

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 620.3+544.18+548.25

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДАТОМОВ ИНДИЯ НА РЕКОНСТРУКЦИЯХ ПОВЕРХНОСТЕЙ GaAs(001) и AlAs(001)

© 2024 г. В. А. Ролдугин^{1,*}, М. А. Солдатов¹

¹Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*E-mail: roldugin.victor@gmail.com

Поступила в редакцию 05.12.2023 г.

После доработки 22.12.2023 г.

Принята к публикации 22.12.2023 г.

GaAs/AlAs(001) (2×4) является одной из наиболее оптимальных подложек для применения в оптоэлектронике и нанофотонике. Капельная эпитаксия позволяет получать высококачественные массивы квантовых точек (КТ) с заданными свойствами, однако подробный механизм осаждения и последующего эпитаксиального роста все еще остается под вопросом. В данной работе изучен механизм роста КТ индия на различных поверхностях GaAs/AlAs(001) с помощью расчетов в рамках теории функционала плотности. Показано, что релаксация структуры, при которой координаты атомов подложки могут изменяться под влиянием адатома, является прямым методом моделирования процессов адсорбции. Полученные результаты хорошо согласуются с традиционными методами и известными данными. Предлагаемый подход может стать стандартной практикой и расширить понимание капельной эпитаксии.

DOI: 10.56304/S199272232360112X

ВВЕДЕНИЕ

Массивы полупроводниковых квантовых точек (КТ) имеют большое значение благодаря их многообещающему применению в оптоэлектронике и нанофотонике. Капельная эпитаксия — это двухэтапный механизм роста молекулярно-лучевой эпитаксии, в котором на начальном этапе предполагаются образование металлических капель и их последующая кристаллизация во время осаждения второго неметаллического компонента. Такой подход расширяет набор материалов, подходящих для формирования КТ, и позволяет получать недеформированные структуры с независимым контролем размера, поверхностной плотности и химического состава [1]. Однако механизм зарождения капель, формирования ансамблей и последующего роста островков до сих пор изучен не в полной мере [2, 3]. Более того, при капельной эпитаксии в зависимости от экспериментальных условий рост может происходить по механизму как Странского—Крыстанова, так и Вольмера—Вебера, поэтому точный режим реализуемого роста остается неоднозначным [4].

GaAs(001) является одной из наиболее подходящих полупроводниковых поверхностей для практического применения в большинстве оптоэлектронных и нанофотонных устройств [5, 6]. В зависимости от метода осаждения и условий

синтеза, особенно стехиометрии, поверхность GaAs(001) демонстрирует большое разнообразие поверхностных реконструкций [7–10]. Оканчивающаяся мышьяком реконструкция GaAs(001) (2×4) с образованными на поверхности димерами As представляет особый интерес не только из-за своей важности для эпитаксиального роста GaAs, но и поскольку осаждение обычно выполняется при избыточном давлении мышьяка, что приводит к получению фазы, насыщенной As [11, 12].

Во многих работах процессы осаждения в капельной эпитаксии рассматриваются на основе подходов многочастичного моделирования [4, 13, 14] или энергии адсорбции одиночного адатома [11, 15–17]. В последних, как правило, используют заранее подготовленные зафиксированные модели поверхности и просто оценивают энергию адсорбции адатома в некоторых специфических положениях, чтобы найти наиболее энергетически выгодное. Такой подход не в полной мере моделирует процесс адсорбции, поскольку координаты атомов подложки остаются зафиксированными и не могут изменяться под воздействием адсорбции адатомов.

В данной работе изучен механизм роста КТ индия на различных поверхностях GaAs/AlAs(001). Проведено теоретическое моделирование для описания поведения адатома, который выступает

