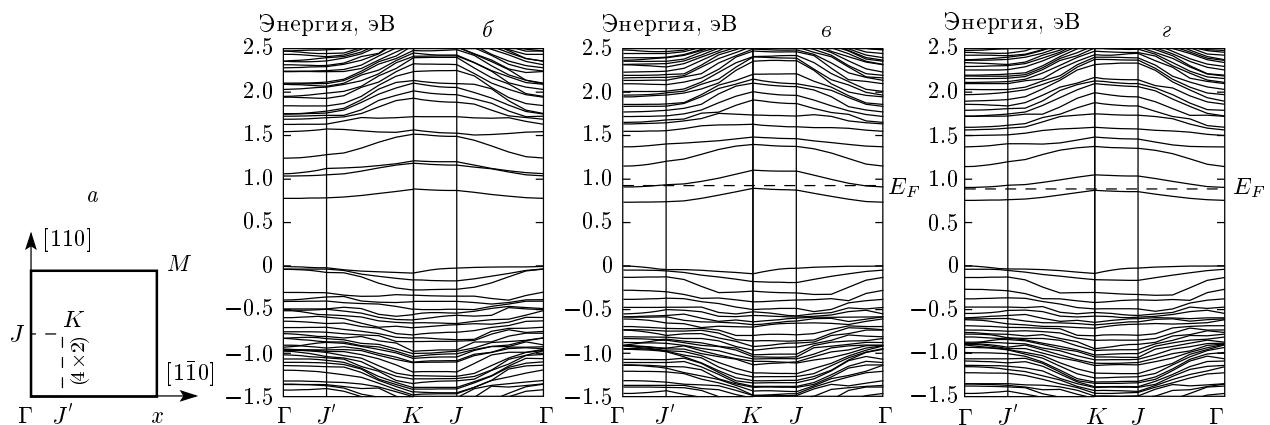


Рис. 7. Двумерная зона Бриллюэна (a) и зонный спектр вдоль симметричных направлений двумерной зоны Бриллюэна для чистой поверхности $\beta2\text{-GaAs}(001)-(4 \times 2)$, оканчивающейся галлием (b), а также с адсорбированным цезием в позициях T_4 (c) и T'_2 (c)

В заключение мы оценили энергию ионизации (I) для рассмотренных двух окончаний поверхности $\beta2\text{-GaAs}(001)$. Энергия ионизации определялась как разница между электростатическим потенциалом в середине вакуумного промежутка, усредненного в плоскости ячейки, параллельной поверхно-

сти, и вершиной валентной зоны [8]. Полученное значение I для $\beta2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$, равное 5.38 эВ, находится в согласии с теоретическими значениями 5.43 эВ [8], 5.61 эВ [45], а также с экспериментальным значением 5.5 эВ [46]. Меньшее значение, равное 4.86 эВ, получено нами для реконструкции

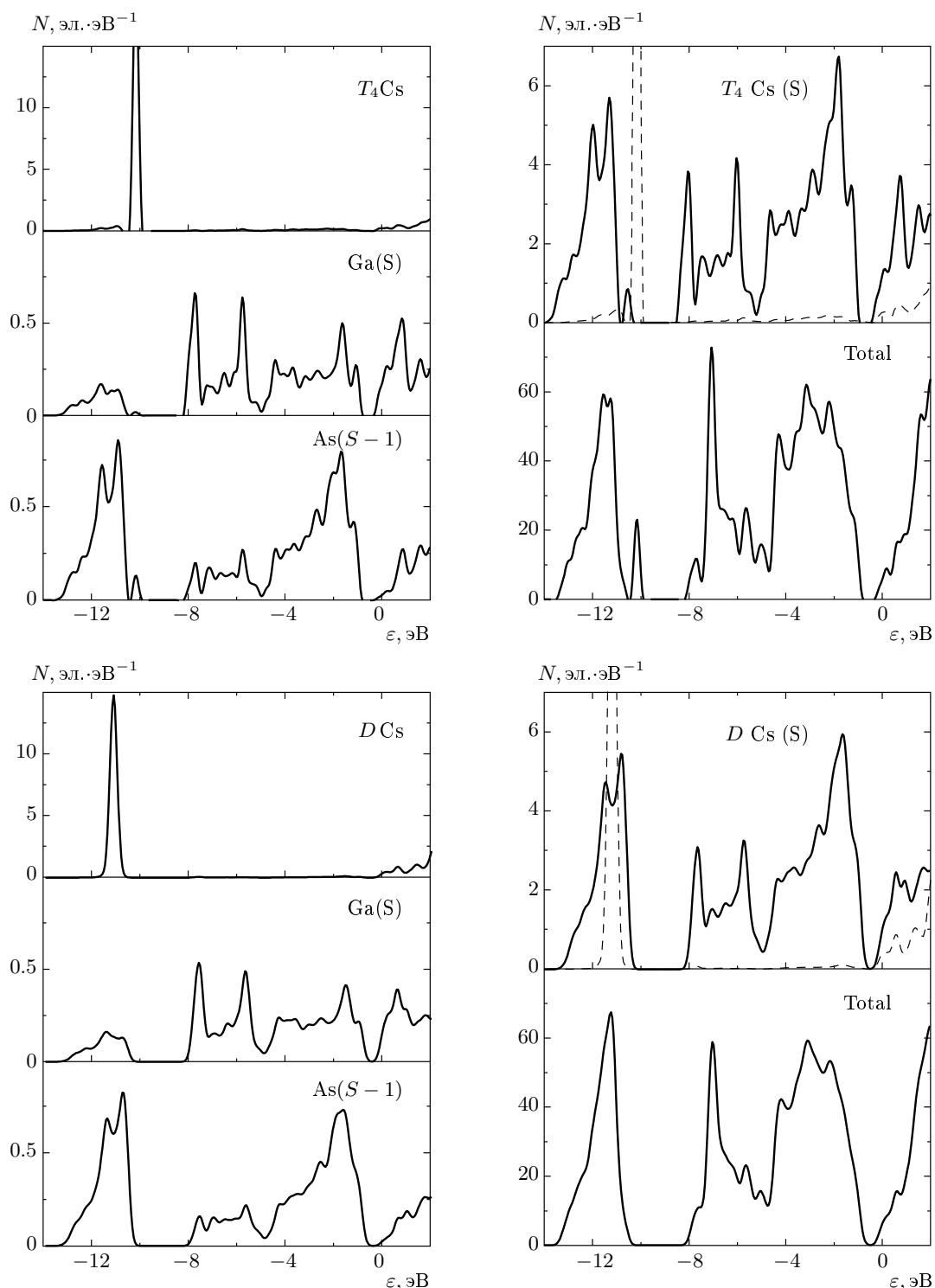


Рис. 8. Парциальные и полные плотности электронных состояний для двух (T_4 и D) позиций цезия на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}4 \times 2)$

β 2-GaAs(001)-(4 × 2). Разница в энергии ионизации для двух окончаний поверхности (0.52 эВ) удовлетворительно согласуется с экспериментом [47, 48]. Изменение работы выхода ($\Delta\phi$) при адсорбции цезия на мышьяковом окончании поверхности зависит от положения адсорбата. Для наиболее предпочтительной T_3 -позиции $\Delta\phi = 1.43$ эВ, тогда как в D -позиции $\Delta\phi = 2.08$ эВ. Эти результаты находятся в хорошем согласии с теоретическими оценками, проведенными в работе [28], а также удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями около 2.0 [49] и примерно 2.20–2.25 эВ [48, 50]. Экспериментальные результаты приведены для той же степени покрытия цезием, что и в рассчитанной нами модели для одного атома цезия на поверхность решетку (2 × 4). При адсорбции цезия на поверхности β 2-GaAs(001)-(4 × 2) изменение в работе выхода составило 2.06 эВ и 1.05 эВ соответственно для D - и T_4 -позиций. Заметим, что энергия ионизации (около 4.9 эВ) для ζ -реконструкции GaAs(001)-(4 × 2) не отличается существенно от значения, полученного для β 2-реконструкции. Таким образом, проведенные расчеты удовлетворительно воспроизводят изменение работы выхода при низких степенях цезиевого покрытия на обоих окончаниях поверхности.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках теории функционала плотности с использованием приближения локальной плотности для обменно-корреляционного функционала изучены атомные и электронные свойства β 2-реконструкции GaAs(001), оканчивающейся как галлием, так и мышьяком, а также их изменения при низкой степени цезиевого покрытия. Определены параметры оптимизированных структур чистых поверхностей, изменения межслоевых расстояний в поверхностных слоях, а также планарные смещения атомов, длины связей в димерах и между атомами поверхностных слоев. Рассчитаны электронные характеристики — полные, локальные и парциальные плотности электронных состояний, электронный энергетический спектр вдоль симметричных направлений двумерной зоны Бриллюэна, распределения зарядовой плотности. Проанализирован орбитальный состав занятых и свободных поверхностных состояний для чистых поверхностей и их эволюция при адсорбции цезия. Механизм связи с образованием смешанных состояний адсорбата и относительно делокализованных поверхностных состояний подложки является определяющим для большинства рас-

смотренных позиций на обоих типах поверхности. Определены равновесные положения адсорбата на поверхности и рассчитаны энергии адсорбции цезия на обоих типах границы раздела β 2-GaAs(001). Показано, что наиболее предпочтительными позициями для адсорбции цезия являются позиции с преобладанием мышьяка в ближайших соседях — для галлиевого окончания поверхности это T_4 , а для мышьякового — T_3 . На начальной стадии осаждения цезия на поверхности с галлиевым окончанием имеется несколько позиций с практически одинаковыми энергиями адсорбции (в пределах 0.1 эВ), тогда как на поверхности, обогащенной мышьяком, получена большая зависимость энергии адсорбции от положения адсорбата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям РФ (госконтракт № 02.434.11.2016).

