

# Адсорбция метилтиола на поверхности GaAs(100)-(2 × 4): квантово-химический анализ из первых принципов

© М.В. Лебедев<sup>†</sup>

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

(Получена 13 августа 2007 г. Принята к печати 28 ноября 2007 г.)

Квантово-химические кластерные расчеты в рамках теории функционала плотности использованы для исследования механизма адсорбции молекулы метилтиола CH<sub>3</sub>SH на димер As–As, находящийся на поверхности GaAs(100). Показано, что адсорбция молекулы может происходить путем диссоциации либо связи S–H, либо связи C–S. Наименьшую энергию имеет состояние диссоциативной адсорбции с разрывом связи C–S и образованием молекулы метана и адатома серы, внедренного между поверхностными атомами мышьяка, составляющими димер. Несколько большую энергию имеет состояние диссоциативной адсорбции с разрывом связи S–H, в котором радикал CH<sub>3</sub>S– адсорбируется на атом мышьяка димера, а атом водорода — на атом галлия, связанный с этим атомом мышьяка. Анализ энергий орбиталей показывает, что эти два состояния обеспечивают химическую и электронную пассивацию поверхности полупроводника.

PACS: 68.43.Bc, 68.47.Fg, 82.65.+r

## 1. Введение

Исследования адсорбции органических молекул на поверхности полупроводников и свойств формирующихся границ приобрели в последние годы особую актуальность. С одной стороны, это связано с тем, что размеры активных областей современных полупроводниковых приборов становятся соизмеримыми с размерами атомов и молекул и поэтому свойства поверхностей и гетерограниц во многом определяют характеристики приборов. С другой стороны, органические молекулы часто сами становятся активными элементами современных устройств молекулярной электроники и нанофотоники [1].

Практически неограниченный диапазон молекул и возможность „конструировать“ их свойства делает органические молекулы идеальными адсорбатами для модификации полупроводниковых поверхностей и гетерограниц [2,3], а также для создания молекулярных и гибридных устройств, совместимых с твердотельными электронными и оптоэлектронными приборами [4,5]. Адсорбция органических молекул используется прежде всего для стабилизации поверхности полупроводников в атмосфере, растворах электролитов и физиологических растворах с целью создания функциональных и биосовместимых интерфейсов [6,7] и полупроводниковых приборов [8]. Для этого могут использоваться органические молекулы различных классов, например дикарбоновые кислоты [9], красители различных типов [10,11], а также другие органические соли и кислоты [12,13]. Однако наиболее часто для этих целей сегодня используются тиолы (тиоспирты), представляющие собой органические молекулы с группой –SH [14]. Такие молекулы активней используются для химической и электронной пассивации полупроводниковых поверхностей [14,15], для создания химических сенсоров и биосенсоров [6,16,17], а также с

целью формирования функциональных интерфейсов для связывания полупроводниковых поверхностей с биоматериалами [18].

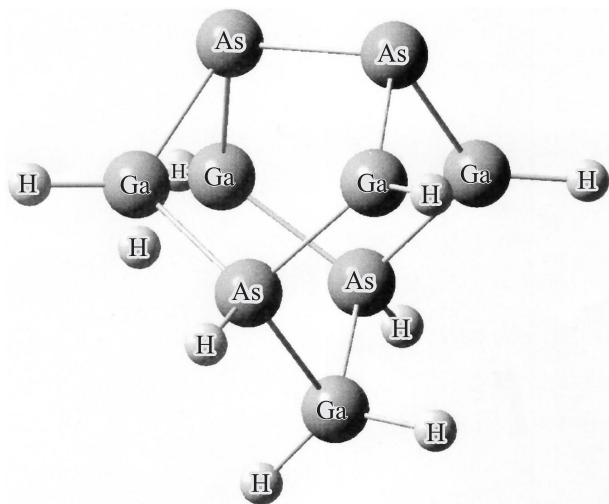
Быстро растущий объем экспериментальных результатов все еще слабо подкреплён теоретическими исследованиями интерфейсов полупроводник/молекула, что во многом сдерживает прогресс в понимании механизмов управления свойствами молекулярных и гибридных устройств. В данной работе с помощью квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности исследовались механизмы адсорбции молекулы метилтиола (CH<sub>3</sub>SH) на мышьяковую поверхность GaAs(100)-(2 × 4), а также электронные свойства формирующихся поверхностей.

Молекула метилтиола является простейшей молекулой класса тиолов и может служить в качестве модельного объекта при рассмотрении реакций с участием алифатических тиолов. Мышьяковая поверхность GaAs(100)-(2 × 4) интересна тем, что при стандартной процедуре травления, используемой для подготовки поверхности к осаждению молекул тиолов на GaAs(100), поверхность покрыта слоем элементарного мышьяка [19]. Кроме того, экспериментально установлено, что при адсорбции на поверхность GaAs(100) входящая в состав молекул тиолов сера связывается главным образом с поверхностными атомами мышьяка [14,20,21].