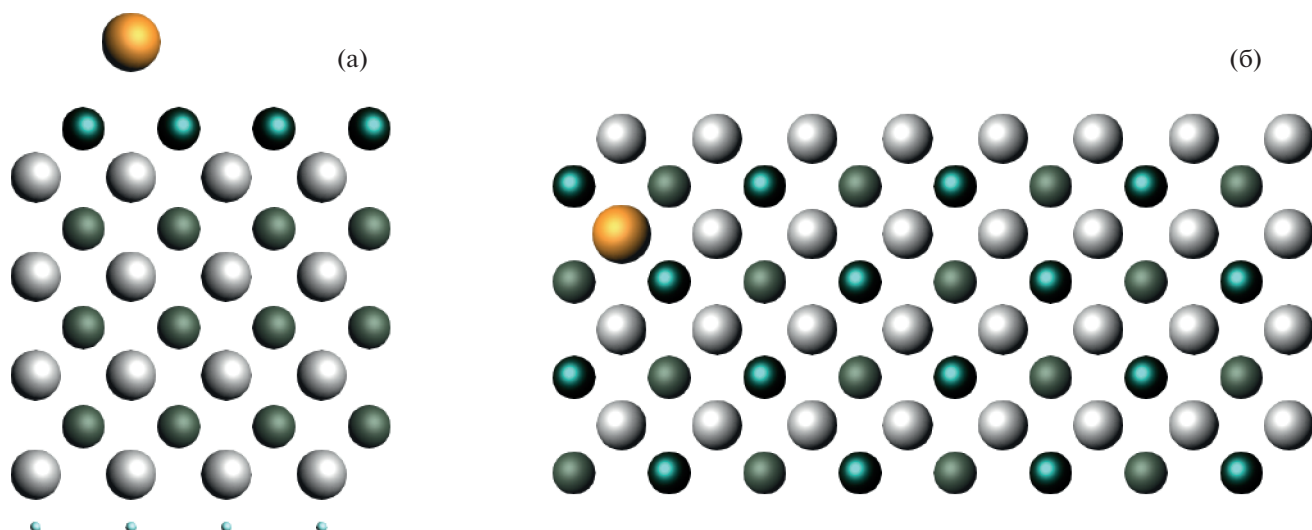


Рис. 1. Итоговая структура реконструкции 2×4 GaAs(001): а — вид сбоку, б — сверху; In показан желтым цветом, верхний слой As — бирюзовым, остальные слои As — зеленым, Ga — белым, H — светло-голубым.

в качестве исходного зародыша для формирования КТ, и оценки его подвижности в процессе осаждения. В ходе оптимизации геометрии адатом адсорбируется на поверхности и занимает наиболее энергетически выгодное положение, вызывая перестроение структуры нескольких поверхностных слоев подложки. С помощью расчетов в рамках теории функционала плотности (ТФП) была оценена энергия адсорбции адатома In для различных конфигураций подложек с дополнительными монослоями атомов Ga и Al и со смачиванием (тот же тип атомов, что и адсорбат).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методика вычислений. Квантово-химические расчеты проводили с помощью программного пакета Amsterdam Modeling Suite (BAND 2021.105) [18]. Оптимизацию геометрии и оценку энергии адсорбции выполняли с использованием ТФП. Базисный набор тройного ζ с функцией поляризации использовали в рамках обобщенного градиентного приближения с обменно-корреляционным функционалом Пердью—Бурке—Эрнцера. Для ускорения расчетов часть остоновых орбиталей замораживали и не учитывали в расчетах. В процедуре самосогласования электронной структуры участвовали орбитали $4d$, $5s$, $5p$ для атомов индия, $3d$, $4s$, $4p$ для атомов галлия и мышьяка, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ для атомов алюминия. В данном подходе остоновые орбитали каждого атомного элемента рассчитывали 1 раз для одиночного атома и фиксировали при дальнейших расчетах. Сетка K -точек в трехмерном обратном пространстве, используемая для интегрирования по зоне Бриллюэна, имела размер $1 \times 1 \times 1$. Спиновую поляризацию свободного атома индия не учитывали.

Структурные модели. Параметры расчета оптимизировали на основе периодических структур кубических кристаллов GaAs (COD № 9008845) и AlAs (COD № 9008830) [19]. Основными критериями были наилучшая сходимость параметра решетки с экспериментальными данными, полученными методом рентгеновской дифракции, и наименьшее время расчета.

Затем оптимизированные параметры решетки для структур GaAs ($5.6682 \text{ \AA}$) и AlAs ($5.6658 \text{ \AA}$) использовали для создания суперъчейки $2 \times 2 \times 4$. Каждый пласт из восьми слоев толщиной $\sim 9.9 \text{ \AA}$ полученной периодической структуры отделялся от следующего по оси Z полостью не менее $23 \text{ \AA}$. Таким образом подготовили модель реконструкции поверхности (001) (2×4) с конечным слоем мышьяка (рис. 1). Кроме того, полученная подложка была пассивирована путем добавления монослоя атомов водорода на нижнем крае для минимизации влияния соседней поверхности. В процессе оптимизации геометрии два нижних слоя подложки, а также атомы водорода оставались зафиксированными.

Исходное положение адатома индия выбирали с заведомо избыточным расстоянием до поверхности для моделирования процесса адсорбции. Адатом занимает положение между двумя соседними атомами поверхностного слоя, так называемое “мостиковое” положение.

Энергия адсорбции. Энергию связи адатома с подложкой (энергию адсорбции) оценивали по стандартной методике согласно уравнению [15, 20]:

$$E_{\text{адсорбции}} = E_{\text{система}} - E_{\text{адсорбент}} - E_{\text{адсорбат}},$$

где $E_{\text{адсорбент}}$ — энергия образования исходной “чистой” подложки, $E_{\text{адсорбат}}$ — энергия одиночно-

го атома индия (адатома) в вакууме, $E_{\text{система}}$ — энергия образования оптимизированной системы с адатомом на поверхности.

Отметим, что полученные по этой методике значения не характерны для традиционного понимания энергии адсорбции, поскольку включают в себя не только связь адсорбированного атома, но и вклад релаксации подложки. Такой подход имеет некоторые преимущества, поскольку он частично моделирует физический процесс адсорбции адатомов, а не просто рассчитывает энергию адсорбции на фиксированной подложке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе рассмотрены несколько возможных конфигураций поверхностей как GaAs (табл. 1), так и AlAs (табл. 2), таких как чистая подложка, оканчивающаяся слоем мышьяка и металла, подложка с добавленным монослоем другого металла и, наконец, оканчивающаяся слоем As поверхность со смачиванием (дополнительный промежуточный слой атомов индия). Энергия одиночного атома индия в вакууме (адатома) была оценена равной 0.0112 эВ, это значение затем использовали для всех расчетов энергии адсорбции.

Выявлено, что смачивание толщиной один монослой повышает энергию адсорбции адатомов на 44% для подложки GaAs (с -12.6 до -7.1) и на 45% для AlAs (с -13.2 до -7.3), показывая наибольший результат среди всех рассмотренных конфигураций (рис. 2, табл. 1, 2). На практике это приводит к повышению подвижности адатомов и, как следствие, уменьшению плотности капель [4, 21]. Это может быть признаком того, что адатом индия остается на вершине смачивающего слоя, не встраиваясь в него, и может диффундировать на большее расстояние по поверхности. Следовательно, получаемые КТ должны иметь меньшую плотность из-за более вероятного образования островков.

Напротив, добавление монослоя алюминия на подложку GaAs уменьшает энергию адсорбции на 7% по сравнению с исходной поверхностью (с -12.6 до -13.5). Более того, анализ поведения адатомов на чистых подложках GaAs и AlAs также показывает, что увеличение содержания Al приводит к более низкой (на 5%) энергии адсорбции (-12.6 против -13.2). В капельной эпитаксии это приводит к уменьшению плотности КТ, вызванному увеличением диффузионной длины адатомов [22]. Такое anomalous поведение и несоответствие традиционному росту по механизму Странского—Крыстанова, при котором алюминий вызывает уменьшение длины диффузии из-за более высокой химической активности, было подробно объяснено с использованием гибридной аналитической модели Монте-Карло. Отме-

Таблица 1. Результаты расчетов энергий для подложки GaAs(001)

Подложка	Монослой	Адатом	Энергия, эВ	$E_{\text{адсорбции}}$, эВ
GaAs			–536.2802	
GaAs		In	–548.8530	–12.5840
GaAs	Ga		–587.6848	
GaAs	Ga	In	–597.3039	–9.6303
GaAs	Al		–593.7246	
GaAs	Al	In	–607.2108	–13.4974
GaAs	In		–584.6612	
GaAs	In	In	–591.7557	–7.1057

Таблица 2. Результаты расчетов энергий для подложки AlAs(001)

Подложка	Монослой	Адатом	Энергия, эВ	$E_{\text{адсорбции}}$, эВ
AlAs			–600.2856	
AlAs		In	–613.4938	–13.2194
AlAs	Al		–660.0736	
AlAs	Al	In	–672.9061	–12.8437
AlAs	Ga		–653.6188	
AlAs	Ga	In	–663.7226	–10.1150
AlAs	In		–650.4854	
AlAs	In	In	–657.7935	–7.3193

чалось, что Al насыщает оборванные связи первого монослоя адатомов In, позволяя верхним атомам индия мигрировать дальше. Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с этим объяснением. Несмотря на то что адатом индия остается на сравнительно большем расстоянии от поверхности и не проявляет тенденции к интеграции в верхний слой (рис. 2), он демонстрирует меньшее значение энергии адсорбции по сравнению с исходной подложкой GaAs, оканчивающейся мышьяком.

Согласно проведенным расчетам чистая поверхность GaAs с конечным слоем галлия и подложка AlAs с дополнительным монослоем Ga показывают на 24% большую энергию адсорбции, чем их предшественники (с -12.6 до -9.6 и с -13.2 до -10.1 соответственно). Это различие, вероятно, связано с электроотрицательностью пары Ga–In, поскольку оба элемента являются металлами и образование устойчивой и прочной связи в таком случае едва ли возможно. Напротив, пара As–In, в которой только один элемент является настоящим металлом, демонстрирует гораздо более высокое сродство, образуя прочные связи химического соединения.

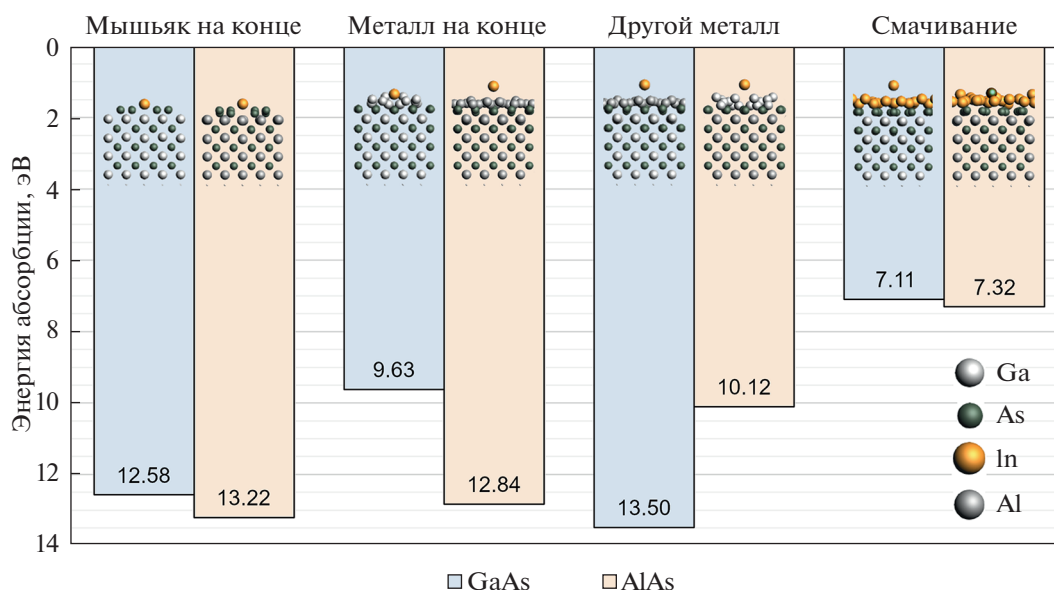


Рис. 2. Энергия адсорбции адатома индия на различных поверхностях GaAs(001) и AlAs(001).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Капельная эпитаксия — это передовой метод получения высококачественных массивов квантовых точек на реконструированных поверхностях GaAs/AlAs(001) (2×4) с заданными характеристиками для оптоэлектронных и нанофотонных применений. В работе продемонстрировано, что полная релаксация координат атомов подложки и адатома в рамках ТФП расчетов не только хорошо согласуется с традиционными результатами и другими методами, но и может расширить современное понимание капельной эпитаксии. Были рассмотрены несколько конфигураций подложек как GaAs, так и AlAs с различными конечными слоями, дополнительными монослоями и смачиванием с точки зрения энергии адсорбции адатома индия. Показано, что смачивание толщиной один монослой повышает энергию адсорбции адатомов индия на 44% для подложки GaAs (с -12.6 до -7.1) и на 45% для AlAs (с -13.2 до -7.3), что предсказывает экспериментальное уменьшение плотности КТ из-за более высокой подвижности адатомов. Напротив, алюминий в поверхностном слое GaAs уменьшает энергию адсорбции на 7% (с -12.6 до -13.5), а в капельной эпитаксии такое поведение должно аномально приводить к уменьшению плотности КТ. Поверхности с конечным слоем галлия продемонстрировали на 24% большую энергию адсорбции из-за физико-химической природы — электроотрицательности пары Ga—In (с -12.6 до -9.6 для GaAs и с -13.2 до -10.1 для AlAs). Таким образом, полагаем, что предложенный алгоритм теоретических расчетов привлечет внимание научного сообще-

ства и будет использован для более глубокого понимания капельной эпитаксии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности № FENW-2023-0019.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koguchi N., Takahashi S., Chikyow T. // J. Cryst. Growth. 1991. V. 111. № 1. P. 688. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)91064-H](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)91064-H)
2. Stevens M.A., Tomasulo S., Maximenko S. et al. // J. Appl. Phys. 2017. V. 121. № 19. P. 195302. <https://doi.org/10.1063/1.4983257>
3. Balakirev S.V., Eremenko M.M., Mikhaylin I.A. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. № 2. P. 022018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1124/2/022018>
4. Balakirev S.V., Solodovnik M.S., Ageev O.A. // Phys. Status Solidi. B. 2018. V. 255. № 4. P. 1700360. <https://doi.org/10.1002/pssb.201700360>
5. Joyce B.A. // Rep. Prog. Phys. 1985. V. 48. № 12. P. 1637. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/48/12/002>
6. LaBella V.P., