

# Роль сольватации сульфид-иона при модификации электронной структуры поверхности GaAs

© М.В. Лебедев<sup>†</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 18 апреля 2001 г. Принята к печати 24 апреля 2001 г.)

Предложена модель, в которой взаимодействие адсорбата (на примере сульфид-иона) с поверхностью GaAs рассматривается с учетом влияния сольватной оболочки. С помощью квантово-химических расчетов показано, что сольватация адсорбата молекулами различных растворителей приводит к изменению соотношения между его акцепторной и донорной реакционными способностями, что оказывает определяющее влияние на его взаимодействие с поверхностными состояниями и, как следствие, на модификацию электронной структуры поверхности полупроводника.

## 1. Введение

Поверхность GaAs (100), даже приготовленная в условиях молекулярно-пучковой эпитаксии, содержит высокую плотность поверхностных состояний, расположенных вблизи середины запрещенной зоны, наличие которых приводит к высокой скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации [1]. Поскольку эти состояния имеют химическую природу, химическая обработка поверхности может модифицировать электронную структуру поверхности полупроводника. Среди различных способов химической обработки для модификации полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> особое внимание исследователей привлекает обработка различными сульфидсодержащими соединениями [2–6], результатом которой является формирование упорядоченного слоя адсорбированных атомов серы на поверхности полупроводника. Адсорбция серы на поверхности GaAs (100) приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции [7] и к изменению приповерхностного изгиба зон [8], что позволяет применять эту технологию для улучшения характеристик транзисторов [2] и лазеров [9,10] на основе GaAs и других полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>.

Теоретические исследования электронной структуры поверхностей GaAs [11–13] показали, что адсорбция серы может приводить к существенной перестройке поверхностных состояний в запрещенной зоне и в ряде случаев состояния полностью удаляются из запрещенной зоны [11]. При этом зонная структура поверхности полупроводника определяется расположением атомов на поверхности [12], которое может зависеть от технологии адсорбции.

Сольватация, т.е. окружение атома или иона молекулами растворителя, приводит к модификации электронной оболочки растворенных атомов или ионов и, как следствие, к коренному изменению их химических свойств [14]. Наиболее сильная сольватация наблюдается в водных и спиртовых растворах, когда помимо чисто электростатического взаимодействия полярной мо-

лекулы растворителя с ионом возможно формирование координационных водородных связей, наличие которых существенно меняет распределение электронной плотности сольватированного атома.

Экспериментально установлено, что сольватация различными растворителями ионов, адсорбирующихся на поверхности полупроводников, способна оказывать влияние на электронную структуру поверхности. Так, например, адсорбция серы в виде сульфид-ионов из спиртовых растворов приводит к более значительной модификации электронных свойств GaAs и других полупроводников A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>, чем адсорбция из водных растворов: к более сильному возрастанию интенсивности фотолюминесценции GaAs [15] и GaN [16], уменьшению глубины поверхностного обедненного слоя GaAs и InP [15,17] и значительному (на 0.5–0.6 эВ) сдвигу поверхностного уровня Ферми в GaAs по направлению к зоне проводимости [18]. Сульфидирование в спиртовых растворах позволило значительно повысить эффективность полупроводниковых лазеров [19,20], причем повышение эффективности лазера зависит от используемого растворителя. Эти результаты указывают на то, что ионная сольватация открывает пути воздействия на химию поверхностных процессов и тем самым дает возможность эффективной инженерии электронных свойств поверхности полупроводников.

Несмотря на значительные усилия, нацеленные на объяснение механизма модификации электронных свойств полупроводниковой поверхности посредством адсорбции атомов серы [11–13], так и не было построено адекватной модели, учитывающей поверхностные химические взаимодействия и реакцию на них электронной структуры поверхности полупроводника.

В данной работе с помощью квантово-химических расчетов рассматривается влияние сольватной оболочки на способность сульфид-иона HS<sup>-</sup> захватывать заряд с поверхности GaAs и предлагается модель, объясняющая влияние сольватации адсорбирующегося иона на модификацию электронных свойств поверхности полупроводника.

<sup>†</sup> E-mail: mlebv@triat.ioffe.rssi.ru

## 2. Методология описания реакционной способности молекул

Модификация электронной структуры включает в себя изменение энергетического распределения плотности электронных состояний на поверхности полупроводника. Поэтому для рассмотрения адсорбционно-стимулированной модификации электронных свойств поверхности необходимо прежде всего рассматривать способность атома или иона отдавать и принимать электроны в ходе хемосорбции. Основой для описания химической реакционной способности атомов и молекул является теория функционала плотности [21], согласно которой пространственное распределение электронной плотности в системе полностью определяет все свойства этой системы. При приближении одной молекулы к другой, как это происходит при химической реакции, электронные оболочки реагентов начинают взаимодействовать таким образом, что электроны от менее электроотрицательного реагента перетекают к более электроотрицательному. Электроотрицательность в рамках теории функционала плотности является химическим потенциалом  $\mu$  электронов в системе и по завершению химической реакции должна быть одинаковой внутри электронной оболочки продукта. Реакционная способность молекулы характеризуется глобальной жесткостью

$$\eta = \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_v = \frac{1}{S}, \quad (1)$$

где  $N$  — число электронов в системе,  $v$  — внешний потенциал;  $S$  — глобальная мягкость (величина, обратная глобальной жесткости). Величина глобальной жесткости (мягкости) лежит в основе принципа жестких и мягких кислот и оснований [22], согласно которому молекулы предпочитают реагировать с такими молекулами, с которыми они имеют одинаковую или близкую жесткость (мягкость). При этом мягкие реагенты стремятся образовывать между собой ковалентные связи, тогда как жесткие реагенты — ионные. Энергия взаимодействия будет возрастать по мере уменьшения жесткости (увеличения мягкости) реагентов [21], т.е. более мягким реагентам энергетически более выгодно вступать в химические реакции. Поэтому, чем меньше жесткость (больше мягкость) реагента, тем выше его реакционная способность.