## 2. Теоретические методы

Поверхность GaAs(100)-(2 × 4) моделировалась при помощи кластера As<sub>4</sub>Ga<sub>5</sub>H<sub>9</sub> (рис. 1). Этот кластер содержит одиночный мышьяковый димер, являющийся основным элементом поверхности GaAs(100) с реконструкцией (2 × 4). Атомы водорода добавляются для насыщения объемных оборванных связей Ga–As. Такие кластеры обладают такой же электронной структурой и конфигурацией поверхностных оборванных связей,

<sup>†</sup> E-mail: mlebd@triati.ioffe.ru



**Рис. 1.** Схематическое изображение кластера  $\text{As}_4\text{Ga}_5\text{H}_9$ , используемого для моделирования мышьякового димера — основного элемента реконструированной поверхности  $\text{GaAs}(100)-(2 \times 4)$ .

как и реконструированная мышьяковая поверхность  $\text{GaAs}(100)$  [22]. Ранее подобные кластеры использовались при проведении квантово-химических исследований процессов взаимодействия водорода и арсина с поверхностью  $\text{GaAs}(100)-(4 \times 2)$  [23,24], при исследовании механизма взаимодействия молекулы  $\text{H}_2\text{S}$  с поверхностью  $\text{GaAs}(100)-(4 \times 2)$  [25], а также при исследовании электронной структуры границы между молекулами алкандитиолов и поверхностью  $\text{GaAs}(100)-(4 \times 2)$  [26].

Квантово-химические расчеты осуществлялись при помощи пакета программ Gaussian 03 [27]. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием комбинированного функционала MPW1PW91, состоящего из обменного и корреляционного функционалов Пердю и Вонга, модифицированных Адамо и Бароне [28,29]. Учет релятивистских эффектов в атомах Ga и As проводился при помощи Штутгарт-Дрезденских электронно-ядерных псевдопотенциалов (SDF) [30,31] и обобщенных базисных функций ( $6d, 7f$ ) для валентных электронов. Для атомов водорода, углерода и серы использовался набор базисных функций  $6-31 + G(d, p)$ . При рассмотрении адсорбции на поверхности кластера, моделирующего поверхность  $\text{GaAs}(100)$ , такая модель позволила адекватно и на хорошем уровне описать все возможные химические процессы и точно рассчитать частоты всех характеристических колебательных мод при разумных затратах машинного времени [25].

Исследования проводились следующим образом. Вначале проводилась полная оптимизация геометрии путем минимизации полной энергии для исходного кластера и изолированной молекулы метилтиола. Затем аналогичным образом проводилась оптимизация геометрии для кластеров  $\text{As}_4\text{Ga}_5\text{H}_9\text{CH}_3\text{SH}$ , в которых составляющие

молекулу тиола атомы C, H и S занимали различные положения на поверхности. При этом всякий раз для оптимизированных структур проводился расчет энергетического положения орбиталей (в том числе самой высокой заполненной молекулярной орбитали, НОМО, и самой низкой вакантной молекулярной орбитали, LUMO) и распределения зарядов по атомам кластеров, а также расчет колебательного спектра. На заключительном этапе работ проводилась оптимизация геометрии и расчет колебательного спектра для переходных состояний между найденными локальными минимумами. Расчет колебательных спектров кластеров использовался, с одной стороны, с целью убедиться в том, что полученная структура действительно соответствует локальному минимуму или переходному состоянию (о чем свидетельствовало отсутствие или наличие в спектре колебательной моды с мнимой частотой), а с другой стороны, с целью получить нулевую поправку для энергии, учитывающую нулевые колебания молекул, которая принималась во внимание при расчетах полных энергий для построения энергетических диаграмм химических реакций.

### 3. Результаты

При оптимизации геометрии не было обнаружено никакого основного состояния, соответствующего молекулярной адсорбции молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  на димере As—As. Оптимизированные структуры стационарных состояний, соответствующие диссоциативной адсорбции молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  на димере As—As, показаны на рис. 2. Энергии этих состояний относительно суммарной энергии исходных реагентов (изолированной молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  и кластера  $\text{As}_4\text{Ga}_5\text{H}_9$ ) с учетом поправок на нулевые колебания приведены в таблице, где указываются также частоты характеристических колебаний.

Энергия каждого из обнаруженных состояний диссоциативной адсорбции молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  на димере As—As выше, чем суммарная энергия молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  и кластера, моделирующего димер As—As. Было обнаружено, что молекула метилтиола может диссоциировать на поверхности  $\text{GaAs}(100)-(2 \times 4)$  путем разрыва либо связи S—H, либо связи C—S. В первом случае молекула диссоциирует на метилтиолат  $\text{CH}_3\text{S}^-$  и атом водорода (состояния  $2a, 2c$ ), а во втором — на атом серы и молекулу метана (состояния  $2b, 2d$ ).<sup>1</sup> При этом радикал  $\text{CH}_3\text{S}^-$  (или соответственно атом серы) либо адсорбируется на один из атомов мышьяка, составляющих димер (состояния  $2a, 2b$ ), либо внедряется между этими атомами мышьяка (состояния  $2c, 2d$ ).

