

На правах рукописи



Бакулин Александр Викторович

**Адсорбция галогенов на поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$
и интерфейсные свойства границ раздела $A^{III}B^V$ / сплав Гейслера**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, в лаборатории физики нелинейных сред, и в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», в лаборатории теоретической и математической физики.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор **Кулькова Светлана Евгеньевна**

Официальные оппоненты:

Уздин Валерий Моисеевич, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра статистической физики, профессор

Жачук Руслан Анатольевич, кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, лаборатория молекулярно-лучевой эпитаксии элементарных полупроводников и соединений A^3B^5 , старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Защита состоится 29 октября 2015 г. в 16⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 212.267.07, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке и на официальном сайте федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» www.tsu.ru.

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте ТГУ:
<http://www.ams.tsu.ru/TSU/QualificationDep/co-searchers.nsf/newpublicationn/BakulinAV29102015.html>

Автореферат разослан “___” августа 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киреева Ирина Васильевна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Разработка новых материалов невозможна без детального понимания природы физико-химических свойств низко-размерных и гибридных структур на атомном уровне. Многие важные явления и процессы, такие как сорбция-десорбция газов, катализ, коррозия и др., протекающие на поверхности материалов, критически влияют на их свойства и имеют определяющее значение для разработки, создания и производства перспективных материалов. Поэтому исследование атомной и электронной структуры, а также физико-химических и механических свойств поверхности, тонких пленок и других низко-размерных структур является одним из приоритетных направлений современной физики конденсированного состояния. Особый интерес представляют соединения $A^{III}B^V$ и гибридные структуры на их основе, так как эти материалы нашли широкое практическое применение в микроэлектронике, спинтронике, оптоэлектронике и других областях современной индустрии. Поверхности соединений $A^{III}B^V$ обнаруживают большое разнообразие электронных свойств в зависимости от их ориентации, структуры и состава, а также дефектов и адсорбированных атомов. Изучение поверхностных и интерфейсных свойств соединений $A^{III}B^V$ представляется важным с фундаментальной точки зрения, поскольку позволяет достичь более глубокого понимания факторов, влияющих на формирование поверхностных структур, а также механизмов химической связи с адсорбатами, на границах раздела со сплавами, оксидами и другими материалами. Систематические исследования атомной и электронной структуры низко-размерных структур на основе соединений $A^{III}B^V$ необходимы для создания моделей, позволяющих адекватно описывать поведение известных материалов, а также прогнозировать свойства новых материалов. Одна из проблем, связанная с изучением полярной поверхности $A^{III}B^V(001)$, обусловлена разнообразием формирующихся структур на поверхности этих соединений [1]. Определение стабильных поверхностных структур в зависимости от химического состава поверхностей соединений $A^{III}B^V$ остается актуальной задачей, поскольку в настоящее время имеются противоречивые экспериментальные и теоретические данные как о стабильных поверхностных структурах, так и интервалах их существования. Кроме того, остается дискуссионным вопрос о стабильных реконструкциях в катион-обогащенном пределе. В этой связи необходимо сравнительное изучение разнообразных структурных реконструкций, в том числе предложенных в последние годы, на поверхности (001) в ряду соединений $A^{III}B^V$, а также современное описание их электронных свойств.

В рамках развития технологий наноиндустрии необходимо не только атомно-слоевое выращивание гетеро- и гибридных структур, но и атомно-слоевое травление, которое заключается в последовательном удалении отдельных атомов или слоев кристалла. Для соединений $A^{III}B^V$ такое «цифровое» травление может быть реализовано путем подбора адсорбатов, селективно взаимодействующих с элементами III и V группы. Такие адсорбаты могут использоваться для управления реконструкционными переходами на поверхности. Известно, что адсорбируясь на $A^{III}B^V(001)$ поверхности, галогены по-разному взаимодействуют с поверхностными атомами [2-5], приводя как к разупорядочению поверхности, так и пассивации в зависимости от ее химического состава, при этом механизмы их взаимодействия остаются до конца не ясными. Теоретическое изучение адсорбции галогенов на полупроводниковых поверхностях проводилось в единичных работах [6-8]. Таким образом, изучение механизмов адсорбции галогенов на поверхности (001) соединений $A^{III}B^V$ в зависимости от состава поверхностных слоев, а также их влияния на ослабление связей в поверхностных слоях подложки явля-

ется актуальной задачей. Поскольку одним из приложений соединений $A^{III}B^V$ является их использование в спинтронике, то для разработки гибридных структур на их основе с полуметаллическими сплавами Гейслера необходимо изучение интерфейсных свойств таких структур и установление структурных и электронных факторов, ответственных за повышение спиновой поляризации на границах раздела.

Цель работы состоит в теоретическом систематическом исследовании влияния особенностей атомной и электронной структуры поверхности соединений $A^{III}B^V$ на природу химической связи с галогенами и на границе раздела $A^{III}B^V$ / сплав Гейслера в зависимости от состава и структуры поверхностных слоев. Для достижения поставленной цели необходимо было решить актуальные задачи физики конденсированного состояния, которые могут быть сформулированы следующим образом:

1. Изучить атомную и электронную структуру различных реконструкций полярной поверхности (001) соединений GaAs, InAs, GaP, InP и уточнить их фазовые диаграммы в катион-обогащенном пределе.
2. Установить тенденции в энергии связи галогенов (F, Cl, Br и I) на катион-обогащенной полярной поверхности $A^{III}B^V(001)$ с реконструкциями (4×2) и (2×4) , а также выявить особенности электронной структуры, ответственные за селективное взаимодействие галогенов с данной поверхностью.
3. Изучить влияние адсорбции галогенов на атомную и электронную структуру катион- и анион-обогащенной поверхности, а также на химическую связь поверхностных атомов, в том числе при увеличении концентрации галогенов.
4. Изучить влияние атомной структуры и элементного состава контактирующих слоев границ раздела сплав Гейслера / $A^{III}B^V$ на формирование полуметаллического поведения и адгезию, а также определить электронные факторы, способствующие повышению спиновой поляризации.

Объекты и методы исследований. В качестве объектов исследования были выбраны соединения $A^{III}B^V$ (GaAs, InAs, GaP и InP). Такой выбор позволяет изучить изменения атомной и электронной структуры поверхности и ее взаимодействия с галогенами как при замене катиона или аниона, так и при замене обоих компонентов на изоэлектронные элементы. Поскольку по данным материалам накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал по изучению поверхностных реконструкций, то это позволяет провести детальное сопоставление результатов с имеющимися в литературе данными. Для расчета атомной, электронной структуры и полной энергии объемных соединений, а также низко-размерных структур использовался метод проекционных присоединенных волн в плоско-волновом базисе.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые проведено сравнительное исследование влияния галогенов на поверхностную электронную структуру и физико-химические свойства тонких пленок соединений $A^{III}B^V$. Установлены особенности взаимодействия галогенов на полярной поверхности $A^{III}B^V(001)$ в зависимости от ее реконструкции и состава поверхностных слоев. Показано, что на поверхности с реконструкцией $\zeta(4 \times 2)$ все галогены (F, Cl, Br, I) предпочитают взаимодействовать с поверхностными димерными атомами катионов. При субмонослойных концентрациях галогенов лишь внедрение фтора в позицию между поверхностными димерами на InAs(001) ведет к разрыву димерных связей. Впервые изучено влияние концентрации галогенов на реконструкционные превращения на катион-обогащенной поверхности $A^{III}B^V(001)$ с реконструкцией $\zeta(4 \times 2)$. Впервые изучена адсорбция галогенов на поверхности InAs с реконструкцией $\beta 3'(4 \times 2)$, а также на поверхности ряда соединений $A^{III}B^V$ с (2×4) реконструкцией смешанного димера и $\beta 2(2 \times 4)$ реконструкцией, что позволило установить закономерности в адсорбции га-

логенов на поверхности (001) в зависимости от ее реконструкции и окончания. Достигнуто понимание основных электронных факторов, влияющих на характеристики адсорбции галогенов на полярной поверхности (001). Установлен механизм влияния галогенов на ослабление связей в поверхностных слоях. Сравнительное изучение основных структурных реконструкций на поверхности $A^{III}B^V(001)$ позволило уточнить фазовые диаграммы в катион-обогащенном пределе, а также предложить модель обогащенной галлием поверхности со структурой (4×4) в случае GaAs(001). Изучение границы раздела между соединениями $A^{III}B^V$ и полуметаллическими сплавами Гейслера (NiMnSb, Co_2CrZ , Co_2MnZ , где $Z = Ga, Si, Al$) позволило выявить контакты с максимальной спиновой поляризацией и адгезией. Установлены структурные и электронные факторы, влияющие на спиновую поляризацию на данных границах раздела.

Научная и практическая значимость определяется тем, что достигнуто понимание механизма связи галоген – поверхность $A^{III}B^V(001)$ и изменений структурных и электронных характеристик поверхности в зависимости от позиции адсорбции, структуры и состава поверхностных слоев, концентрации галогенов и их электронной структуры, что позволяет целенаправленно влиять на структуру поверхности. Результаты исследований дают представления о селективности химической связи на поверхности, что может быть использовано в современных технологиях травления. Результаты расчетов различных поверхностных реконструкций могут быть использованы в дальнейшем при изучении физико-химических свойств систем с адсорбатами различной природы или для моделирования свойств гибридных систем. Рассчитанные поверхностные электронные структуры могут быть также использованы для интерпретации результатов экспериментальных исследований. Результаты расчетов границ раздела $A^{III}B^V$ / сплав Гейслера позволяют продвинуться в понимании физики интерфейсных явлений и механизмов связи пленка – подложка, что важно для их практического применения и разработки новых материалов. Практическая ценность данной работы также заключается в накопленном опыте расчетов атомной и электронной структуры низкоразмерных систем, их поверхностных энергий и физико-химических свойств.

Достоверность научных выводов и результатов обусловлена корректностью постановки решаемых задач, их физической обоснованностью, выбором современных и хорошо апробированных методов квантовой теории твердого тела для расчета атомной и электронной структуры материалов, а также качественным и количественным согласием полученных результатов с известными экспериментальными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Реконструкция (4×4) Ga-обогащенной поверхности GaAs(001) описывается моделью, предложенной на основе комбинации реконструкций (2×4) со смешанным димером и с верхним димером галлия.
2. Результаты систематических исследований адсорбции галогенов и адсорбат-индуцированного ослабления связей в поверхностных слоях соединений $A^{III}B^V(001)$ с реконструкцией $\zeta(4 \times 2)$:
 - на катион-обогащенной полярной поверхности (001) адсорбция галогенов наиболее предпочтительна над катионными атомами поверхностного димера, связь с которыми носит ионный характер;
 - адсорбция фтора на поверхности $\zeta\text{-InAs}(001)\text{-(}4 \times 2\text{)}$ в позиции между смежными димерами приводит к разрыву поверхностного димера индия;
 - перераспределение заряда между поверхностными атомами катиона и аниона вследствие адсорбции галогенов над поверхностными атомами катионов способствует ослаблению связей в поверхностных слоях;

- связь атомов галогенов (F, Cl, Br), адсорбированных на поверхность $A^{III}B^V(001)$, является более сильной, чем связь с подложкой пар катион-галоген, образующихся в результате адсорбции.
- 3. Взаимодействие галогенов с поверхностью (001) соединений GaAs и InAs приводит к опустошению состояний валентной зоны, которые с увеличением концентрации галогенов отщепляются и смещаются в сторону зоны проводимости, а при концентрации в 0.75 ML насыщение катионных позиций приводит к разрыву димерных связей и структурному превращению (4×1).
- 4. На поверхности $A^{III}B^V(001)$ независимо от типа реконструкции ($\beta 3'(4 \times 2)$, (2×4) со смешанным димером или $\beta 2(2 \times 4)$) галогены имеют наибольшие энергии связи при адсорбции над катионами, что обусловлено переносом заряда от поверхностных атомов подложки к адсорбату.
- 5. Структурные и электронные факторы, влияющие на спиновую поляризацию на границах раздела между сплавами Гейслера ($NiMnSb$, Co_2CrZ и Co_2MnZ , где $Z = Ga, Si, Al$) и соединениями $A^{III}B^V$.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 24 Всероссийских и Международных научных конференциях, таких как V и VI Всероссийская конференция молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Россия, Томск, 2009, 2010), Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (Россия, Томск, 2009), VI Международная научная школа-конференция «Фундаментальное и прикладное материаловедение» (Россия, Барнаул, 2009), II Международная школа-конференция молодых ученых «Физика и химия наноматериалов» (Россия, Томск, 2009), IV Всероссийская конференция молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в 3-ем тысячелетии» (Россия, Томск, 2009), I Всероссийская научно-техническая школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Россия, Москва, 2009), II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях – ММПЧН-2009» (Россия, МИФИ, Москва, 2009), XLVIII и XLIX Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Россия, Новосибирск, 2010, 2011), Международная Ψ_k -конференция (Германия, Берлин, 2010), Международная научно-практическая конференция «Развитие научно-технического сотрудничества российских научных и научно-образовательных центров с учеными-соотечественниками, работающими за рубежом» (Россия, Томск, 2010), «YUCOMAT-2010» (Montenegro, Herzig Novi, 2010), 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures ACSIN (Russia, St. Petersburg, 2011), International conference Functional Materials and Nanotechnologies FM&NT (Latvia, Riga, 2011, 2012, 2014), International conference on the Formation of Semiconductor Interfaces «From semiconductors to nanoscience and application with biology» (Czech, Prague, 2011), VII International Seminar on Semiconductor Surface Passivation, SSP'2011 (Poland, Krakow, 2011), Всероссийская научная конференция с международным участием «Байкальский материаловедческий форум» (Россия, Улан-Удэ и оз. Байкал (с. Максимиха), 2012), XIX Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии, СТТ-2013» (Россия, Томск, 2013), Международная конференция «Иерархически организованные системы живой и неживой природы» (Россия, Томск, 2013), International Conference Nanomaterials: Applications and

Properties (Крым, Алушта, 2013), XI конференция по физике полупроводников (Россия, Санкт-Петербург, 2013).

Диссертационная работа частично поддерживалась Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты № 09-02-01045а, № 13-02-98017р_Сибирь_а). Ряд исследований выполнен в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 99 «Физико-химические принципы формирования совершенных гетерограниц полупроводники A^3B^5 – диэлектрик для создания оптоэлектронных приборов».

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 21 печатной работе, 13 из них в российских и зарубежных журналах из перечня ВАК, 8 – в материалах конференций.

Личный вклад автора. Результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии. Его вклад в результаты, представленные в диссертационной работе, является определяющим. В совместных работах автором диссертации выполнена основная часть теоретических исследований. Расчеты атомной и электронной структуры границ раздела $NiMnSb/A^{III}B^V$, представленные во втором параграфе пятой главы, проводились совместно с Еремеевым С.В. Постановка цели и задач исследования, интерпретация полученных результатов проводилась автором совместно с научным руководителем.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 230 библиографических ссылок и трех приложений. Каждая глава включает краткий обзор литературы по проблеме, рассматриваемой в главе, и раздел, в котором кратко обсуждаются основные результаты. Общий объем диссертации составляет 197 страниц, включая 107 рисунков и 43 таблицы.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, перечислены полученные новые результаты, раскрыта их научная и практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, сведения о публикациях и апробации работы на конференциях, дана краткая аннотация работы.

В первой главе рассматриваются вопросы, связанные с методами расчета электронной структуры твердых тел, при этом основное внимание уделяется описанию методов, которые непосредственно используются в данной работе. Кратко излагается формализм теории функционала электронной плотности. Дается описание метода псевдопотенциала в плоско-волновом подходе и метода проекционных присоединенных волн, приводятся конкретные расчетные формулы, обсуждаются используемые приближения и параметры расчета. Обсуждаются результаты расчетов структурных и электронных характеристик девяти объемных соединений $A^{III}B^V$, полученные в рамках разных подходов, в том числе с использованием гибридных функционалов.

Во второй главе основное внимание уделяется результатам расчетов атомной и электронной структуры стабильных реконструкций полярной (001) поверхности GaAs, InAs, GaP и InP, а также расчетам их фазовых диаграмм. В разделе 2.1 проводится краткий обзор основных работ, в которых изучались поверхностные структуры соединений $A^{III}B^V$ и предпринимались попытки их классификации. Отмечается, что имеются противоречивые результаты как по интервалам существования фаз, так и по энергетическим разностям между отдельными структурами. Кроме того, остается дискуссионным вопрос о стабильных реконструкциях в катион-обогащенном пределе.

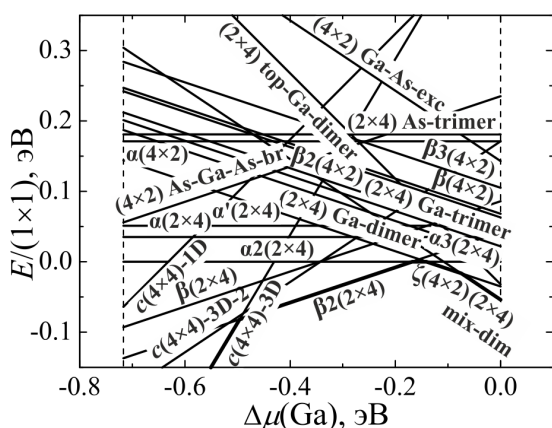


Рис. 1. Зависимость энергий образования изученных реконструкций на поверхности GaAs(001) от химического потенциала галлия.

Полученная на основе расчетов реконструкций с геометрией (2×4) , (4×2) и (4×4) . Проводится анализ структурных и электронных характеристик реконструкций с наименьшей поверхностной энергией ($\zeta(4 \times 2)$, $\beta_2(2 \times 4)$, $\alpha_2(2 \times 4)$, (2×4) со смешанным димером, $c(4 \times 4)$ -3D), а также сопоставление с результатами ранних расчетов. Подтверждена стабильность $\zeta(4 \times 2)$ реконструкции в Ga-обогащенной области, хотя на несколько меньшем интервале энергий, чем в [9]. Особенностью данной реконструкции является то, что атомы мышьяка находятся на $1.02 \text{ \AA}$ выше, чем димеризованные атомы галлия. Показано, что структура (2×4) со смешанным димером имеет наименьшую поверхностную энергию в Ga-обогащенном пределе. В разделе 2.4. обсуждаются рассчитанные диаграммы стабильности поверхностных структур полупроводников InAs, GaP и InP, при этом детально анализируются изменения, связанные с заменой катиона и/или аниона. Проводится систематический сравнительный анализ структурных и электронных характеристик основных поверхностных структур в ряду изученных соединений. Отмечается, что влияние химического состава катионов отражается в меньшей степени на электронных характеристиках поверхности, чем анионов. Для ряда поверхностных реконструкций при замене мышьяка на фосфор наблюдается изменение порядка следования занятых состояний (рис. 2). Показано, что реконструкция $\beta_3'(4 \times 2)$, предложенная для описания In-обогащенной поверхности InAs(001) [10], имеет большую на $20 \text{ мэВ}/(1 \times 1)$ поверхностную энергию, чем $\zeta(4 \times 2)$ реконструкция. Установлено, что

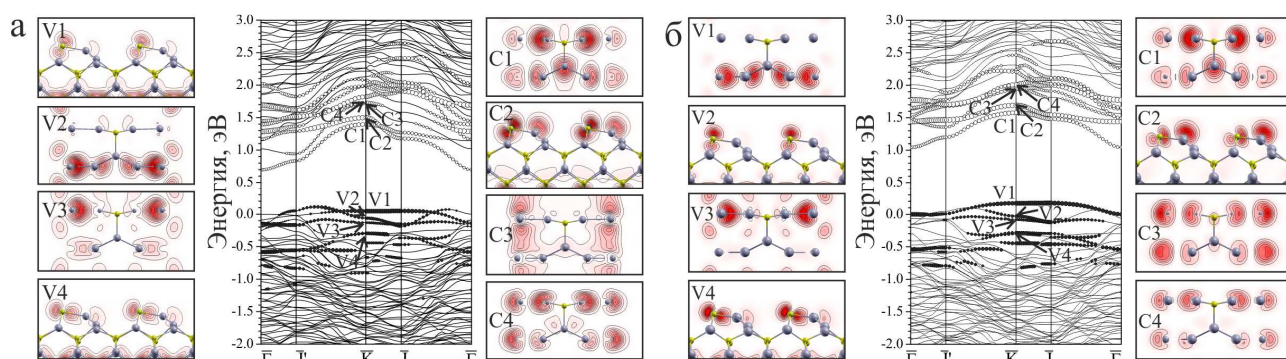


Рис. 2. Электронные энергетические спектры InAs(001) (а) и InP(001) (б) с реконструкцией (2×4) со смешанным димером и орбитальный состав занятых (V) и незанятых (C) поверхностных состояний, показанных заполненными и пустыми шариками.