Одним из способов оценки глобальной жесткости молекул является приближение Купманса

$$\eta = \frac{e_{\text{LUMO}} - e_{\text{HOMO}}}{2}, \quad (2)$$

где  $e_{\text{LUMO}}$  и  $e_{\text{HOMO}}$  — энергия наименьшей вакантной (lowest unoccupied) и наивысшей заполненной (highest occupied) молекулярных орбиталей (molecular orbitals).

В таком приближении глобальная жесткость полупроводника равна половине ширины его запрещенной зоны или, более строго, половине ширины поверхностной запрещенной зоны (расстояния между заполненными и вакантными поверхностными состояниями). В отсутствие поверхностной запрещенной зоны, т.е. когда поверхность имеет "металлический" характер, глобальная жесткость полупроводника будет обратно пропорциональна плотности поверхностных состояний на уровне Ферми [21].

При рассмотрении полупроводниковых поверхностей (и любых других больших систем), для которых возможно много неэквивалентных положений адсорбции, особый интерес представляет изучение локальной реакционной способности, т.е. выяснение вопроса, на каких участках поверхности химическое взаимодействие с данным адсорбатом будет происходить с большей вероятностью. Наряду с глобальными индексами реакционной способности, характеризующими реакционную способность молекулы в целом, вводятся локальные индексы. Это — прежде всего функция Фукуи

$$f(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_v, \quad (3)$$

характеризующая отклик электронной плотности  $\rho(\mathbf{r})$  системы на изменение в ней числа электронов при постоянном внешнем потенциале (расположении ядер), а также локальная мягкость

$$s(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mu} \right)_v, \quad (4)$$

характеризующая отклик  $\rho(\mathbf{r})$  на изменение химического потенциала при постоянном внешнем потенциале (расположении ядер). Локальная мягкость связана с функцией Фукуи посредством соотношения

$$s(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})S. \quad (5)$$

Интеграл функции Фукуи по всему объему молекулы равен единице, а интеграл локальной мягкости, соответственно, глобальной мягкости молекулы.

Функция Фукуи характеризует склонность данной области молекулы изменять свою электронную плотность, т.е. чем больше функция Фукуи, тем больше реакционная способность данной области. Локальная мягкость содержит больше информации, чем функция Фукуи, и позволяет проводить сравнительный анализ реакционных способностей различных молекул по отношению к полупроводниковой поверхности (или любой другой сложной молекуле [23]).

В зависимости от разности электроотрицательностей химическое взаимодействие происходит либо между НОМО полупроводника и LUMO адсорбата (нуклеофильная атака), либо между LUMO полупроводника и НОМО адсорбата (электрофильная атака). При нуклеофильной атаке поверхности адсорбат является акцептором электронов, а при электрофильной атаке —

донором. Поскольку для систем с конечным числом частиц (атомов, молекул) производные по числу частиц (3) справа и слева не равны, различают функцию Фукуи и локальную мягкость нуклеофильной,  $f^+(\mathbf{r})$ ,  $s^+(\mathbf{r})$ , электрофильной,  $f^-(\mathbf{r})$ ,  $s^-(\mathbf{r})$ , и радикальной атаки (взаимодействие между молекулами с одинаковой электроотрицательностью),  $f^0(\mathbf{r}) = (1/2)[f^+(\mathbf{r}) + f^-(\mathbf{r})]$ ,  $s^0(\mathbf{r}) = (1/2)[s^+(\mathbf{r}) + s^-(\mathbf{r})]$ .

Принцип жестких и мягких кислот и оснований справедлив и в локальной форме [24]: химическое взаимодействие будет происходить с наибольшей вероятностью между участками реагентов, имеющими наиболее близкие локальные мягкости.

Простым и в то же время надежным методом получения значений для функции Фукуи (и, соответственно, локальной мягкости с помощью соотношения (5)) является интегрирование электронной плотности по всем орбиталам  $i$ -го атома для получения дискретной величины заряда  $q_i$  атома в молекуле и затем дифференцирование этих зарядов по числу электронов в системе. В приближении конечных разностей получают конденсированные функции Фукуи [25]

$$\begin{aligned} f_i^+ &= q_i^{N+1} - q_i^N, \\ f_i^- &= q_i^N - q_i^{N-1}, \\ f_i^0 &= \frac{1}{2}(q_i^{N+1} - q_i^{N-1}), \end{aligned} \quad (6)$$

а при умножении уравнений (6) на величину глобальной жесткости молекулы, в соответствии с уравнением (5), получают соответствующие выражения для конденсированных мягкостей отдельных атомов в молекуле. Заряды  $q_i^{N+1}$ ,  $q_i^N$  и  $q_i^{N-1}$  могут быть получены с помощью различных квантово-химических методик анализа заселенностей для систем, имеющих одинаковое расположение ядер, но разное количество электронов ( $N+1$ ,  $N$  и  $N-1$  соответственно).

Распределение локальной мягкости поверхности GaAs рассматривалось в [26] с помощью оптимизации геометрии методом Хартри–Фока планарного кластера  $\text{Ga}_2\text{As}_2$ , моделирующего элементарную ячейку идеальной поверхности. Несмотря на простоту используемого подхода, авторам на основе локального принципа жестких и мягких кислот и оснований удалось правильно предсказать наиболее реактивные участки поверхности, а также наиболее вероятные положения адсорбции ряда атомов. Было установлено, что наиболее мягкими являются области над атомами мышьяка, а наиболее жесткими — области между атомами. На идеальной поверхности роль НОМО играют заполненные оборванные связи, локализованные на поверхностных атомах мышьяка, а в качестве LUMO выступают оборванные связи поверхностных атомов галлия. Реальная поверхность полупроводника содержит различные дефекты, которые могут индуцировать состояния в запрещенной зоне. Находясь в запрещенной зоне, эти состояния в зависимости от своей природы могут выступать либо в качестве LUMO

(вакантные), либо в качестве НОМО (заполненные). Полученное в [26] качественное распределение локальной мягкости поверхности GaAs использовалось в данной работе для анализа взаимодействия сольватированных ионов с поверхностными атомами полупроводника.