При диссоциативной адсорбции молекулы метилтиола с разрывом связи S—H происходит частичный перенос электронного заряда от поверхностных атомов полупроводника на адсорбированные фрагменты молекулы

<sup>1</sup> Обозначения  $2a, 2b, 2c, 2d$  относятся к атомным структурам стационарных состояний, показанным соответственно на рис. 2,  $a, b, c, d$ .

Энергии стационарных состояний диссоциативной адсорбции молекулы CH<sub>3</sub>SH на димер As–As с учетом поправки на энергию нулевых колебаний, отсчитываемые относительно суммарной энергии изолированной молекулы CH<sub>3</sub>SH и кластера As<sub>4</sub>Ga<sub>5</sub>N<sub>9</sub>, а также рассчитанные частоты характеристических колебательных мод

Состояние	Энергия, эВ	Частоты характеристических колебаний, см <sup>-1</sup> (тип колебаний)
2a	1.05	365 (продольные колебания связи As–S) 675 (продольные колебания связи S–C)
2b	1.44	419 (продольные колебания связи As–S)
2c	1.81	327 (колебания атома S между атомами As) 668 (продольные колебания связи S–C)
2d	0.85	297 (вертикальные колебания атома S) 360 (колебания атома S между атомами As)

Примечание. Колебательные моды на рис. 2 показаны стрелками.

метилтиола. В состоянии 2a суммарный положительный заряд всех атомов кластера, описывающих поверхность полупроводника, составляет примерно +0.14e, а в состоянии 2c +0.18e. При этом в обоих случаях на радикале метилтиолате сосредоточен отрицательный заряд, равный приблизительно -0.07e, а оставшийся отрицательный заряд локализован на адатоме водорода.

Еще более сильное перераспределение заряда происходит при диссоциативной адсорбции молекулы метилтиола с разрывом связи C–S. В состоянии 2b и в состоянии 2d суммарный положительный заряд всех атомов кластера, описывающего поверхность полупроводника, составляет примерно +0.4e и +0.46e соответственно. При этом на атоме серы локализован отрицательный

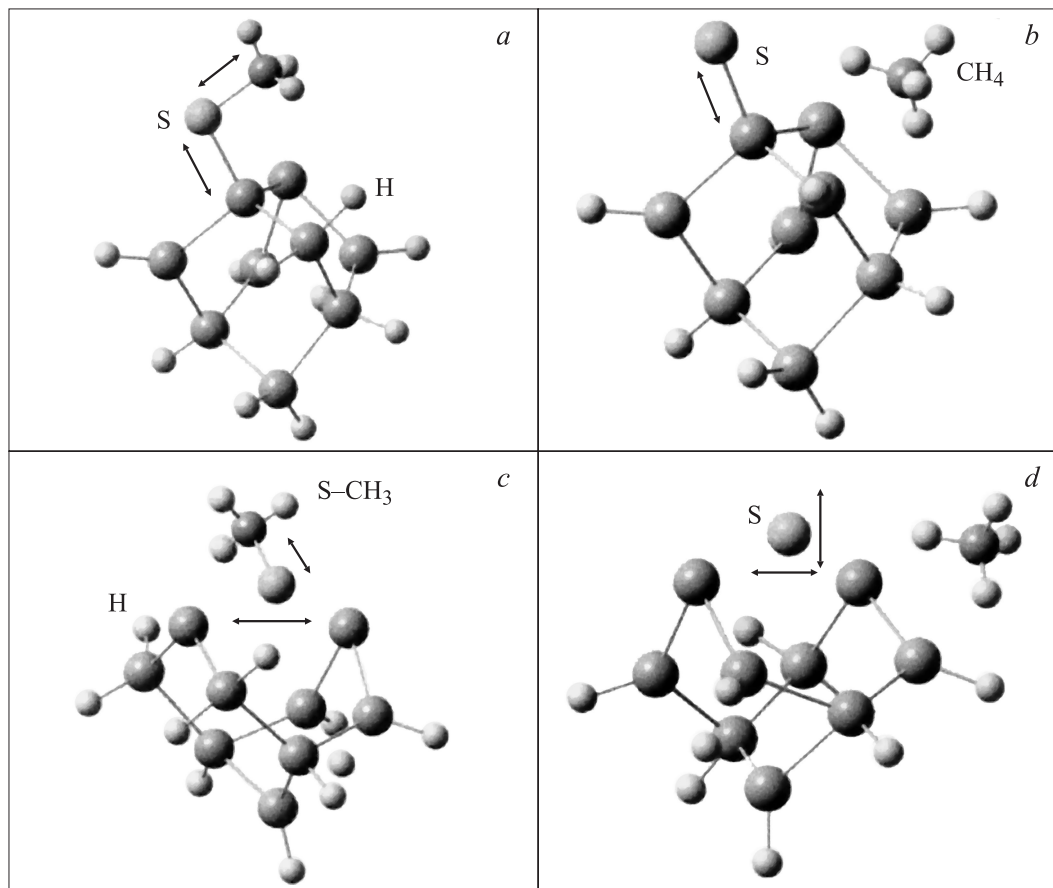
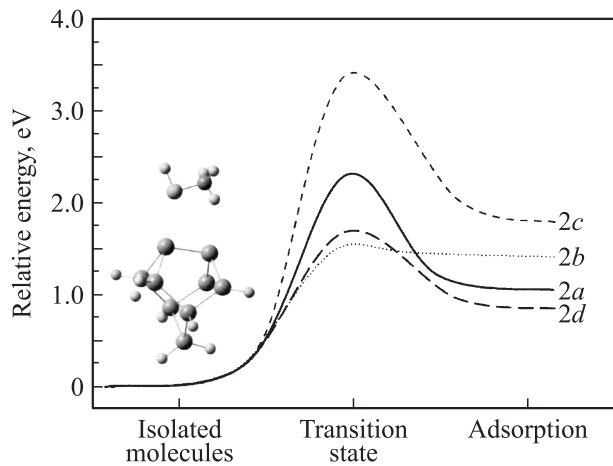