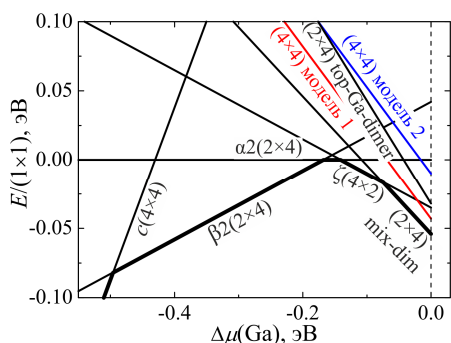


Рис. 3. Зависимость поверхностной энергии ряда реконструкций GaAs(001) от химического потенциала галлия.

для GaP(001) в катион-обогащенном пределе в отличие от работы [11] стабильной является структура (2×4) со смешанным димером, поверхностная энергия которой ниже на 10 мэВ/(1×1), чем для структуры с верхним Ga димером. В разделе 2.5 обсуждается новая модель поверхностной структуры GaAs(001) с симметрией (4×4) с чередованием верхнего димера галлия и смешанного димера. Расчет энергий формирования двух структур, отличающихся сдвигом поверхностных димеров, показал, что реконструкция с расположенными вблизи димерами Ga-As и Ga-Ga (модель 1, рис. 3) имеет меньшую на 33 мэВ/(1×1) поверхностную энергию, чем реконструкция с димерами, разнесенными на максимальное расстояние (модель 2). Энергия первой реконструкции на 8 мэВ/(1×1) ниже, чем ζ(4×2), и на 11 мэВ/(1×1) выше, чем энергия реконструкции (2×4) со смешанным димером. Незначительная разница в поверхностных энергиях позволяет предположить, что обе структуры (2×4) и (4×4) могут сосуществовать на поверхности при нормальных условиях. Кроме того, предложенная (4×4) реконструкция является более Ga-обогащенной и позволяет объяснить поверхностную структуру, наблюдаемую в эксперименте [A8].

В третьей главе представлены результаты расчетов адсорбции галогенов (F, Cl, Br, I) на катион-обогащенной поверхности A^{III}B^V(001) с реконструкцией ζ(4×2). В разделе 3.1 проводится краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований адсорбции галогенов на поверхности A^{III}B^V. Отмечается, что имеются единичные теоретические работы, в которых изучалось взаимодействие галогенов с поверхностями полупроводников. Экспериментальные работы указывают на различие в поведении галогенов на катион- и анион-стабилизированных поверхностях. В разделе 3.2 обсуждается взаимодействие галогенов с поверхностью ζ-GaAs(001)-(4×2). Энергии связи галогенов для позиций, показанных на рис. 4, приведены в таблице 1. Видно, что наибольшие энергии связи получены в M₁-позиции над димеризованным атомом галлия, при этом значения энергий связи над недимеризованными атомами галлия (M₂ и M₃ позиции) ниже на 0.02-0.30 эВ. Адсорбция галогенов в вакансионном ряду (S₄ и S₅) менее предпочтительна. Энергии связи уменьшаются в ряду галогенов с понижением их электроотрицательности. Адсорбция галогенов приводит к существенным смещениям поверхностных атомов катионов в сторону вакуума. В M₁-позиции димеризованный атом Ga смещается на 1.33-1.39 Å, при этом данный атом находится

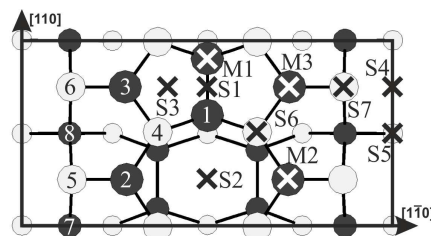


Рис. 4. Атомная структура ζ(4×2) реконструкции. Черными шариками показаны атомы Ga, серыми – As.

Таблица 1. Энергии связи (в эВ) галогенов на поверхности ζ-GaAs(001)-(4×2)

Позиции йода	M ₁	M ₂	M ₃	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆	S ₇
F-GaAs	4.74	4.71	4.52	4.51	4.08	3.39	3.58	3.76	3.51	4.07
Cl-GaAs	2.86	2.82	2.56	2.62	2.03	1.70	1.82	1.52	1.87	2.38
Br-GaAs	2.51	2.49	2.29	2.34	1.47	1.50	1.62	1.40	1.62	2.09
I-GaAs	1.86	1.78	1.59	1.68	0.89	0.95	1.13	0.89	1.07	1.54

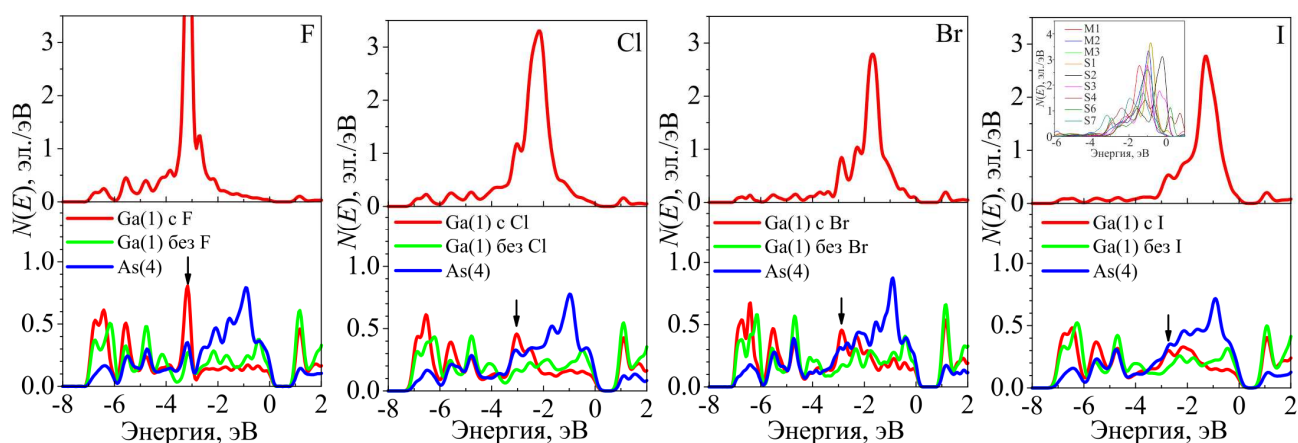


Рис. 5. Локальные ПЭС атомов галогенов и ближайших к ним атомов поверхности при адсорбции в M_1 -позиции. На вставке к последнему рисунку приведены локальные ПЭС йода в зависимости от его положения на поверхности. Стрелками показаны индуцированные взаимодействием с адсорбатами пики ПЭС поверхностных атомов подложки.

выше на 0.45-0.55 Å, чем поверхностные атомы мышьяка. Смещение недимеризованных атомов галлия в M_2 и M_3 позициях составляет 0.61-0.77 Å. При адсорбции галогенов над атомами мышьяка на краю вакансионного ряда (S_7) наблюдается их смещение на 0.42-0.46 Å в сторону объема.

Адсорбция галогенов над атомами галлия приводит к частичному опустошению вершины валентной зоны около точки Γ двумерной зоны Бриллюэна. Как видно из рис. 5 сильная гибридизация орбиталей галогенов с орбиталями галлия приводит к появлению индуцированных взаимодействием резких пиков на плотностях электронных состояний (ПЭС) поверхностных атомов, показанных стрелками, при этом данные пики выражены слабее с уменьшением электроотрицательности галогенов. Отметим, что положение валентной зоны галогенов зависит от их позиции адсорбции, что указывает на локальный характер взаимодействия на поверхности. Разность зарядовой плотности в поверхностных слоях, приведенная на рис. 6, указывает на аккумуляцию заряда ($\Delta\rho < 0$) на связях между атомом галогена и галлием, тогда как уход заряда ($\Delta\rho > 0$) наблюдается

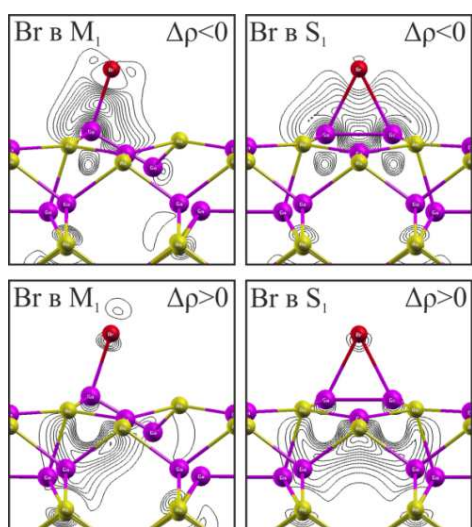


Рис. 6. Разность зарядовой плотности ($\Delta\rho$) для фтора в M_1 , S_1 позициях на поверхности ζ -GaAs(001)-(4×2).

с связями поверхностных атомов мышьяка с ближайшими атомами галлия. Оценка зарядового переноса по методу Бадера показала, что 0.39-0.66e уходит от подложки к галогенам, при этом перенос возрастает с увеличением электроотрицательности галогена. Этот заряд можно получить вследствие разрыва димерных связей или перераспределения зарядовой плотности между поверхностными атомами, поскольку состояния галлия, формирующие дно зоны проводимости, являются незанятыми. В целом механизм сильной ионной связи характерен для наиболее предпочтительных позиций адсорбции галогенов на поверхности $\zeta(4\times 2)$.