Квантово-химическая оптимизация геометрии и расчеты индексов реакционной способности сольватированных сульфид-ионов  $\text{HS}^-$  проводились с помощью программы Gaussian 94 [27]. Вычисления в рамках теории функционала плотности проводились с помощью 3-параметрового функционала Беке [28] и корреляционного функционала Ли, Янга и Парра [29] (B3LYP-функционал). Использовался набор базисных функций 6-31+G(d, p). Заряды для подстановки в уравнения (6) брались из малликеновского анализа заселенностей. Исследовался ион в комплексе с несколькими ( $n$ ) молекулами растворителя. Предварительно геометрия свободных молекул растворителя и свободного сульфид-иона была оптимизирована с использованием той же модели. В качестве растворителей использовались молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ( $n = 1 - 4$ ), метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ( $n = 1, 2$ ), этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) ( $n = 1$ ), изопропанола ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ) ( $n = 1$ ) и трет-бутанола ( $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) ( $n = 1$ ), использованные ранее в экспериментах по сульфидной модификации полупроводниковых поверхностей [15,17,19,30]. Следует отметить, что более сложные случаи ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $n \geq 5$ ;  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $n \geq 3$ ; другие спирты,  $n \geq 2$ ) на данном уровне вычислений и с использованием доступного уровня вычислительной техники требовали недостижимо высоких затрат машинного времени и поэтому не были рассмотрены в рамках данного исследования.

### 3. Реакционная способность сольватированного сульфид-иона

В предыдущих экспериментальных работах [15,17,19,30] по адсорбции серы из различных растворов растворитель характеризовался диэлектрической проницаемостью. Так как в данной работе рассматривается модельная сольватация сульфид-иона ограниченным числом молекул растворителя, использовать диэлектрическую проницаемость нельзя. С другой стороны, диэлектрическая проницаемость жидкости зависит, хотя и сложным образом, от поляризуемости составляющих ее молекул, которая в свою очередь непосредственно связана с глобальной мягкостью молекул [31]. Рассчитанные по формулам (1), (2) глобальные мягкости молекул используемых растворителей представлены в таблице, где, кроме того, для сопоставления приведены значения статических диэлектрических проницаемостей жидких растворителей. В целом растворитель с более мягкими полярными молекулами имеет более низкую диэлектрическую проницаемость. Поэтому для сравнения с экспериментом растворитель можно характеризовать глобальной

Глобальная мягкость ( $S$ ) свободной молекулы растворителя и статическая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ) растворителя

Молекула растворителя	$S$ , эВ <sup>-1</sup>	$\epsilon$
H <sub>2</sub> O	0.212	80.1
CH <sub>3</sub> OH	0.260	33.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0.258	25.3
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0.265	20.2
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	0.268	12.5

мягкостью его молекулы. Следует, однако, отметить, что мягкости метанола и этанола, хотя и близки, но находятся в обратной последовательности друг относительно друга. Это указывает на то, что для точной оценки диэлектрической проницаемости жидкости, кроме мягкости (поляризуемости) ее молекулы, необходимо учитывать и другие характеристики молекулы, а также ее взаимодействия с соседями. Вакуум считается бесконечно жестким (абсолютно неполяризуемым), поэтому его мягкость принята равной нулю.

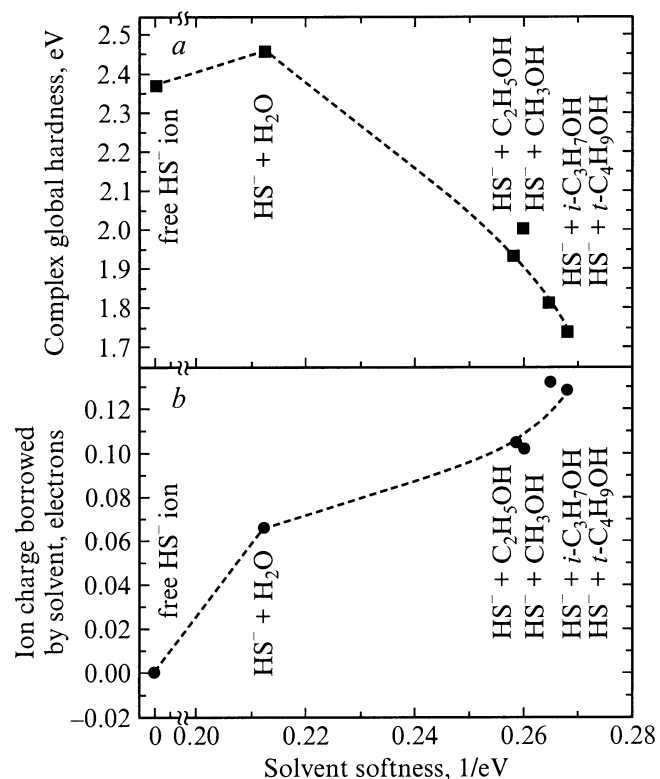
### 3.1. Реакционная способность моносольтватированного сульфид-иона

Рассмотрим вначале моносольтватацию, т.е. взаимодействие иона с одной молекулой растворителя. В зависимости от молекулы растворителя комплексы ион-растворитель имеют различную глобальную жесткость (следовательно, различную реакционную способность) (рис. 1, *a*). Жесткостью сульфид-иона в комплексе с относительно жесткой молекулой воды несколько выше, чем жесткость несольватированного иона. Сольватация более мягкими молекулами спиртов приводит к уменьшению глобальной жесткости комплекса, причем тем в большей степени, чем более мягкий растворитель сольватирует ион. Соответственно, реакционная способность гидратированного сульфид-иона (сольватированного молекулой воды) будет ниже, чем реакционная способность иона, сольватированного молекулами спиртов. Действительно, экспериментально было показано [15,17,30], что скорость формирования сульфидного покрытия (константа скорости адсорбции серы) на поверхности полупроводников была наименьшей при сульфидировании из водных растворов. При сульфидировании из спиртовых растворов она была выше и увеличивалась по мере уменьшения диэлектрической проницаемости растворителя, т.е. именно в такой же последовательности, в какой уменьшается жесткость моносольтватированного сульфид-иона (рис. 1, *a*). Таким образом, предложенный подход адекватно описывает влияние сольватации на реакционную способность сульфид-иона.

При сольватации происходит частичное обобществление заряда иона между ним и молекулой растворителя (образуется водородная связь), которое оказывается

более сильным при сольватации молекулами спиртов (рис. 1, *b*).

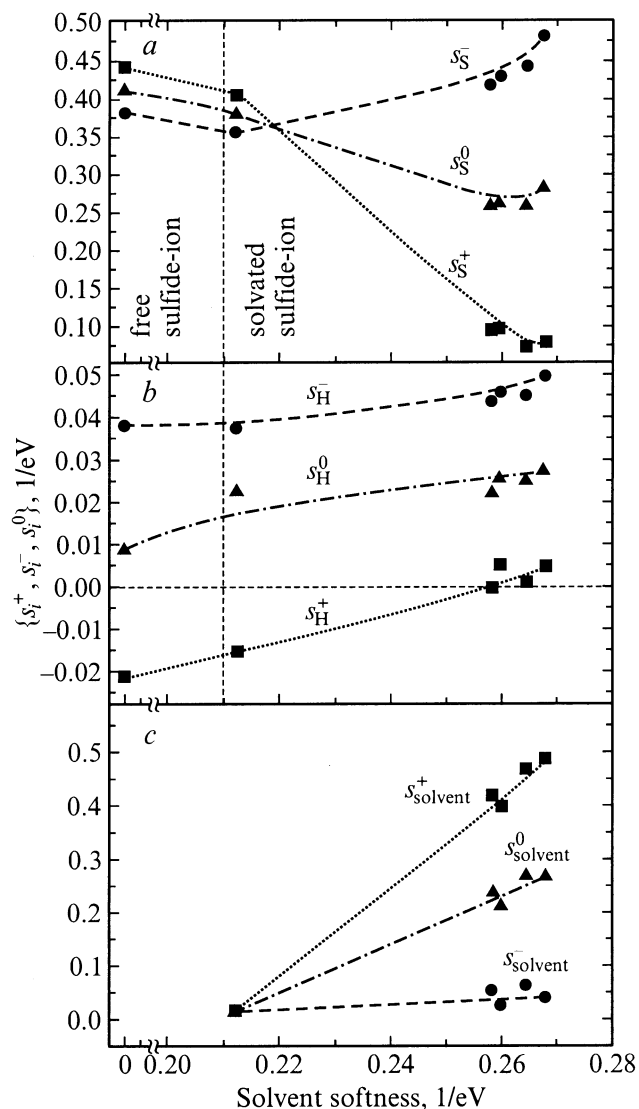
Для исследования электронных процессов при взаимодействии иона с поверхностью полупроводника необходим анализ распределения локальных индексов реакционной способности в сольватированных сульфид-ионах. Для этого по формулам (5), (6) рассчитывались конденсированные мягкости атомов серы и водорода сульфид-иона, а также молекулы растворителя, сольватирующей ион (рис. 2). Ионная сольватация существенно модифицирует конденсированные мягкости атома серы (рис. 2, *a*). Сольватация молекулой воды, хотя и понижает мягкости электрофильной, нуклеофильной и радикальной атак, тем не менее оставляет соотношение между ними практически таким же, как и у несольватированного иона. Сольватация молекулами спиртов приводит к повышению конденсированной мягкости электрофильной атаки  $s_S^-$  (т.е. способности атома отдавать электроны) и к понижению конденсированной мягкости нуклеофильной атаки  $s_S^+$  (т.е. способности атома захватывать электроны). Отношение мягкостей  $s_S^-/s_S^+$  (т.е. отношение донорной и акцепторной способностей атома серы) тем выше, чем более мягкий растворитель сольватирует ион (рис. 3). Конденсированная мягкость радикальной атаки  $s_S^0$  (т.е. реакции без переноса заряда) при сольватации молекулами спиртов ниже, чем при



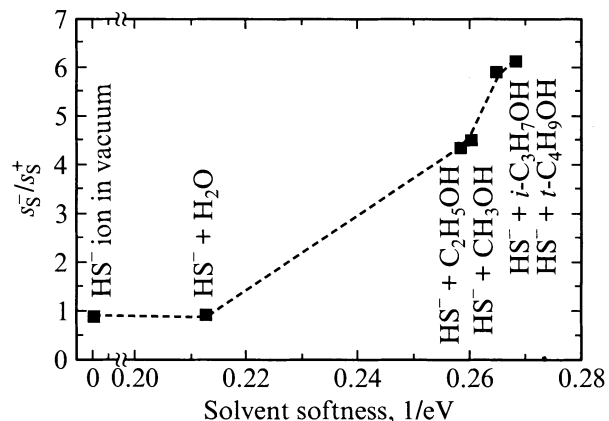
**Рис. 1.** Зависимость глобальной жесткости моносольтватированного комплекса (*a*) и заряда вовлеченного в водородную связь сульфид-иона с молекулой растворителя (*b*) от глобальной мягкости молекулы растворителя.

сольватации водой, но несколько увеличивается по мере уменьшения мягкости спирта — растворителя.