Рис. 2. Схематическое изображение состояний, соответствующих локальным минимумам поверхности потенциальной энергии при адсорбции молекулы CH<sub>3</sub>SH на димер As–As, находящийся на поверхности GaAs(100). Стрелками показаны характеристические моды колебаний атома серы.



**Рис. 3.** Участок поверхности потенциальной энергии, показывающий энергетические барьеры для перехода изолированной молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  в различные состояния диссоциативной адсорбции на поверхности  $\text{GaAs}(100)-(2 \times 4)$ . Нулевой энергии соответствует суммарная энергия изолированной молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  и кластера  $\text{As}_4\text{Ga}_5\text{H}_9$  с учетом поправок на нулевые колебания.

заряд примерно такой же величины. Таким образом, формирующаяся связь адсорбата с поверхностью полупроводника является существенно более ионной, а формирующаяся поверхность обладает более высоким дипольным моментом.

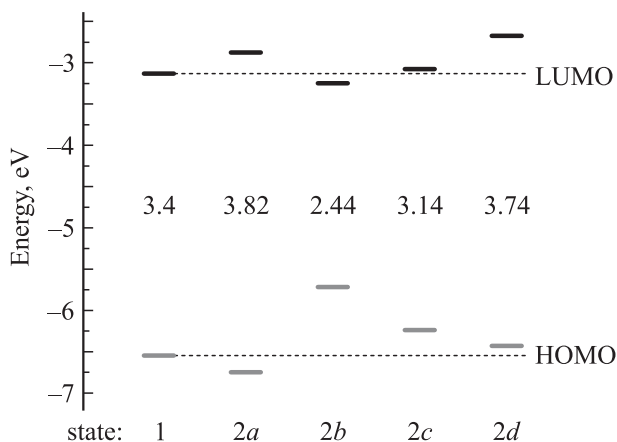
На рис. 3 показаны энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть для диссоциативной адсорбции изолированной молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  на кластер, моделирующий димер  $\text{As}-\text{As}$ . Для определения энергий данных барьеров проводились оптимизация геометрии и расчет колебательных спектров соответствующих переходных состояний. Наименьшие барьеры необходимо преодолеть для адсорбции в состоянии  $2b$  (1.44 эВ) и  $2d$  (1.7 эВ), соответствующие диссоциации молекулы метилтиола с разрывом связи  $\text{C}-\text{S}$ . При этом барьер для обратного перехода из состояния  $2b$  практически отсутствует (рис. 3, таблица).

Для адсорбции в состояние  $2a$  необходимо преодолеть барьер  $\sim 2.3$  эВ. Барьер для десорбции из этого состояния равен  $\sim 1.3$  эВ (рис. 3), что существенно ниже барьера для миграции атома водорода вдоль димера на соседний атом галлия, связанный с вакантным атомом мышьяка димера ( $\sim 2.4$  эВ), а также для перехода в любое другое состояние диссоциативной адсорбции  $2b-2d$  ( $\sim 2-3$  эВ).

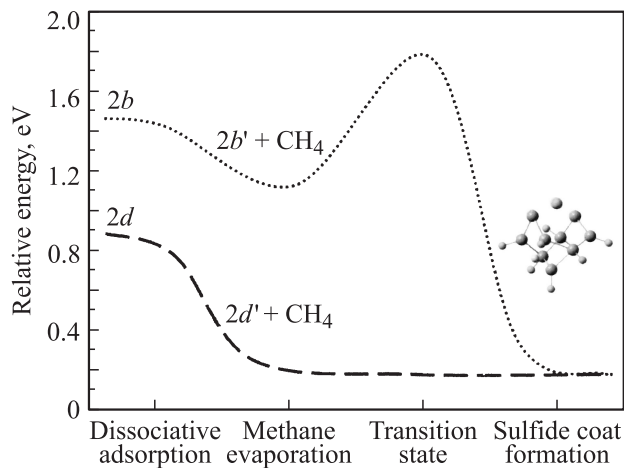
Максимальный барьер ( $\sim 3.4$  эВ) необходимо преодолеть для адсорбции в состояние  $2c$  (рис. 3), поэтому для адсорбции в данное состояние необходимо внешнее возбуждение. Это же состояние имеет максимальную энергию из всех обнаруженных основных состояний диссоциативной адсорбции, в то время как наименьшую энергию имеет состояние  $2d$  (таблица).

На рис. 4 показано относительное положение орбиталей HOMO и LUMO, а также разность энергий этих орбиталей как для чистой поверхности  $\text{GaAs}(100)-(2 \times 4)$  (кластер, изображенный на рис. 1, — состояние 1 на рис. 4), так и для различных основных состояний диссоциативной адсорбции (рис. 2). Положения HOMO и LUMO характеризуют границы валентной зоны и зоны проводимости на поверхности полупроводника. Разность энергии HOMO и LUMO определяет химическую жесткость поверхности полупроводника, являющуюся одним из индексов реакционной способности в рамках теории функционала плотности [32,33]. Чем выше жесткость системы, тем система будет более устойчива к химическим превращениям. С другой стороны, если поверхность полупроводника характеризуется наличием состояний в запрещенной зоне (как это характерно, например, для поверхности  $\text{GaAs}(100)$ ), то высокое значение жесткости должно свидетельствовать не только о большой ширине запрещенной зоны на поверхности, но и о низкой плотности поверхностных состояний вблизи уровня Ферми [34], вызывающих нежелательную безызлучательную рекомбинацию. Экспериментально увеличение поверхностной запрещенной зоны наблюдалось при сульфидной пассивации поверхности  $\text{InP}(100)$  [35]. Таким образом, чем выше химическая жесткость поверхности, тем выше степень как химической, так и электронной пассивации поверхности полупроводника.

Мышьяковая поверхность  $\text{GaAs}(100)$  характеризуется сравнительно высокой степенью химической и электронной пассивации [36]. Видно, что как при адсорбции в состояние  $2a$ , так и при адсорбции в состояние  $2d$  жесткость поверхности несколько увеличивается по сравнению с чистой поверхностью  $\text{GaAs}(100)-(2 \times 4)$ . С другой стороны, состояния  $2b$  и  $2c$ , а также все



**Рис. 4.** Энергетические положения наивысших заполненных молекулярных орбиталей (HOMO) и наинизших вакантных молекулярных орбиталей (LUMO), рассчитанные для кластера  $\text{As}_4\text{Ga}_5\text{H}_9$ , моделирующего исходную поверхность  $\text{GaAs}(100)-(2 \times 4)$  (1), и для всех состояний диссоциативной адсорбции молекулы  $\text{CH}_3\text{SH}$  на поверхности  $\text{GaAs}(100)-(2 \times 4)$  ( $2a-2d$ ). Приведены значения (в эВ) зазора HOMO–LUMO (химической жесткости) для соответствующих состояний.



**Рис. 5.** Участок поверхности потенциальной энергии, относящийся к формированию на поверхности GaAs(100)-(2 × 4) сульфидного покрытия из состояний диссоциативной адсорбции  $2b$  и  $2d$ . Нулевая энергия та же, что и на рис. 3.

переходные состояния характеризуются сравнительно малыми значениями жесткости, что, согласно теории функционала плотности [32,33], свидетельствует об их химической неустойчивости.

Итак, при адсорбции молекулы метилтиола на поверхность GaAs(100)-(2 × 4) можно ожидать диссоциативной адсорбции в состоянии  $2a$  (адсорбция радикала метилтиола  $\text{CH}_2\text{S}$  на атом мышьяка димера, а атома водорода на связанный с ним атом галлия). Кроме того, довольно вероятно также диссоциативная адсорбция молекулы метилтиола в состояниях  $2b$  и  $2d$  (хотя состояние  $2b$  характеризуется очень малым барьером десорбции и малой химической жесткостью). Для этих двух состояний характерно наличие на поверхности адсорбированных атомов серы, а также несвязанных с поверхностью молекул метана (рис. 2). При уходе молекул метана на бесконечность (как это должно произойти при адсорбции в газовой фазе) образуются состояния  $2b'$  и  $2d'$ , которые можно описать кластерами  $\text{As}_4\text{Ga}_5\text{H}_9\text{S}$ , с атомом серы, занимающим то же положение, что и в состояниях соответственно  $2b$  или  $2d$ . Суммарная энергия состояния  $2b'$  и изолированной молекулы метана меньше полной энергии состояния  $2b$  на 0.25 эВ. Суммарная энергия состояния  $2d'$  и изолированной молекулы метана меньше полной энергии состояния  $2d$  на 0.6 эВ. Таким образом, при уходе молекулы метана на бесконечность энергия системы в любом случае уменьшается (рис. 5). При этом химическая жесткость состояния  $2b'$  уменьшается до 2.22 эВ, в то время как химическая жесткость состояния  $2d'$  остается такой же, как и химическая жесткость состояния  $2d$  до ухода молекулы метана. Соответственно состояние  $2b'$  является неустойчивым и возможен переход атома серы из положения, соответствующего состоянию  $2b$  ( $2b'$ ), в положение, соответствующее состоянию  $2d$  ( $2d'$ ), для