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Goldstein, Surf. Sci. **47**, 143 (1975).
2. M. D. Pashley, Phys. Rev. B **40**, 10481 (1989).
3. F. Bechstedt and M. Scheffler, Surf. Sci. Rep. **18**, 145 (1993).
4. S. L. Skala, J. S. Hubacek, and J. R. Tucker, Phys. Rev. B **48**, 9138 (1993).
5. J. Cerdá, F. J. Palomares, and F. Soria, Phys. Rev. Lett. **75**, 665 (1995).
6. J. E. Northrup and S. Froyen, Phys. Rev. B **50**, 2015 (1994).
7. J. E. Northrup and S. Froyen, Mater. Sci. Eng. B **2**, 81 (1995).
8. W. G. Schmidt and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **54**, 16742 (1996).
9. N. Moll, A. Kley, E. Pehlke, and M. Scheffler, Phys. Rev. B **54**, 8844 (1996).
10. M. Murayama, K. Shiraishi, and T. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, 4109 (1998).
11. W. G. Schmidt, S. Mirbt, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B **62**, 8087 (2000).
12. S. H. Lee, W. Moritz, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **85**, 38390 (2000).

13. P. Kruse, J. G. McLean, and A. C. Kummel, *J. Chem. Phys.* **113**, 2060 (2000).
14. W. C. Schmidt, *Appl. Phys. A* **75**, 89 (2002).
15. P. Kratzer, E. Penev, and M. Scheffler, *Appl. Phys. A* **75**, 79 (2002).
16. K. Seino, W. G. Schmidt, F. Bechstedt, and J. Bernholc, *Surf. Sci.* **507–510**, 406 (2002).
17. D. Paget, O. Pulci, M. Sauvage et al., *Surf. Rev. Lett.* **9**, 1497 (2002).
18. A. Ohtake, P. Kocan, K. Seino, W. Schmidt, and N. Koguchi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 266101 (2004).
19. K. Seino, W. Schmidt, and A. Ohtake, *Phys. Rev. B* **73**, 35317 (2006).
20. А. А. Веденеев, К. Н. Ельцов, *Письма в ЖЭТФ* **82**, 46 (2005).
21. S. M. Lee, S. H. Lee, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **69**, 125317 (2004).
22. D. J. Rodway and M. B. Allenson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19**, 1353 (1986).
23. W. E. Spicer, P. W. Chye, P. E. Gregory, T. Sukegawa, and I. A. Babalola, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 233 (1976).
24. C. Y. Su, W. E. Spicer, and I. Lindau, *J. Appl. Phys.* **54**, 1413 (1983).
25. B. Kierren and D. Paget, *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 2074 (1997).
26. О. Е. Терещенко, В. Л. Альперович, А. С. Терехов, *Письма в ЖЭТФ* **79**, 163 (2004).
27. О. Е. Терещенко, V. L. Alperovich, A. G. Zhuravlev, A. S. Terekhov, and D. Paget, *Phys. Rev. B* **71**, 155315 (2005).
28. C. Hogan, D. Paget, Y. Garreau, M. Sauvage, G. Onida, L. Reining, P. Chiaradia, and V. Corradini, *Phys. Rev. B* **68**, 205313 (2003).
29. R. Schailey and A. K. Ray, *J. Chem. Phys.* **111**, 8628 (1999).
30. Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al., Gaussian Inc., Wallingford CT (2004).
31. K. M. Song and A. K. Ray, *Phys. Rev. B* **50**, 14255 (1994).
32. K. M. Song, D. C. Khan, and A. K. Ray, *Phys. Rev. B* **49**, 1818 (1994).
33. J. Hebenstreit, M. Heinemann, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1031 (1991).
34. J. Hebenstreit and M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**, 10134 (1992).
35. С. В. Еремеев, С. Е. Кулькова, *Сборник материалов международной школы-конференции «Физика и химия наноматериалов»*, Россия, Томск, 13–16 декабря 2005, с. 589.
36. K. Shiraishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 3455 (1990).
37. G. Kresse and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
38. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
39. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3685 (1996).
40. D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
41. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993).
42. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
43. D. K. Bowen and B. K. Tanner, *J. Appl. Cryst.* **28**, 753 (1995).
44. G. P. Srivastava and S. J. Jenkins, *Surf. Rev. Lett.* **5**, 219 (1998).
45. R. H. Miwa and G. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **62**, 15778 (2000).
46. H. Tsuda and T. Muzutani, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1570 (1992).
47. W. Chen, M. Dumas, D. Mao, and A. Kahn, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1886 (1992).
48. О. Е. Терещенко, Дисс. . . канд. физ.-матем. наук, ИФП СО РАН, Новосибирск (1999).
49. J. Kim, M. C. Gallagher, and R. F. Willis, *Appl. Surf. Sci.* **67**, 286 (1993).
50. D. Rodway, *Surf. Sci.* **147**, 103 (1984).