Протон, входящий в состав сульфид-иона, является очень жестким по отношению как к захвату, так и к потере электрона (его конденсированная мягкость всегда была более чем на порядок ниже, чем конденсированная мягкость атома серы, а в ряде случаев была отрицательной (рис. 2, *b*). Конденсированная мягкость молекулы растворителя в комплексе представлена на рис. 2, *c*. Видно, что вода в составе комплекса является очень жесткой по отношению к любой реакции, в то время как акцепторная способность спиртов, сольватирующих сульфид-ион, по отношению к нуклеофильной и радикальной атакам довольно высока.



**Рис. 2.** Конденсированные мягкости нуклеофильной ( $s_i^+$ ), электрофильной ( $s_i^-$ ) и радикальной ( $s_i^0$ ) реакций для атома серы (*a*), водорода (*b*) в составе моносольватированного сульфид-иона и сольватирующей молекулы растворителя (*c*) в зависимости от глобальной мягкости свободной молекулы растворителя.



**Рис. 3.** Отношение мягкостей  $s_S^-/s_S^+$  (отношение донорной и акцепторной реакционных способностей) атома серы моносольватированного сульфид-иона в зависимости от глобальной мягкости свободной молекулы растворителя.

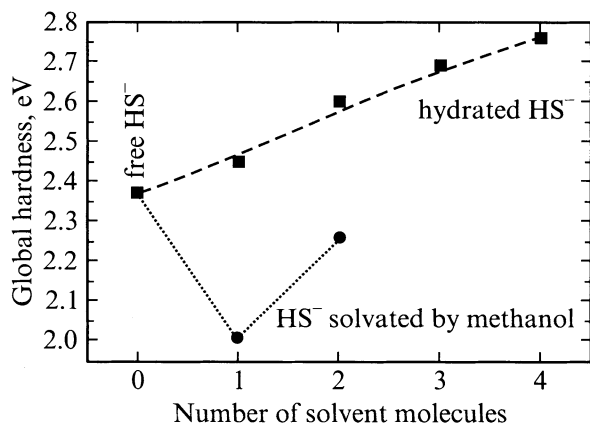
### 3.2. Реакционная способность мультисольватированных сульфид-ионов

Естественно, что реальная картина ионной сольватации значительно более сложная, чем в рассмотренном выше модельном случае моносольватации: ионы сольватированы не одной, а несколькими молекулами растворителя. Для того чтобы понять, как добавочные молекулы растворителя влияют на реакционную способность сольватированного сульфид-иона, рассмотрим два принципиально разных случая мультисольватации  $n$  молекулами растворителя. Во-первых, это случай сольватации молекулами воды ( $n = 1-4$ ), для которого при моносольватации ( $n = 1$ ) характерны примерно одинаковые донорные и акцепторные способности атома серы. Во-вторых, это случай сольватации молекулами метанола ( $n = 1, 2$ ), для которого при моносольватации ( $n = 1$ ) характерно преобладание донорной способности атома серы.

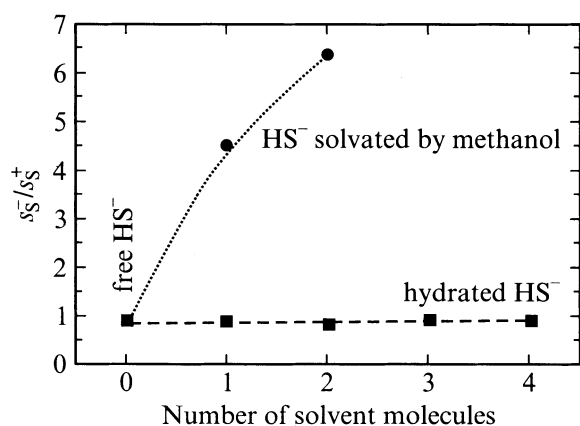
Увеличение числа молекул растворителя приводит к увеличению глобальной жесткости комплекса, т.е. к уменьшению его реакционной способности (рис. 4). Тем не менее реакционная способность иона, сольватированного молекулой метанола, остается выше, чем гидратированного иона.

Отношение мягкостей  $s_S^-/s_S^+$  (отношение донорной и акцепторной способностей атома серы) для гидратированного иона практически не зависит от количества сольватирующих молекул воды и, как и в случае моногидратации, остается близким к единице (рис. 5). Для иона, сольватированного молекулами метанола, это отношение существенно превышает единицу и при сольватации двумя молекулами метанола даже заметно больше, чем при моносольватации.

Таким образом, усложнение задачи за счет увеличения числа молекул растворителя, сольватирующих ион, подтверждает выводы, сделанные при рассмотрении моно-



**Рис. 4.** Зависимость глобальной жесткости гидратированного и сольватированного молекулами метанола сульфид-ионов от числа молекул растворителя, сольватирующих сульфид-ион.



**Рис. 5.** Отношение мягкостей  $s_S^-/s_S^+$  (отношение донорной и акцепторной реакционных способностей) атомов серы гидратированного и сольватированного молекулами метанола сульфид-ионов в зависимости от числа молекул растворителя, сольватирующих сульфид-ион.

сольватации. С одной стороны, сольватация полярными амфипротонными растворителями приводит к изменению глобальной реакционной способности сульфид-иона: реакционная способность тем выше, чем более мягкий растворитель сольватирует ион. С другой стороны, сольватация молекулами спиртов приводит к заметному преобладанию донорной способности атома серы над акцепторной, тогда как в свободном и гидратированном сульфид-ионах донорные и акцепторные способности серы близки.