В разделе 3.3 рассматриваются особенности адсорбции галогенов на поверхности InAs(001) с той же $\zeta(4\times 2)$ реконструкцией. Установлено, что Cl, Br, I предпочитают адсорбироваться в M_1 -позиции над димеризованным атомом In, при этом энергии связи

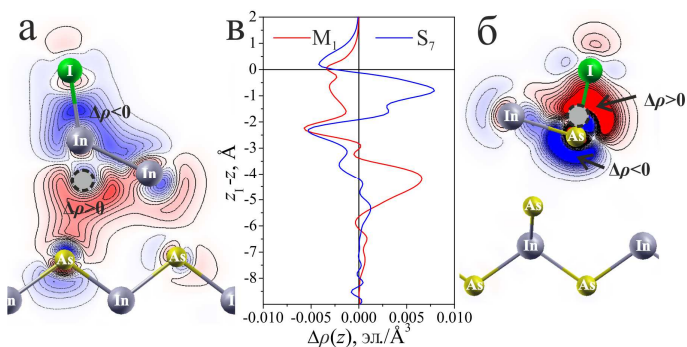


Рис. 7. Распределения разности зарядовой плотности при адсорбции йода в M_1 (а) и S_7 (б) позициях, а также результат интегрирования $\Delta\rho$ в плоскости (XY) (в). Серые круги на (а, в) показывают начальное положение атомов In и As на чистой InAs(001) поверхности. Синим и красным цветом на (а, в) показаны области аккумуляции и ухода заряда.

соответствующих галогенов на 0.12-0.25 эВ выше, чем на поверхности GaAs(001). В то же время адсорбция фтора найдена более предпочтительной в S_2 -позиции между смежными димерами индия, что приводит к разрыву связей в этих димерах. В этом случае энергия связи лишь на 0.14 эВ выше, чем в M_1 -позиции. Тенденции изменения межатомных расстояний при адсорбции галогенов аналогичны для всех рассмотренных соединений. Из рис. 7а видно, что аккумуляция заряда ($\Delta\rho(r)<0$) наблюдается между димеризованным атомом In и атомом галогена при адсорбции в M_1 -позиции (такое заключение остается справедливым для M_2 , M_3 и S_1 позиций), то-

гда как $\Delta\rho$ изменяет свой знак в области ниже димеризованного атома In. Противоположная тенденция имеет место, когда галоген адсорбируется над атомом мышьяка на краю вакансионного ряда в S_7 -позиции. Из рис. 7б видно, что заряда уходит из области связи I-As, а его аккумуляция происходит в области так называемых «задних» связей. Результаты интегрирования $\Delta\rho$ в плоскости (001) (рис. 7в) подтверждают данный вывод. Оценка зарядового переноса по методу Бадера показала, что заряд, равный $0.69e$, приходит к фтору в M_1 -позиции, и меньший заряд переносится к Cl, Br и I ($0.53e$, $0.48e$ и $0.42e$, соответственно). Зарядовый перенос изменяется в интервале 0.64 - $0.75e$ в случае адсорбции фтора на поверхности ζ -InAs(001)- (4×2) в зависимости от его позиции. На рис. 8 представлена эволюция поверхностных состояний при адсорбции галогенов в M_1 и S_2 позициях. Видно, что при адсорбции фтора в M_1 -позиции имеет место частичное опустошение поверхностных состояний вблизи точки K (рис. 8а), тогда как на GaAs(001) такое поведение наблюдается в точке Γ и имеет место при адсорбции в S_2 -позиции на этой же поверхности (рис. 8в). Электронный спектр силь-

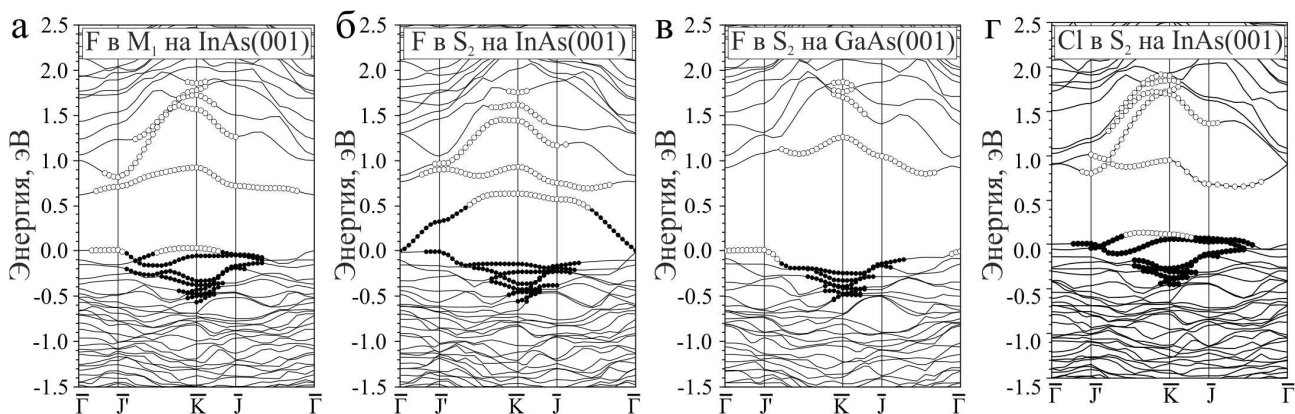


Рис. 8. Эволюция электронных энергетических спектров вблизи фундаментальной щели при адсорбции F на поверхности ζ -InAs(001)- (4×2) в M_1 -позиции (а) и S_2 -позиции (б), в S_2 -позиции на поверхности ζ -GaAs(001)- (4×2) (в), а также Cl в S_2 -позиции на InAs(001) (г). Заполненные и пустые шарики показывают занятые и незанятые поверхностные состояния.

но изменяется при адсорбции фтора в S_2 -позиции на поверхности InAs(001) (рис. 8б). Видно, что верхнее поверхностное состояние сдвинуто к центру запрещенной щели. Однако данный эффект менее выражен в случае других галогенов (рис. 8г). В заключение данного раздела обсуждаются результаты адсорбции галогенов на поверхности GaP(001) и InP(001) с $\zeta(4 \times 2)$ реконструкцией. Расчеты также показали предпочтительность адсорбции галогенов в M_1 -позиции. В целом обнаружены общие тенденции в изменении структурных и электронных характеристик на поверхности (001) всех рассмотренных полупроводников с данной реконструкцией.

В разделе 3.4 обсуждается влияние адсорбции галогенов на энергию связи поверхностных атомов с подложкой на примере GaAs и InAs. Анализ изменения межатомных длин связей в поверхностных слоях показывает их увеличение, что косвенно подтверждает ослабление связей при адсорбции галогенов. Для оценки уменьшения энергии связи между поверхностными атомами вследствие адсорбции с поверхности удалялись пары катион-галоген или анион-галоген, образовавшиеся при адсорбции. При этом в M_1 , M_2 , M_3 позициях удалялись «галогениды» галлия (индия), а в S_6 и S_7 позициях – «галогениды» мышьяка. Аналогично с чистых поверхностей также удалялись атомы катиона или аниона. Результаты расчетов изменения энергий связи между поверхностными атомами вследствие адсорбции галогенов приведены в таблице 2. Видно, что в случае адсорбции фтора в M_1 , M_2 , M_3 позициях над Ga атомами на поверхности GaAs(001) фтор сильнее связан с полупроводниковой подложкой, чем пара Ga-F. В то же время энергия связи пары As-F с подложкой больше, чем атома фтора в S_6 и S_7 позициях. С увеличением размера галогена число позиций, где выполняется условие более слабой связи «галогенида» с подложкой, чем галогена уменьшается. Рассчитанные значения изменения энергии связи (ΔE_b) атомов катиона и аниона с подложкой вследствие адсорбции галогенов, усредненные по трем связям с ближайшими атомами, приведены также в таблице 2. Видно, что значения ΔE_b лишь незначительно уменьшаются в ряду галогенов (F-Cl-Br-I) на поверхности GaAs(001). Кроме того, значения ΔE_b меньше при адсорбции галогенов над атомами мышьяка в S_6 и S_7 позициях, чем при адсорбции над атомами галлия. Ослабление связей менее выражено для поверхности InAs(001), что может быть обусловлено меньшей на 0.17-0.51 эВ энергией связи в моногалогенидах индия по сравнению с моногалогенидами галлия. В целом ослабление так называемых «задних» связей может быть объяснено индуцированным галогеном зарядовым перераспределением между поверхностными атомами катиона и аниона.