чего необходимо преодолеть сравнительно небольшой барьер,  $\sim 0.7$  эВ (рис. 5).

Таким образом, можно заключить, что при адсорбции молекул метилтиола на мышьяковую поверхность GaAs(100)-(2 × 4) будет происходить либо формирование слоя органических радикалов метилтиолатов  $\text{CH}_3\text{S}$  и атомов водорода, либо формирование слоя сульфидов мышьяка, сопровождающееся десорбцией молекул метана. При этом сульфиды мышьяка будут образованы атомами серы, встраиваемыми между атомами мышьяка, формирующими димер (рис. 2,  $d$ ), поскольку другое возможное состояние  $2b$  является неустойчивым из-за низкого значения химической жесткости, незначительного барьера для десорбции, а также сравнительно небольшого барьера для перехода в состояние  $2d$ .

#### 4. Обсуждение результатов

Итак, на основе оптимизации геометрии и анализа электронной структуры различных основных и переходных состояний диссоциативной адсорбции молекул метилтиола можно сделать вывод о том, что наиболее вероятными каналами реакций, в результате которых формируется устойчивая пассивированная поверхность GaAs(100), будут либо формирование слоя метилтиолата и атомов водорода (состояние  $2a$ ), либо формирование сульфидного покрытия, геометрию которого приблизительно описывает состояние  $2d$ .

Экспериментально механизм взаимодействия молекул небольших алифатических тиолов с поверхностями GaAs изучался на примере адсорбции метилтиола на поверхности GaAs(110) [37,38], а также адсорбции этилтиола и пропилтиола на галлиевой поверхности GaAs(100) [39,40]. Кроме того, были проведены квантово-химические исследования химических связей, возникающих при адсорбции радикала пентатиолата на мышьяковой поверхности GaAs(100) [41].

Было, в частности, показано, что основным механизмом взаимодействия молекул тиолов с поверхностью GaAs(100) является диссоциативная адсорбция молекул тиолов с образованием адсорбированных тиолатов и атомов водорода [39,40]. Этот случай аналогичен состоянию  $2a$ . При нагревании такой поверхности адсорбированные тиолаты могут соединиться с атомами водорода, в результате чего происходит рекомбинационная десорбция молекул тиолов [40]. Экспериментально было установлено, что энергия, необходимая для рекомбинационной десорбции молекул этилтиола с галлиевой поверхности GaAs(100), находится в пределах от 0.95 до 1.45 эВ [39]. Полученное в данной работе значение  $\sim 1.3$  эВ для энергии активации рекомбинационной десорбции метилтиола с поверхности GaAs(100)-(2 × 4) из состояния  $2a$  (рис. 3) находится в хорошем согласии с этими экспериментальными данными.

Кроме того, при рассмотрении адсорбции молекул этилтиола и пропилтиола на галлиевой поверхности

GaAs(100) при определенной температуре наблюдалось образование сульфидного покрытия, сопровождающееся десорбцией с поверхности алканов и алкенов. Этот механизм аналогичен формированию состояний *2b* и *2d*. Согласно расчетам, формирование сульфидного покрытия должно происходить в один этап за счет диссоциации молекулы метилтиола путем разрыва связи C–S без образования каких-либо промежуточных состояний, включающих адсорбцию углеводородного радикала. На это указывает низкое значение энергии активации для формирования состояний *2b* и *2d* и высокое значение энергии активации для перехода из состояния *2a* в любое другое состояние диссоциативной адсорбции ( $\sim 2\text{--}3$  эВ).

При исследовании адсорбции молекул метилтиола на поверхности GaAs(110) было установлено, что молекулы адсорбируются по молекулярному механизму и их десорбция происходит при температуре  $\sim 310$  К [37,38]. Однако при расчетах, выполненных в данной работе для описания адсорбции метилтиола на поверхности GaAs(100)-(2 × 4), не было обнаружено основного состояния, соответствующего молекулярной адсорбции. Состояние молекулярной адсорбции на поверхности GaAs(110) может быть обусловлено наличием на поверхности полупроводника атомов галлия. Именно взаимодействием с вакантными молекулярными орбиталями атомов галлия объяснялась наблюдаемая аномально высокая энергия молекулярной адсорбции CH<sub>3</sub>SH на поверхности GaAs(110) [42]. Предполагалось, что образование состояния молекулярной адсорбции молекул CH<sub>3</sub>SH на поверхности GaAs(110) обусловлено притяжением диполей S–H молекул к диполям Ga–As поверхности [37].