#### 4. Взаимодействие сольватированного сульфид-иона с поверхностью GaAs

Будем рассматривать для примера взаимодействие сольватированного сульфид-иона с наиболее широко исследованной поверхностью GaAs(100). Эксперимен-

тально установлено, что сульфид-ионы, находящиеся в растворах, взаимодействуют на поверхности GaAs(100) как с атомами мышьяка, так и с атомами галлия [3,4,30]. Так как на атомах мышьяка локализованы заполненные оборванные орбитали, а на атомах галлия вакантные, реакция сульфид-иона с атомами мышьяка является нуклеофильной атакой, а реакция с атомом галлия — электрофильной атакой. Следовательно, реакционная способность атома серы по отношению к поверхностным атомам мышьяка будет определяться конденсированной мягкостью  $s_S^+$ , а по отношению к атомам галлия — конденсированной мягкостью  $s_S^-$ . Кроме того, ввиду высокой плотности поверхностных состояний, присущей GaAs, реакция адсорбата с поверхностными состояниями будет являться существенным каналом химического взаимодействия, определяющим модификацию электронной структуры поверхности GaAs.

##### 4.1. Взаимодействие с поверхностными атомами

Мягкость  $s_S^+$  атома серы свободного и гидратированного ионов довольно высока (рис. 3, а). Так как атом мышьяка на поверхности GaAs является мягким основным центром [26], свободный и гидратированный сульфид-ионы будут активно взаимодействовать с поверхностным атомом As, формируя с ним прочные ковалентные связи. Атомы серы ионов, сольватированных молекулами спиртов, оказываются существенно более жесткими по отношению к нуклеофильной атаке и поэтому не могут, в соответствии с локальным принципом жестких и мягких кислот и оснований [24], формировать ковалентные связи с атомами мышьяка. В этом случае с мышьяком в реакцию вступают молекулы спиртов, имеющие высокую конденсированную мягкость нуклеофильной атаки (рис. 2, с), которые не могут хемосорбироваться на поверхности (по крайней мере при комнатной температуре), но могут отщеплять алкильную группу, которая может вступать с мышьяком в реакцию. Продукты такой реакции растворимы в спиртах, поэтому поверхность при сульфидировании в спиртовых растворах должна обедняться по мышьяку, что и наблюдалось экспериментально [30].

С другой стороны, жесткий по отношению к электрофильной атаке атом серы в ионе, сольватированном молекулой спирта, может адсорбироваться на жесткой области поверхности, которой, согласно [26], является область между атомами. Такое взаимодействие не может приводить к обобществлению электронов, и, следовательно, адсорбционная связь будет ионной. В этом случае поверхность должна обладать высоким дипольным моментом. Высокий дипольный момент на поверхности GaAs(100), сульфидированной в растворе сульфида аммония в изопропанол, наблюдался экспериментально [18,32], и было показано, что этот дипольный момент обусловлен взаимодействием мышьяка с серой [32].

Поверхностные атомы галлия являются мягкими кислотными центрами [26]. Конденсированная мягкость  $s_S^-$  атомов серы во всех ионах довольно высока (рис. 2, *a*), поэтому атомы серы во всех случаях будут активно взаимодействовать с поверхностными атомами галлия. При этом энергия взаимодействия будет выше при адсорбции более мягких сульфид-ионов, сольватированных молекулами спиртов.

#### 4.2. Взаимодействие с поверхностными состояниями

Уровень Ферми на свободной поверхности GaAs (100), выращенной в условиях молекулярно-пучковой эпитаксии, закрепляется поверхностными состояниями акцепторного типа, связанными с наличием различных поверхностных дефектов (пиннинг уровня Ферми) [1]. Эти состояния захватывают электроны из приповерхностного объема полупроводника, приводя к его обеднению. При этом на поверхности наблюдается изгиб зон (вверх для *n*-GaAs и вниз для *p*-GaAs). Так как плотность состояний на поверхности GaAs (100) довольно высока, то, согласно [33], химическая мягкость поверхностных состояний также довольно высока. Уровень Ферми на поверхности GaAs (100) как *n*-, так и *p*-типа проводимости закреплен вблизи середины запрещенной зоны, поэтому поверхностные состояния приводят к высокой скорости безызлучательной рекомбинации.

Поскольку акцепторные состояния на поверхности GaAs (100) заполнены электронами, захваченными из объема полупроводника, то, с одной стороны, эти состояния являются мягкими кислотными центрами, а с другой — мягкими НОМО. Соответственно, взаимодействие поверхностного состояния с атомом серы сульфид-иона будет определяться конденсированной мягкостью  $s_S^+$ . Мягкость  $s_S^+$  свободного и гидратированного ионов довольно высока (рис. 2, *a*). Поэтому атом серы в свободном и гидратированном сульфид-ионах будет активно взаимодействовать с поверхностными состояниями полупроводника (рис. 6, *a*). В этом случае образуется прочная ковалентная связь, энергия которой сдвинет уровень поверхностного состояния по направлению к валентной зоне ( $E_V$ ). Поскольку состояние остается в запрещенной зоне, заряд, локализованный на этом состоянии, не уменьшится и, соответственно, глубина обедненной области и положение поверхностного уровня Ферми ( $E_{FS}$ ) практически не изменятся. С другой стороны, поскольку состояние уходит из середины запрещенной зоны, его участие в безызлучательной рекомбинации будет менее существенным и, следовательно, скорость поверхностной рекомбинации должна уменьшаться. Такой механизм позволяет объяснить снижение скорости поверхностной рекомбинации в GaAs (100), обработанном в водном сульфидном растворе, и отсутствие при этом заметного изменения положения поверхностного уровня Ферми и глубины обедненной области [7,15,17].

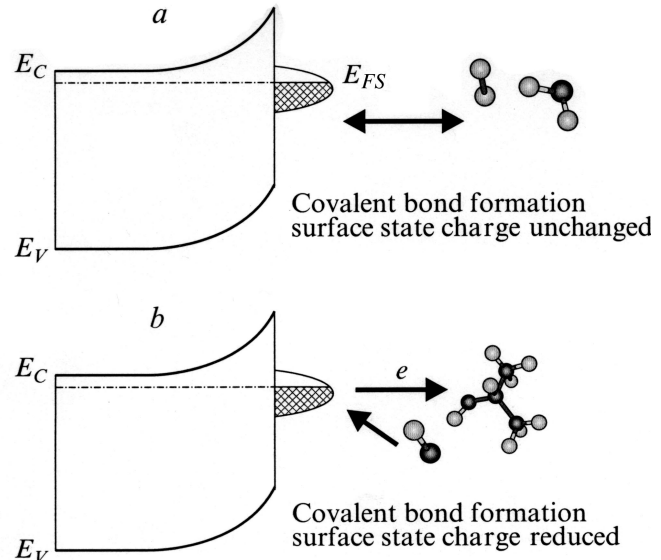


Рис. 6. Направление электронного переноса при взаимодействии гидратированного (*a*) и сольватированного молекулой спирта (*b*) сульфид-ионов с акцепторными поверхностными состояниями полупроводника.

Механизм взаимодействия сульфид-иона, сольватированного молекулой спирта, с акцепторным поверхностным состоянием будет другим (рис. 6, *b*). Так как в этом случае мягкость  $s_S^+$  мала, атом серы не может взаимодействовать с заполненным поверхностным состоянием. Однако с этим состоянием может взаимодействовать молекула растворителя, имеющая высокую мягкость нуклеофильной атаки (акцепторную способность)  $s_{\text{solvent}}^+$  (рис. 2, *c*). В результате электрон ( $e$ ) поверхностного состояния захватывается алкильной группой спирта (самой реактивной его частью в соответствии с распределением локальной мягкости  $s_i^+$  в молекуле спирта) и уходит с поверхности в газовую фазу. Далее поверхностное состояние может либо захватить еще один электрон из объема полупроводника, либо подвергнуться электрофильной атаке со стороны атома серы сульфид-иона (мягкость  $s_S^-$  которого довольно высока). Захват электрона из полупроводника будет затруднен наличием приповерхностной обедненной электронами области. Поэтому адсорбция сульфид-иона на вакантную орбиталь поверхностного состояния будет более вероятной. В результате этого взаимодействия акцепторный уровень (LUMO) заметно сдвинется в направлении зоны проводимости ( $E_C$ ). Это приведет, во-первых, к уменьшению эффективности безызлучательной рекомбинации, как и в случае адсорбции иона, сольватированного водой, и, во-вторых, к уменьшению заряда поверхностного состояния и, следовательно, к уменьшению глубины обедненной области. Одновременно жесткое-жесткое взаимодействие атомов серы с поверхностными атомами мышьяка приведет к формированию на поверхности дипольного слоя, что в случае *n*-GaAs приведет к еще

большему уменьшению изгиба зон, чем это обусловлено снижением глубины обедненной области, а в случае *p*-GaAs, напротив — к его существенному увеличению. Все эти эффекты наблюдались экспериментально при адсорбции сульфид-ионов из спиртовых растворов на поверхности *n*-GaAs (100) [15,17,18,30,32].

## 5. Возможные применения результатов

В предложенной модели взаимодействие сольватированного сульфид-иона с поверхностью полупроводника основывается на анализе локальных индексов реакционной способности. При этом сольватация вводится на самом простом из возможных уровней: сульфид-ион рассматривается как сольватированный ограниченным числом молекул растворителя. Тем не менее даже такой упрощенный подход объясняет все экспериментальные результаты, полученные ранее при исследовании адсорбции на поверхности GaAs (100) сульфид-ионов из различных растворов — изменение положения поверхностного уровня Ферми относительно краев зон полупроводника и увеличение энергии ионизации полупроводника при сульфидировании в спиртовых растворах, а также правильно описывает наблюдаемую зависимость интенсивности фотолюминесценции и изменение глубины обедненной области (т.е. скорости поверхностной безызлучательной рекомбинации) от свойств растворителя, в котором проводится адсорбция сульфид-ионов [15,17,18,30,32].

Хотя предложенная модель рассматривается на примере поверхности GaAs (100), она будет справедлива и при рассмотрении адсорбции сольватированных ионов на других поверхностях GaAs, для которых характерно наличие акцепторных поверхностных состояний. Естественно, что при рассмотрении взаимодействия адсорбата с поверхностными атомами полупроводника необходимо учитывать особенности стехиометрии конкретной поверхности. Так, например, верхний слой поверхности GaAs (111)А состоит преимущественно из атомов галлия, поэтому взаимодействием адсорбата с атомами мышьяка на такой поверхности можно пренебречь. С другой стороны, на поверхности GaAs (110), приготовленной путем скола кристалла в сверхвысоком вакууме, поверхностные состояния в запрещенной зоне отсутствуют, поэтому формирование электронной структуры будет определяться только взаимодействием адсорбата с поверхностными атомами. Кроме того, предложенный подход может оказаться справедливым и для других полупроводников  $A^{III}B^V$ .

В последние годы активно ведутся работы по исследованию свойств микросольватированных атомных, ионных и молекулярных кластеров [34–36]. Эти кластеры формируются в вакууме при сверхзвуковом расширении смеси ионов с парами растворителя, причем в этих условиях возможна селекция этих кластеров по массе с помощью время-пролетной спектроскопии. Из полу-

ченных результатов и предложенной модели следует, что адсорбция на поверхности GaAs (100) кластеров, состоящих из иона  $HS^-$ , связанного с одной или несколькими молекулами амфипротонного растворителя, может служить эффективным способом модификации структуры поверхности GaAs, позволяющим в широких пределах воздействовать на электронные свойства поверхности. Такая технология позволяет совместить возможность воздействия на химические свойства адсорбата сольватной оболочкой с преимуществами процесса адсорбции из газовой фазы (воспроизводимостью, управляемостью и отсутствием нежелательных загрязнений).

## 6. Заключение

Методом функционала плотности анализировалась реакционная способность комплексов, состоящих из сульфид-иона  $HS^-$ , сольватированного одной или несколькими молекулами различных амфипротонных растворителей. В качестве растворителей служили молекулы воды и различных одноосновных спиртов (метанола, этанола, изопропанола и трет-бутанола). Установлено, что сольватация сульфид-иона мягкими молекулами спиртов приводит к возрастанию реакционной способности иона по сравнению с реакционной способностью несольватированного и гидратированного сульфид-ионов. Способность атома серы в комплексе отдавать электроны в ходе химической реакции возрастает, а способность принимать электроны уменьшается при увеличении мягкости растворителя. Предложена модель, описывающая взаимодействие сольватированного сульфид-иона с поверхностью GaAs (100), которая адекватно объясняет экспериментально наблюдаемое влияние растворителя на электронную структуру поверхности полупроводника, модифицированной в сульфидных растворах. Полученные результаты указывают на перспективность применения адсорбции микросольватированных кластеров для модификации электронных свойств поверхности полупроводника.

Считаю своим приятным долгом поблагодарить проф. В. Brutschy и коллег из Института физической и теоретической химии университета им. И.В. Гете (г. Франкфурт-на-Майне, Германия) за гостеприимство и дружескую атмосферу, соспособствовавшую выполнению данного исследования.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-03-32230).

## Список литературы

- [1] Y. Ishikawa, T. Fujui, H. Hasegawa. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **15**, 1163 (1997).
- [2] C.J. Sandroff, R.N. Nottenburg, J.-C. Bischoff, R. Bhat. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 33 (1987).



- [3] S.R. Lunt, G.N. Ryba, P.G. Santangelo, N.S. Lewis. *J. Appl. Phys.*, **70**, 7449 (1991).
- [4] Z.S. Li, W.Z. Cai, R.Z. Su, G.S. Dong, D.M. Huang, X.M. Ding, X.Y. Hou, X. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3425 (1994).
- [5] M.G. Nooney, V. Liberman, R.M. Martin. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1837 (1995).
- [6] L. Koenders, M. Blomacher, W. Mönch. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **6**, 1416 (1988).
- [7] B.J. Skromme, C.J. Sandroff, E. Yablonovich, T.J. Gmitter. *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 2022 (1987).
- [8] P. Moriarty, B. Murphy, L. Roberts, A.A. Cafolla, G. Hughes, L. Koenders, P. Bailey. *Phys. Rev. B*, **50**, 14 237 (1994).
- [9] A.J. Howard, C.I.H. Ashby, J.A. Lott, R.P. Schneider, R.F. Corless. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 1063 (1994).
- [10] G. Beister, J. Maege, D. Grutsche, G. Erbert, J. Sebastian, K. Volel, M. Weyers, J. Wurfl, O.P. Daga. *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2467 (1996).
- [11] T. Ohno, K. Shiraishi. *Phys. Rev. B*, **42**, 11 194 (1990).
- [12] K.N. Ow, X.W. Wang. *Phys. Rev. B*, **54**, 17 661 (1996).
- [13] G. Hirsch, P. Kruger, J. Pollmann. *Surf. Sci.*, **402–404**, 778 (1998).
- [14] J. Tomasi, M. Persico. *Chem. Rev.*, **94**, 2027 (1994).
- [15] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, N.-M. Binh, M. Friedrich, D.R.T. Zahn. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 611 (1998).
- [16] C. Huh, S.-W. Kim, H.-S. Kim, I.-H. Lee, S.-J. Park. *J. Appl. Phys.*, **87**, 4591 (2000).
- [17] B.H. Бессолов, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев, D.R.T. Zahn. *ФТТ*, **41**, 875 (1999).
- [18] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, S. Hohenecker, D.R.T. Zahn. *Phys. Low-Dim. Structur.*, N 9/10, 105 (1998).
- [19] V.N. Bessolov, M.V. Lebedev, Yu.M. Shernyakov, B.V. Tsarenkov. *Mater. Sci. Eng. B*, **44**, 380 (1997).
- [20] R. Hakimi, M.-C. Amann. *Semicond. Sci. Technol.*, **12**, 778 (1997).
- [21] R.G. Parr, W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [22] R.G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- [23] P.W. Ayers, R.G. Parr. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2010 (2000).
- [24] F. Méndez, J.L. Gázquez. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9298 (1994).
- [25] W. Yang, W. Mortier. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5708 (1986).
- [26] P. Piquini, A. Fazzio, A. Dal Pino, Jr. *Surf. Sci.*, **313**, 41 (1994).
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople. *Gaussian 94, Revision D.4* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 1995).
- [28] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [29] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **37**, 785 (1988).
- [30] V.N. Bessolov, E.V. Konenkova, M.V. Lebedev. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2761 (1996).
- [31] Y. Simon-Manso, P. Fuentealba. *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2029 (1998).
- [32] M.V. Lebedev, M. Aono. *J. Appl. Phys.*, **87**, 289 (2000).
- [33] W. Yang, R.G. Parr. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **83**, 8440 (1985).
- [34] H.-D. Barth, K. Buchhold, S. Djafari, B. Reimann, U. Lommatzsch, B. Brutschy. *Chem. Phys.*, **49**, 239 (1998).
- [35] O.M. Cabarcos, C.J. Weinheimer, T.J. Martinez, J.M. Lisy. *J. Chem. Phys.*, **110**, 9516 (1999).
- [36] S.-I. Koizumi, H. Yasumatsu, A. Terasaki, T. Kondow. *J. Chem. Phys.*, **11**, 6565 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

## Role of the sulfide-ion solvation in modification of GaAs surface electronic structure

M.V. Lebedev

loffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St.Petersburg, Russia

**Abstract** A model has been proposed wherein the interaction of adsorbate (after the example of sulfide-ion) with GaAs surface is considered with regard to the effect of the solvation shell. Using quantum-chemical calculations it has been shown that the adsorbate solvation by molecules of different solvent results in a change of the relationship between its acceptor and donor reactivities that has a profound impact on the adsorbate interaction with surface states and therefore on the electronic structure modification of the semiconductor surface.