Таблица 2. Энергии связи (E_b) галогенов и соответствующих пар с поверхностью ζ -GaAs(001)-(4×2), а также изменение энергии связи (ΔE_b) поверхностных атомов вследствие адсорбции галогенов

ζ -GaAs(001)-(4×2)		E_b , эВ					ΔE_b , эВ				
		M_1	M_2	M_3	S_6	S_7	M_1	M_2	M_3	S_6	S_7
F	$E_b(\text{GaF/AsF-GaAs})$	2.22	2.70	3.06	4.14	4.98	0.88	0.91	0.91	0.84	0.60
	$E_b(\text{F-GaAs})$	4.74	4.71	4.52	3.51	4.07					
Cl	$E_b(\text{GaCl/AsCl-GaAs})$	2.25	2.75	3.15	4.16	4.85	0.87	0.90	0.88	0.83	0.60
	$E_b(\text{Cl-GaAs})$	2.86	2.82	2.56	1.87	2.38					
Br	$E_b(\text{GaBr/AsBr-GaAs})$	2.25	2.75	3.14	4.25	4.82	0.87	0.89	0.88	0.80	0.60
	$E_b(\text{Br-GaAs})$	2.51	2.49	2.29	1.58	2.09					
I	$E_b(\text{GaI/AsI-GaAs})$	2.30	2.82	3.23	4.44	4.87	0.86	0.87	0.88	0.74	0.60
	$E_b(\text{I-GaAs})$	1.86	1.78	1.59	1.07	1.54					

В разделе 3.5 рассматривается влияние концентрации галогенов на структурные и электронные свойства поверхности GaAs(001) и InAs(001) с реконструкцией $\zeta(4\times 2)$. Проводится обсуждение предпочтительных конфигураций галогенов на поверхности при степени покрытия до одного монослоя (ML), а также изменений структурных и электронных характеристик таких структур. Показано, что при степени покрытия, равной 0.75 монослоя, наблюдается разрыв связей в поверхностных и подповерхностных димерах с формированием (4×1) структуры. Расчеты подтвердили возможность образования соединений «галогенидов» высших порядков (GaF_2 , GaCl_2 , GaBr_2) на поверхности GaAs(001) при увеличении концентрации адсорбата. На примере InAs(001) обсуждается эволюция электронных энергетических спектров поверхности в зависимости от степени покрытия галогеном. Отмечается, что с ростом концентрации галогенов на поверхности наблюдается смещение кривых дисперсии в сторону запрещенной щели и их опустошение, а также изменение изгиба зон. Кроме того, происходит усиление влияния галогенов на энергетику связи поверхностных атомов с подложкой. Адсорбция двух атомов хлора над димерными атомами галлия уменьшает энергию связи на 0.07 эВ. Это значение более существенно (0.16 эВ) в случае адсорбции фтора на GaAs(001), и оно равно 0.19 эВ, если фтор адсорбируется на InAs(001). Максимальное влияние на энергетику связи поверхностных атомов галогены оказывают при степени покрытия, равной 0.75 ML, когда адатомы занимают все катионные позиции на поверхности. В разделе 3.6 сформулированы основные результаты, полученные в данной главе.

В четвертой главе рассматриваются особенности адсорбции галогенов на катион-обогащенной поверхности $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}(001)$ с реконструкциями $\beta 3'(4\times 2)$ и (2×4) со смешанным димером, а также на анион-стабилизированной поверхности с $\beta 2(2\times 4)$ реконструкцией. В разделе 4.1 впервые обсуждаются структурные и электронные характеристики поверхности $\beta 3'\text{-InAs}(001)\text{--}(4\times 2)$, которая характеризуется наличием симметричного и несимметричного димеров индия на нижней террасе (рис. 9а). Распределения зарядовой плотности на этих димерах существенно отличаются (рис. 9б,в). В работе впервые рассчитаны энергии связи галогенов на поверхности с данной реконструкцией. Показано, что энергия связи фтора в A_5 -позиции на верхней террасе выше на 0.42 эВ, чем в A_1 -позиции над верхним атомом In несимметричного димера. Энергии связи над атомами индия на разных террасах становятся равными в случае хлора (3.54 эВ), а с уменьшением электроотрицательности галогенов адсорбция более предпочтительна на нижней террасе, при этом в энергии связи в A_1 и A_3 позициях становятся практически одинаковыми. Энергии связи галогенов над атомами мышьяка на $\sim 1.0\text{--}1.5$ эВ ниже, чем над атомами индия. Таким образом, независимо от реконструк-

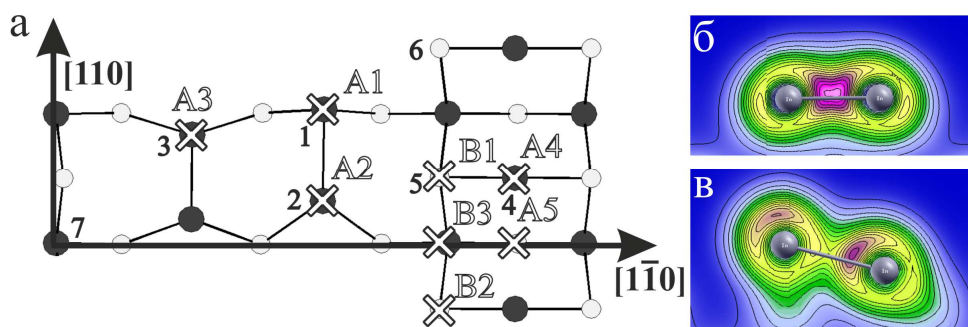


Рис. 9. Атомная структура $\beta 3'\text{-InAs}(001)\text{--}(4\times 2)$ (а) и позиции адсорбции галогенов (показаны крестами), а также распределение зарядовой плотности вблизи симметричного (б) и несимметричного димера (в). Черными шариками показаны атомы индия, серыми – мышьяка.

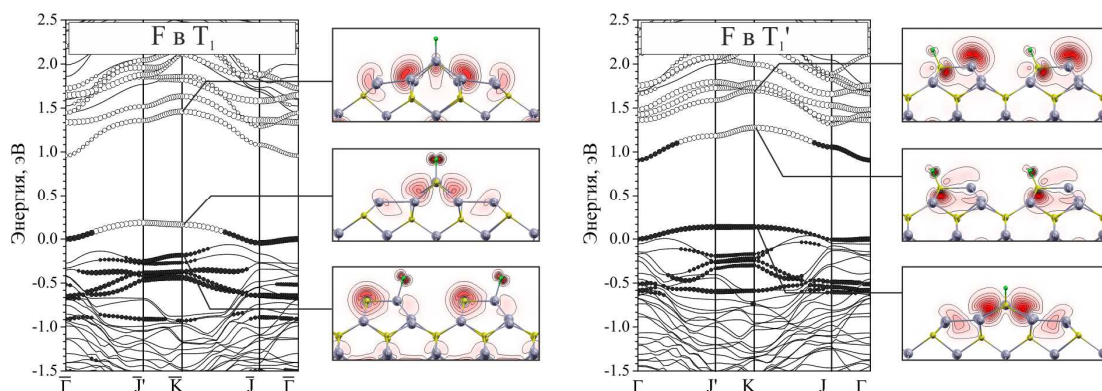


Рис. 10. Орбитальный состав занятых (V) и незанятых (C) поверхностных состояний в точке K двумерной зоны Бриллюэна при адсорбции фтора на InP(001)-(2×4) с реконструкцией смешанного димера.

ции поверхности InAs(001) в In-обогащенном пределе галогены предпочитают образовывать связь с атомами индия.

В разделе 4.2 на примере InP изучается механизм химической связи галогенов на поверхности с реконструкцией (2×4) со смешанным димером. В этом случае наибольшая энергия связи галогенов с подложкой соответствует адсорбции над димеризованным атомом индия вблизи атома фосфора смешанного димера, а наименьшая энергия связи получена над атомом фосфора данного димера. Проводится анализ эволюции электронных энергетических спектров, локализации поверхностных состояний, плотностей электронных состояний, а также распределения разности зарядовой плотности при адсорбции галогенов в различных позициях. Электронный энергетический спектр InP(001)-(2×4) с атомами фтора, адсорбированными над атомами смешанного димера, приведен на рис. 10. Видно, что при адсорбции фтора в T_1 -позиции над атомом индия смешанного димера имеет место частичное опустошение вершины валентной зоны, тогда как адсорбция фтора над атомом фосфора приводит к закреплению уровня Ферми вблизи дна зоны проводимости. Расчет зарядового переноса показал, что значения заряда зависят несущественно от позиции галогена на поверхности и в случае фтора составляет 0.67-0.71e. Заряд, полученный галогенами при их адсорбции над атомом галлия в T_1 -позиции (0.43-0.67e) возрастает в ряду I-Br-Cl-F. Этот эффект более выражен при адсорбции в T_1' -позиции. Увеличение энергии связи адатомов с подложкой коррелирует с увеличением ионности связи, а уменьшение зарядового переноса к галогенам согласуется с концепцией их электроотрицательности.

Особенности химической связи галогенов с анион-стабилизированной поверхностью $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2\times 4\text{)}$ обсуждаются в разделе 4.3. На поверхности с данной реконструкцией атомы галлия находятся во втором слое, при этом только в T_2' -позиции (рис. 11) вблизи края вакансионного ряда у галлия имеется оборванная связь, что позволяет ему взаимодействовать с галогенами. Именно в этой позиции F, Cl и Br имеют наибольшие энергии связи (4.77 эВ, 2.89 эВ и 2.66 эВ, соответственно). В случае йода энергия связи в T_2' -позиции лишь на 0.08 эВ меньше, чем в H_3 -позиции в вакансионном ряду между ди-

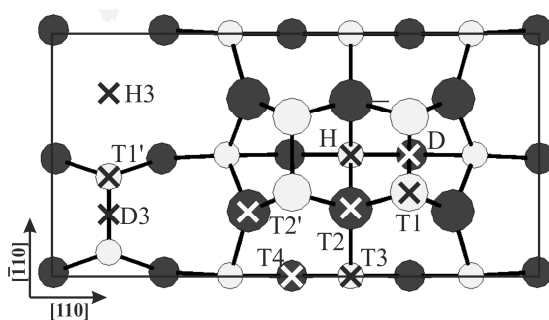


Рис. 11. Позиции адсорбции галогенов (кресты) на поверхности $\beta 2\text{-GaAs}(001)\text{-(}2\times 4\text{)}$. Атомы Ga и As показаны темными и светлыми шариками.

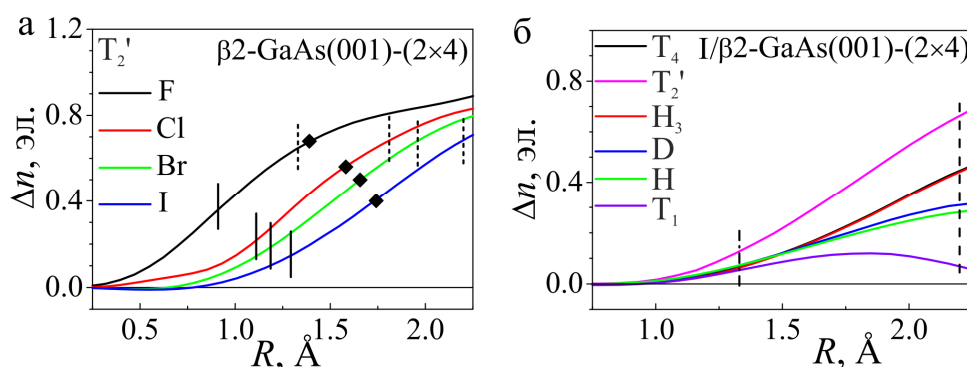


Рис. 12. Зарядовый перенос как функция радиуса сферы, описанной вокруг адатома галогена в T_2' -позиции (а) и в зависимости от позиции адсорбции (б). Сплошными, пунктирными и штрих-пунктирными линиями показаны радиусы сферы, равные половине длины связи адатома галогена с подложкой, ионному и ковалентному радиусу галогена. Значения заряда, рассчитанного по методу Бадера, показаны черными ромбами.

меризованными атомами мышьяка третьего слоя. Таким образом, галогены на мышьяковом окончании поверхности $\text{GaAs}(001)$ также предпочитают взаимодействовать с элементами III группы, как и на катион-стабилизированной поверхности. Из рис. 12 видно, что зарядовый перенос зависит от радиуса сферы и метода интегрирования (в сфере или в бадеровском объеме). Максимальный перенос заряда от поверхности к галогену получен в T_2' -позиции (рис. 12а), тогда как он значительно меньше для других позиций (рис. 12б). Оценка зарядового переноса по методу Бадера в T_2' -позиции демонстрирует его уменьшение в ряду F-Cl-Br-I. Показано, что плотности электронных состояний поверхностных атомов мышьяка изменяются сильнее, чем атомов галлия, за исключением галлия в T_2' -позиции, поскольку взаимодействие галогенов с состояниями галлия не прямое, а через гибридизацию орбиталей мышьяка и галлия. Из таблицы 3 видно, что для всех позиций над атомами мышьяка поверхностного (T_1) и подповерхностного (T_1') димеров энергия связи «галогенида» превосходит энергию связи адатома галогена. При адсорбции фтора в T_2' -позиции пара Ga-F слабее связана с поверхностью, чем адатом фтора. Энергии связи для адатома хлора и пары Ga-Cl практически равны. Разница в энергиях связи «галогенидов» галлия и адатомов галогенов возрастает в ряду Br-I. Формирование связи между галогеном и поверхностным атомом мышьяка или подповерхностным атомом галлия приводит к уменьшению их

Таблица 3. Энергии связи (E_b) галогенов и соответствующих «моногогалогенидов» с поверхностью $\beta 2\text{-GaAs}(001)-(2 \times 4)$, а также изменение энергии связи (ΔE_b) поверхностных атомов вследствие адсорбции галогенов

$\zeta\text{-GaAs}(001)-(4 \times 2)$		E_b , эВ			ΔE_b , эВ		
		T_1	T_1'	T_2'	T_1	T_1'	T_2'
F	$E_b(\text{AsF}/\text{GaF}-\text{GaAs})$	4.27	5.01	2.81	0.87	0.65	0.95
	$E_b(\text{F}-\text{GaAs})$	3.70	4.01	4.77			
Cl	$E_b(\text{AsCl}/\text{GaCl}-\text{GaAs})$	4.30	4.88	2.92	0.86	0.69	0.92
	$E_b(\text{Cl}-\text{GaAs})$	1.93	2.27	2.89			
Br	$E_b(\text{AsBr}/\text{GaBr}-\text{GaAs})$	4.39	—	2.94	0.83	—	0.91
	$E_b(\text{Br}-\text{GaAs})$	1.78	—	2.66			
I	$E_b(\text{AsI}/\text{GaI}-\text{GaAs})$	4.45	—	2.99	0.81	—	0.90
	$E_b(\text{I}-\text{GaAs})$	1.18	—	1.79			

энергии связи с подложкой, при этом ослабление связей выражено сильнее для атомов галлия в T_2' -позиции. Взаимодействие галогенов с атомом галлия на краю вакансионного ряда делает более реактивными орбитали мышьяка за счет зарядового перераспределения в поверхностных слоях, что позволяет атомам галогенов связываться с поверхностными атомами мышья-

яка и может свидетельствовать о разупорядочении поверхности. Проведенные расчеты показали, что энергии связи йода на As-стабилизированной поверхности GaAs(001) значительно меньше, чем для других галогенов. Это позволяет предположить, что при его адсорбции происходит пассивация поверхности, а при повышении температуры связи йод – мышьяк будут рваться раньше, чем связи мышьяк – подложка. Показано, что тенденции в механизмах химической связи галогенов на анион-обогащенной поверхности GaAs(001) остаются справедливыми и для других соединений $A^{III}B^V$. Таким образом, проведенные расчеты показали, что независимо от реконструкции и окончания поверхности $A^{III}B^V(001)$ более предпочтительно образование связи галогенов с атомами катионов, а большой зарядовый перенос от подложки к галогенам демонстрирует сильный ионный характер образовавшей связи. Уход заряда со связей анион-катион свидетельствует об их ослаблении, т.е. о начальной стадии процесса травления поверхности.

В пятой главе представлены результаты изучения атомной и электронной структуры границ раздела между соединениями $A^{III}B^V$ и полуметаллическими сплавами Гейслера. Обсуждается влияния состава интерфейсных слоев на спиновую поляризацию на границах раздела. Краткий обзор теоретических работ по данной проблеме представлен в разделе 5.1. Отмечается, что в ранних работах в основном рассматривались границы раздела с ориентацией (001) и (111), при этом степень спиновой поляризации (P) на контактах остается невысокой. Обсуждаются установленные причины потери полуметаллического поведения на границах раздела и способы повышения спиновой поляризации. В то же время имеются лишь единичные работы, в которых оценивалась адгезия на границах раздела или обсуждалась их стабильность, а также рассматривались интерфейсы с ориентацией (110).

В разделе 5.2 обсуждается атомная и электронная структура границы раздела NiMnSb/ $A^{III}B^V(110)$. Название рассмотренных шести контактов дается с учетом ближайших к границе раздела элементов вдоль цепочек, показанных на рис. 13а. Спиновая поляризация рассчитывалась с учетом четырех интерфейсных слоев по формуле $P = [N^{\uparrow}(E_F) - N^{\downarrow}(E_F)] / [N^{\uparrow}(E_F) + N^{\downarrow}(E_F)]$, где $N^{\uparrow}(E_F)$ и $N^{\downarrow}(E_F)$ – плотности электронных состояний на уровне Ферми для направления спина вверх и вниз. Из рис. 13б видно, что в случае NiMnSb/InP(110) на контакте InP-SbNi для электронов со спином вниз имеется широкая энергетическая щель, в которой находится уровень Ферми. Это указывает на высокую степень спиновой поляризации, которая достигает на данном контакте 100 %.

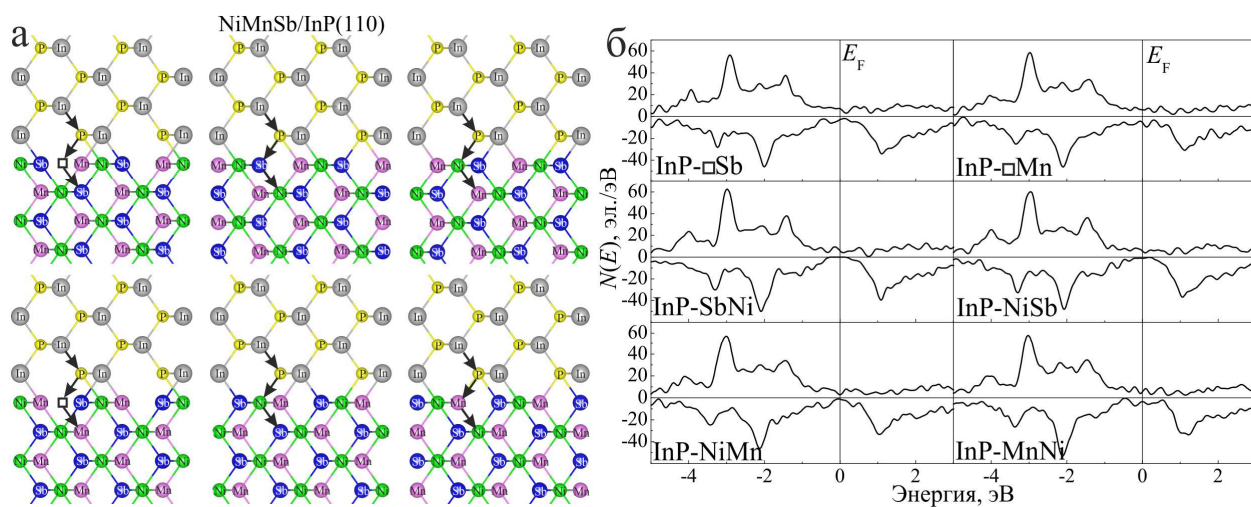


Рис. 13. Атомные структуры контактов границы раздела NiMnSb/InP(110) (а) и их полные спиновые плотности электронных состояний (б).

На контакте InP-NiSb, отличающемся перестановкой компонентов сплава, наблюдается падение P в два раза (таблица 4). Анализ локальных спиновых поляризаций (P_i) показывает, что такое уменьшение P происходит из-за появления на уровне Ферми состояний марганца со спином вниз. Значение локальной поляризации, рассчитанной с учетом вкладов марганца, достигает $\sim 15\%$. Расчеты локальных ПЭС атомов интерфейсных слоев подтверждают наличие состояний марганца на уровне Ферми. Обсуждается релаксация атомов интерфейсных слоев и изменение их магнитных моментов в зависимости от структуры контакта. Оценки энергии отрыва пленок сплава от поверхности полупроводника показали, что на контактах InP-SbNi и InP-NiSb, демонстрирующих высокую степень спиновой поляризации, достигаются лучшие адгезионные свойства, при этом энергии отрыва равны 1.17 Дж/м^2 и 1.32 Дж/м^2 , соответственно. Проверка возможности существования контактов со 100 % спиновой поляризацией при замене InP на другой $A^{III}B^V$ полупроводник показала, что в случае GaAs на контакте GaAs-SbNi $P = 100\%$, а для контакта GaAs-NiSb достигает 94 %. На границе раздела с InAs наибольшая степень спиновой поляризации $\sim 78\%$ найдена на аналогичном контакте InAs-SbNi. Увеличение параметра решетки InAs по сравнению с другими соединениями $A^{III}B^V$ приводит к наибольшему растяжению решетки сплава NiMnSb в плоскости границы раздела и к соответствующему уменьшению межплоскостных расстояний, что в свою очередь повышает гибридационные эффекты и приводит к появлению интерфейсных состояний, что понижает спиновую поляризацию на границе раздела NiMnSb/InAs(110). Обсуждаются электронные и структурные факторы, способствующие повышению спиновой поляризации на контактах.

В разделе 5.3 рассматриваются границы раздела (110) между полными сплавами Гейслера Co_2YZ , где $Y = \text{Cr, Mn}$, а $Z = \text{Al, Si, Ga}$, и GaAs. Показано, что среди четырех возможных контактов степень спиновой поляризации не менее 84 % достигается на интерфейсах GaAs-ZCo и GaAs-YCo, причем для контакта GaAs-SiCo (на интерфейсе $\text{Co}_2\text{MnSi/GaAs}(110)$) P равна 100 %. Потеря спиновой поляризации на других контактах обусловлена сильной связью одного из двух атомов кобальта с интерфейсным атомом мышьяка, при этом существенно понижается магнитный момент кобальта и локализация его состояний. Увеличение межплоскостных расстояний на границе раздела с ориентацией (110) приводит к уменьшению гибридационных эффектов по сравнению с соответствующими на границе раздела (001), что также способствует повышению спиновой поляризации. Результаты расчетов интерфейсов $\text{Co}_2\text{CrZ/GaAs}(110)$ показывают, что сохранению высокой степени спиновой поляризации способствуют два механизма: высокие значения $N^\uparrow(E_F)$ и локализация состояний хрома. Последнее обуславливает повышение магнитного момента на атомах хрома до $2.0\text{--}2.5 \mu_B$ в зависимости от конфигурации кон-

такта. Анализируется влияние Z элементов на магнитные моменты атомов переходных металлов (Co и Cr). Обсуждается стабильность различных контактов на рассмотренных интерфейсах.

Основные полученные результаты работы сформулированы в выводах к каждой главе и обобщены в **заключении**.

Таблица 4. Полная (P_{tot}) и локальная (P_i) спиновая поляризация на границе раздела NiMnSb/InP(110)

Граница раздела	$P_{\text{tot}}, \%$	$P_i, \%$				
		Ni	Mn	Sb	In	P
NiMnSb(001)	91	94	83	95	—	—
InP-□Sb	20	37	8	27	33	5
InP-□Mn	-30	-28	-53	3	-4	-33
InP-SbNi	100	100	100	100	100	100
InP-NiSb	49	64	15	66	62	64
InP-NiMn	21	32	-31	50	6	76
InP-MnNi	-7	-12	-14	0	-24	24

Основные результаты и выводы

В диссертационной работе представлены результаты исследований методом проекционных присоединенных волн механизмов взаимодействия галогенов с полярной поверхностью $A^{III}B^V(001)$ в зависимости от ее реконструкции и окончания, а также их влияния на структурные и электронные свойства поверхности. Установлены закономерности в формировании химической связи, а также механизмы ослабления межатомных связей в поверхностных слоях при адсорбции галогенов. Вскрыта природа интерфейсных состояний на границах раздела сплав Гейслера / $A^{III}B^V$ и найдены конфигурации контактов с высокой степенью спиновой поляризации. Основные выводы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Рассчитаны поверхностные энергии более 20 реконструкций на поверхности (001) полупроводников GaAs, InAs, GaP, InP, что позволило уточнить диаграммы стабильности в катион-обогащенной области: i) $\zeta(4\times 2)$ имеет наименьшую энергию среди реконструкций с геометрией (4×2) и является стабильной для GaAs и InAs; ii) реконструкция $\beta 3'(4\times 2)$ на InAs(001) имеет большую на 20 мэВ/(1×1) поверхностную энергию, чем $\zeta(4\times 2)$; iii) реконструкция (2×4) со смешанным димером на поверхности GaP(001) имеет меньшую на 10 мэВ/(1×1) энергию, чем реконструкции (2×4) с верхним галлиевым димером и является стабильной в пределах высоких концентраций катиона для всех полупроводников; iv) разность в поверхностных энергиях для структур $\zeta(4\times 2)$ и (2×4) сильнее зависит от сорта аниона и коррелирует с разностью ковалентных радиусов компонентов полупроводников.
2. Для Ga-обогащенной поверхности GaAs(001) предложена модель со структурой (4×4) с чередованием смешанного и верхнего димера галлия, энергия которой лишь на 11 мэВ/(1×1) выше, чем поверхностная энергия (2×4) реконструкции со смешанным димером, что позволило объяснить экспериментальные результаты.
3. Впервые проведено систематическое изучение адсорбции галогенов (F, Cl, Br и I) на катион-обогащенной поверхности $\zeta-A^{III}B^V(001)-(4\times 2)$. Установлено: i) адсорбция галогенов наиболее предпочтительна в вершинной M_1 -позиции над димеризованными атомами катиона за исключением фтора на InAs(001), который образует связь в S_2 -позиции с атомами индия смежных димеров; ii) механизм химической связи галогенов в энергетически предпочтительных позициях носит ионный характер, при этом перенос заряда ($\sim 0.4-0.8e$) и энергии связи (1.86-4.74 эВ) возрастают с увеличением электроотрицательности галогенов; iii) при адсорбции галогенов над димеризованными и недимеризованными атомами катиона происходит опустошение электронных состояний валентной зоны вследствие перераспределения зарядовой плотности между атомом катиона и ближайшими атомами анионами.
4. Впервые показано, что адсорбция галогенов на катион-обогащенной поверхности $A^{III}B^V(001)$ приводит к большему ослаблению связей поверхностных атомов катиона с подложкой, чем аниона, при этом связь наиболее электроотрицательных галогенов с поверхностью оказывается сильнее, чем связь образовавшихся пар галоген-катион с подложкой, что указывает на возможность их десорбции.
5. Увеличение концентрации галогенов приводит к дальнейшему ослаблению связей в поверхностных слоях на катион-обогащенной поверхности GaAs(001) и InAs(001), максимум которого наблюдается при степени покрытия галогенами 0.75 ML, когда адатомы занимают вершинные позиции над атомами катиона, что приводит к разрыву связей всех поверхностных и подповерхностных димеров и к реконструкции (4×1) .

6. Впервые изучена адсорбция галогенов на $\beta 3'$ -InAs(001)-(4×2) и на InP(001)-(2×4) с реконструкцией со смешанным димером. Показано, что независимо от реконструкции поверхности галогены образуют связи с атомами катиона, а тенденции в изменении структурных и электронных характеристик, установленные на $\zeta(4\times 2)$, имеют место на данных реконструкциях.
7. Установлены механизмы химической связи галогенов на анион-обогащенной $\beta 2$ -GaAs(001)-(2×4) поверхности и показано, что фтор, хлор и бром образуют связи с атомом галлия в T_2' -позиции на краю вакансионного ряда, а наиболее электроотрицательные галогены способствуют удалению этих атомов. Небольшие энергии связи йода на As-стабилизированной поверхности GaAs(001) указывают на более вероятную десорбцию атомов йода с поверхности, чем образовавшихся йодидов.
8. Установлено, что на границе раздела (110) сплава NiMnSb с полупроводниками $A^{III}B^V$ возможно достижение 100 % спиновой поляризации, когда контактные атомы Sb и Ni в сплаве занимают позиции, соответствующие позициям аниона и катиона в полупроводнике, а потеря спиновой поляризации для других контактов обусловлена гибридизацией s,d -состояний марганца с s,p -орбиталями полупроводника, а также уменьшением интерфейсных расстояний.
9. Показано, что на границе раздела $Co_2YZ/GaAs(110)$, где $Y = Cr, Mn$, а $Z = Si, Al, Ge$, конфигурация GaAs-ZCo демонстрирует высокую степень спиновой поляризации (93-100 %), а ее потеря на других контактах обусловлена появлением состояний кобальта со спином вниз на уровне Ферми. Основными электронными факторами, влияющими на степень спиновой поляризации на границе раздела, является локализация состояний элементов на Y-подрешетке и, как следствие, повышение их магнитных моментов, а также уменьшение гибридизационных эффектов между орбиталями кобальта и элементом на Y-подрешетке.

Публикации автора по теме диссертации

Статьи в журналах, которые включены в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание учёной степени доктора и кандидата наук, и в библиографическую базу данных цитирования Web of Science:

- A1. Еремеев, С.В. Электронная структура и спиновая поляризация на границе раздела NiMnSb/GaAs(110) / С.В. Еремеев, **А.В. Бакулин**, С.Е. Кулькова // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 136, № 2(8). – С. 393–399. – 0.41 / 0.22 п.л.
переводная версия: Eremeev, S.V. Electronic Structure and Spin Polarization at the NiMnSb/GaAs(110) Interface / S.V. Eremeev, **A.V. Bakulin**, S.E. Kul'kova // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2009. – V. 109, Is. 2. – P. 339-344. – 0.41 / 0.22 п.л. – DOI: 10.1134/S1063776109080202
- A2. **Бакулин, А.В.** Теоретическое исследование границы раздела (110) между полными сплавами Гейслера и GaAs / А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Т. 53, № 3. – С. 14–19. – 0.45 / 0.23 п.л.
переводная версия: **Bakulin, A.V.** Theoretical investigations of the (110) interface between the full Heusler alloys and GaAs / A.V. Bakulin, S.V. Eremeev, S.E. Kulkova // Russian Physics Journal. – 2010. – V. 53, Is. 3. – P. 225-230. – 0.45 / 0.23 п.л.
- A3. Еремеев, С.В. Электронная структура границы раздела (110) NiMnSb-полупроводник / С.В. Еремеев, **А.В. Бакулин**, С.Е. Кулькова // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52, № 1. – С. 100–105. – 0.45 / 0.23 п.л.

переводная версия: Ereemeev, S.V. Electronic structure of the NiMnSb-semiconductor (110) interface / S.V. Ereemeev, **A.V. Bakulin**, S.E. Kul'kova // Physics of the Solid State. – 2010. – V. 52, Is. 1. – P. 105-111. – 0.45 / 0.23 п.л. – DOI: 10.1134/S106378341001018X

- A4. Терещенко, О.Е. Реконструкционная зависимость травления и пассивации поверхности GaAs(001) / О.Е. Терещенко, С.В. Еремеев, **A.V. Бакулин**, С.Е. Кулькова // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 91, № 9. – С. 511–516. – 0.49 / 0.25 п.л.

переводная версия: Tereshchenlo, O.E. Reconstruction dependence of the etching and passivation of the GaAs(001) surface / O.E. Tereshchenlo, S.V. Ereemeev, **A.V. Bakulin**, S.E. Kulkova // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2010. – V. 91, Is. 9. – P. 466-470. – 0.49 / 0.25 п.л. – DOI: 10.1134/S0021364010090079

- A5. **Бакулин, A.V.** Адсорбция хлора на поверхности InAs(001) / A.V. Бакулин, С.В. Еремеев, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45, № 1. – С. 23–31. – 0.74 / 0.37 п.л.

переводная версия: **Bakulin, A.V.** Chlorine adsorption on the InAs (001) surface / A.V. Bakulin, S.V. Ereemeev, O.E. Tereshchenlo, S.E. Kulkova // Semiconductors. – 2011. – V. 45, Is. 1. – P. 21-29. – 0.74 / 0.37 п.л. – DOI: 10.1134/S1063782611010040

- A6. **Bakulin, A.** Adsorption of halogen atom (F, Cl, I) on cation-rich GaAs(001) surface / A. Bakulin, S. Ereemeev, O. Tereshchenko, E. Chulkov, S. Kulkova // IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng. – 2011. – Vol. 23. – P. 012015-1–8. – 0.57 / 0.28 п.л. – DOI: 10.1088/1757-899X/23/1/012015

- A7. Tereshchenko, O.E. Etching or stabilization of GaAs(001) under alkali and halogen adsorption / O.E. Tereshchenko, D. Paget, K.V. Toropetsky, V.L. Alperovich, S.V. Ereemeev, **A.V. Bakulin**, S.E. Kulkova, B.P. Doyle, S. Nannarone // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116. – P. 8535–8540. – 0.68 / 0.34 п.л. – DOI: 10.1021/jp211360d

- A8. Tereshchenko, O.E. Backward reconstructions on GaAs(001) surfaces induced by atomic hydrogen reactions: surfactant-assisted low-temperature surface ordering / O.E. Tereshchenko, **A.V. Bakulin**, S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117. – P. 9723–9733. – 1.41 / 0.71 п.л. – DOI: 10.1021/jp3114094

- A9. **Bakulin, A.V.** Ab-initio study of new Ga-rich GaAs(001) surface (4×4) reconstruction / A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, O.E. Tereshchenko // Surf. Sci. – 2013. – Vol. 615. – P. 97–102. – 0.66 / 0.33 п.л. – DOI: 10.1016/j.susc.2013.05.001

- A10. **Bakulin, A.V.** Early stages of halogen adsorption on cation-rich InAs(001): surface etching mechanism / A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, S.V. Ereemeev, O.E. Tereshchenko // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – P. 10097–10105. – 1.07 / 0.54 п.л. – DOI: 10.1021/jp5008208

- A11. **Бакулин, A.V.** Использование метода гибридного функционала для расчета электронной структуры полупроводниковых соединений A^3B^5 / A.V. Бакулин, С.Е. Кулькова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57, № 7. – С. 122–124. – 0.24 / 0.12 п.л.

переводная версия: **Bakulin, A.V.** An application of the hybrid functional approach to calculating the electronic structure of A^3B^5 compound semiconductors / A.V. Bakulin, S.E. Kulkova // Russian Physics Journal. – 2014. – V. 57, Is. 7. – P. 996-999. – 0.24 / 0.12 п.л. – DOI: 10.1007/s11182-014-0336-1

- A12. **Bakulin, A.** The peculiarities of halogens adsorption on $A^3B^5(001)$ surface / A. Bakulin, S. Kulkova, O. Tereshchenko, A. Shaposhnikov, I. Smolin // IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng. – 2015. – Vol. 77. – P. 012002-1–4. – 0.36 / 0.18 п.л. – DOI: 10.1088/1757-899X/77/1/012002
- A13. **Bakulin, A.** Ab-initio study of cation-rich InP(001) and GaP(001) surface reconstructions and iodine adsorption / A. Bakulin, A. Ponomarev, S. Kulkova // IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng. – 2015. – Vol. 77. – P. 012004-1–5. – 0.41 / 0.21 п.л. – DOI: 10.1088/1757-899X/77/1/012004
- Статьи, опубликованные в других научных изданиях:*
- A14. **Бакулин, А.В.** Влияние ориентации подложки на спиновую поляризацию на границах раздела сплав Гейслера-полупроводник / А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова // Фундаментальное и прикладное материаловедение: труды VI Международной научной школы-конференции. – Барнаул: Типография АлтГТУ, 2009. – С. 7–11. – 0.37 / 0.19 п.л.
- A15. **Бакулин, А.В.** Теоретическое изучение атомной и электронной структуры поверхностей полупроводниковых материалов и их взаимодействия с галогенами / А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: сборник материалов I Всероссийской научно-технической школы-конференции молодых ученых. – Москва: Энергоатомиздат, 2009. – Ч. 1. – С. 76–79. – 0.28 / 0.14 п.л.
- A16. **Бакулин, А.В.** Адсорбция хлора на поверхности ζ -InAs(001)-(4×2) / А.В. Бакулин, О.Е. Терещенко, С.Е. Кулькова // Материаловедение, технологии и экология в 3-ем тысячелетии: материалы IV Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2009. – С. 60–64. – 0.31 / 0.16 п.л.
- A17. **Бакулин, А.В.** Адгезия и спиновая поляризация на границе раздела (110) сплав Гейслера-полупроводник / А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова // Физика и химия высокоэнергетических систем: сборник материалов V Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2009. – С. 20–23. – 0.17 / 0.09 п.л.
- A18. **Бакулин, А.В.** Адсорбция фтора на поверхности (001) полупроводников элементов III-V групп / А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова // Физика и химия наноматериалов: сборник материалов II Международной школы-конференции молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2009. – С. 13–17. – 0.20 / 0.10 п.л.
- A19. **Bakulin, A.V.** Investigation of the Ga-rich GaAs(001) Surface Reconstructions Stability and Interaction with Halogens / A.V. Bakulin, S.E. Kulkova, O.E. Tereshchenko // Nanomaterials: Applications and Properties: proceedings of the International Conference. – Sumy: Sumy State University Publishing, 2013. – V. 2, Is. 1. – P. 01PCSI27-1–4. – 0.51 / 0.26 п.л.
- A20. **Бакулин, А.В.** Адсорбция хлора на $\beta 3'$ -InAs(001)-(4×2) поверхности / А.В. Бакулин, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова // Физика и химия высокоэнергетических систем: материалы VI Всероссийской конференции молодых ученых. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – С. 62–66. – 0.20 / 0.10 п.л.
- A21. **Бакулин, А.В.** Изучение атомной и электронной структуры Ga-обогащенной поверхности GaAs(001) / А.В. Бакулин, С.Е. Кулькова, О.Е. Терещенко // Иерархически организованные системы живой и неживой природы: материалы Международной конференции. – Томск: ИФПМ СО РАН, 2013. – С. 410–413. – 0.21 / 0.11 п.л.

Литература

1. Schmidt, W.G. III-V compound semiconductor (001) surfaces / W.G. Schmidt // *Appl. Phys. A.* – 2002. – Vol. 75. – P. 89–99.
2. Simpson, W.C. Fundamental studies of halogen reactions with III-V semiconductor surfaces / W.C. Simpson, J.A. Yarmoff // *Annu. Rev. Phys. Chem.* – 1996. – Vol. 47. – P. 527–554.
3. Wang, W.K. Passivation versus Etching: Adsorption of I₂ on InAs(001) / W.K. Wang, W.C. Simpson, J.A. Yarmoff // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81. – P. 1465–1468.
4. Wang, W.K. Reactions of I₂ and Cl₂ with In- and As-terminated InAs(001) / W.K. Wang, W.C. Simpson, J.A. Yarmoff // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 61. – P. 2164–2172.
5. Wang, W.K. Chemisorption of iodine on In- and Sb-terminated InSb(001) / W.K. Wang, S.R. Qiu, B. Corbitt, S.T. Riggs, J.A. Yarmoff // *Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 462. – P. 211–221.
6. Lee, S.M. Adsorption and diffusion of a Cl adatom on the GaAs(001)-c(8×2) ζ surface / S.M. Lee, S.H. Lee, M. Scheffler // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – P. 125317-1–6.
7. Mikołajczyk, P. Fluorine, chlorine and iodine adsorption on the Ge(001) surface: Comparative study for the coverage of 0.75 and 1 monolayer / P. Mikołajczyk, B. Stankiewicz // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 256. – P. 4822–4828.
8. Shah, G.A. Electronic effects of isolated halogen atoms on the Ge(001) surface / G.A. Shah, M.W. Radny, P.V. Smith // *Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 627. – P. 49–56.
9. Lee, S.-H. GaAs(001) Surface under Conditions of Low As Pressure: Evidence for a Novel Surface Geometry / S.-H. Lee, W. Moritz, M. Scheffler // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – P. 3890–3893.
10. Feldwinn, D.L. Anomalous hybridization in the In-rich InAs(001) reconstruction / D.L. Feldwinn, J.B. Clemens, J. Shen, S.R. Bishop, T.J. Grassman, A.C. Kummel, R. Droopad, M. Passlack // *Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 603. – P. 3321–3328.
11. Frisch, A.M. (2×4) GaP(001) surface: Atomic structure and optical anisotropy / A.M. Frisch, W.G. Schmidt, J. Bernholc, M. Pristovsek, N. Esser, W. Richter // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60. – P. 2488–2494.