Адсорбция и десорбция молекул метилтиола на мышьяковой поверхности GaAs(100)-(2 × 4) может в принципе сопровождаться и другими процессами. В частности, при исследовании поверхности GaAs(110), покрытой слоем метилтиола, было установлено, что под действием ультрафиолетового излучения может происходить десорбция молекул диметилсульфида [38]. Кроме того, нельзя полностью исключить и образование молекул водорода из двух соседних адатомов, в результате чего на поверхности может остаться слой органических радикалов (хотя экспериментально подобный механизм наблюдался только для значительно более крупных молекул тиолов, способных формировать самоорганизующийся молекулярный слой [21,26,40]). Однако для исследования этих процессов необходимо рассматривать адсорбцию нескольких молекул тиола на кластерах, содержащих большее количество атомов полупроводника, для чего требуется существенное увеличение машинного времени.

Анализ зарядового состояния атомов показал, что природа связи атомов серы с поверхностью в устойчивых конфигурациях *2a* и *2d* будет различной. В конфигурации *2d* химическая связь серы с атомом мышьяка будет более ионной, а дипольный момент поверхности

будет более высоким, чем в конфигурации *2a*. Экспериментально это может проявляться в виде увеличения химического сдвига в спектрах фотоэмиссии компоненты, соответствующей связям As–S, а также в виде увеличения энергии ионизации поверхности. Варьирование химического сдвига связей As–S в спектрах фотоэмиссии, сопровождаемое изменением энергии ионизации, наблюдалось, например, при адсорбции сульфидионов из различных растворителей на поверхности GaAs(100) [43]. Это указывало на различие атомных структур поверхностей, построенных из одних и тех же атомов, но сформированных при разных условиях адсорбции.

## 5. Заключение

Квантово-химические кластерные расчеты методом функционала плотности использованы для оптимизации геометрии и вычисления энергетических параметров и характеристических колебательных частот различных стационарных и переходных состояний, возникающих при адсорбции молекулы метилтиола CH<sub>3</sub>SH на димер As–As, находящийся на поверхности GaAs(100). Показано, что адсорбция молекулы может происходить путем диссоциации либо связи S–H, либо связи C–S. Наименьшую энергию имеет состояние диссоциативной адсорбции с разрывом связи C–S и образованием молекулы метана и адатома серы, внедренного между поверхностными атомами мышьяка, составляющими димер. Несколько большую энергию имеет состояние диссоциативной адсорбции с разрывом связи S–H, при котором радикал CH<sub>3</sub>S– адсорбируется на атом мышьяка димера, а атом водорода — на атом галлия, связанный с этим атомом мышьяка. Анализ энергетического положения орбиталей показал, что эти два состояния обеспечивают химическую и электронную пассивацию поверхности полупроводника.

Данная работа была поддержана грантом Санкт-Петербургского научного центра Российской академии наук.

## Список литературы

- [1] М.В. Алфимов. Изв. РАН. Сер. хим., № 7, 1303 (2004).
- [2] S.F. Bent. J. Phys. Chem. B, **106**, 2830 (2002).
- [3] A. Vilan, D. Cahen. Trends Biotechnol., **20**, 22 (2002).
- [4] S. Lodha, D.B. Janes. J. Appl. Phys., **100**, 024 503 (2006).
- [5] T. Minari, Y. Miyata, M. Terayama, T. Nemoto, T. Nishinaga, K. Komatsu, S. Isoda. Appl. Phys. Lett., **88**, 083 514 (2006).
- [6] L. Mohaddes-Ardabili, L.J. Martínez-Miranda, J. Silverman, A. Christou, L.G. Salamanca-Riba, M. Al-Sheikhly, W.E. Bentley, F. Ohuchi. Appl. Phys. Lett., **83**, 192 (2003).
- [7] Y. Cho, A. Ivanisevic. J. Phys. Chem. B, **109**, 12 731 (2005).
- [8] K.-Y. Park, S.-W. Han, M.-S. Kim, S.-Y. Choi. Electron. Lett., **40**, 203 (2004).
- [9] A. Vilan, A. Shanzer, D. Cahen. Nature, **40**, 4166 (2000).

- [10] N. Papageorgiou, Y. Ferro, J.M. Layet, L. Giovanelli, A.J. Mayne, G. Dujardin, H. Oughaddou, G. Le Lay. Appl. Phys. Lett., **82**, 2518 (2003).
- [11] I. Nevo, S.R. Cohen. Surf. Sci., **583**, 297 (2005).
- [12] M.P. Stewart, F. Maya, D.V. Kosynkin, S.M. Dirk, J.J. Stapleton, C.L. McGuinness, D.L. Allara, J.M. Tour. J. Amer. Chem. Soc., **126**, 370 (2004).
- [13] A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, J.E. Beghdadi, F. Debontridder, P. Brogueira, R. Naaman, M.R. Vilar. Langmuir, **21**, 8765 (2005).
- [14] S.R. Lunt, G.N. Ryba, P.G. Santangelo, N.S. Lewis. J. Appl. Phys., **70**, 7449 (1991).
- [15] C.L. McGuinness, A. Shaporenko, M. Zharnikov, A.V. Walker, D.L. Allara. J. Phys. Chem. C, **111**, 4226 (2007).
- [16] F. Seker, K. Meeker, T.F. Kuech, A.B. Ellis. Chem. Rev., **100**, 2505 (2000).
- [17] S.M. Luber, K. Adlkofer, U. Rant, A. Ulman, A. Götzhäuser, M. Grunze, D. Schuh, M. Tanaka, M. Tornow, G. Abstreiter. Physica E, **21**, 1111 (2004).
- [18] E. Sackmann, M. Tanaka. Trends Biotechnol., **18**, 58 (2000).
- [19] K. Adlkofer, M. Tanaka. Langmuir, **17**, 4267 (2001).
- [20] Y. Jun, X.Y. Zhu, J.W.P. Hsu. Langmuir, **22**, 3627 (2006).
- [21] A. Shaporenko, K. Adlkofer, L.S.O. Johansson, M. Tanaka, M. Zharnikov. Langmuir, **19**, 4992 (2003).
- [22] M.D. Pashley. Phys. Rev. B, **40**, 10 481 (1989).
- [23] Q. Fu, L. Li, R.F. Hicks. Phys. Rev. B, **61**, 11 034 (2000).
- [24] Q. Fu, L. Li, C.H. Li, M.J. Begarney, D.C. Law, R.F. Hicks. J. Phys. Chem. B, **104**, 5595 (2000).
- [25] M.B. Лебедев. ФТТ, **48**, 152 (2006).
- [26] J.W.P. Hsu, D.V. Lang, K.W. West, Y.-L. Loo, M.D. Halls, K. Raghavachari. J. Phys. Chem. B, **109**, 5719 (2005).
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople. *GAUSSIAN 03: Revision C.01* (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004).
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. Phys. Rev. B, **54**, 16 533 (1996).
- [29] C. Adamo, V. Barone. J. Chem. Phys., **108**, 664 (1998).
- [30] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss. Mol. Phys., **65**, 1321 (1988).
- [31] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss. Mol. Phys., **80**, 1431 (1993).
- [32] R.G. Parr, W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules* (Oxford University Press and Clarendon Press, N.Y.-Oxford, 1989).
- [33] P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker. Chem. Rev., **103**, 1793 (2003).
- [34] W. Yang, R.G. Parr. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **82**, 6723 (1985).
- [35] C.E. Mitchell, I.G. Hill, A.B. McLean, Z.H. Lu. Appl. Surf. Sci., **104/105**, 434 (1996).
- [36] V.L. Alperovich, O.E. Tereshchenko, N.S. Rudaya, D.V. Sheglov, A.V. Latyshev, A.S. Terekhov. Appl. Surf. Sci., **235**, 249 (2004).
- [37] N. Camillone III, K.A. Khan, R.M. Osgood. Surf. Sci., **453**, 83 (2000).
- [38] N. Camillone III, K. Abib, K.A. Khan, D. Mocuta, R.M. Osgood. J. Phys. Chem. B, **106**, 12 491 (2002).
- [39] N.K. Singh, D.C. Doran. Surf. Sci., **422**, 50 (1999).
- [40] S. Donev, N. Brack, N.J. Paris, P.J. Pigram, N.K. Singh, B.F. Usher. Langmuir, **21**, 1866 (2005).
- [41] O. Voznyy, J.J. Dubowski. J. Phys. Chem. B, **110**, 23 619 (2006).
- [42] R. Osgood. Chem. Rev., **106**, 4379 (2006).
- [43] M.V. Lebedev, Th. Mayer, W. Jaegermann. Surf. Sci., **547**, 171 (2003).

Редактор Л.В. Шаронова

### Methylthiol adsorption at GaAs(100)-(2 × 4): ab initio quantum-chemical analysis

M.V. Lebedev

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

**Abstract** Quantum-chemical density functional cluster calculations are used to study mechanism of adsorption of methylthiol molecule CH<sub>3</sub>SH on an As–As dimer occurred on CaAs(100) surface. It is shown that the adsorption of the molecule can proceed through dissociation of S–H of C–S bond. The lowest energy has the state dissociative adsorption with the rupture of C–S bond and formation of the methane molecule and sulfur adatom incorporated between arsenic surface atoms constituting dimer. A somewhat higher energy has the state of dissociative adsorption with the rupture of the S–H bond. In this state the CH<sub>3</sub>S–radical is adsorbed on an arsenic atom constituting dimer and the hydrogen atom is adsorbed on a gallium atom bonded to this arsenic atom. These two states provide chemical and electronic passivation of the semiconductor surface.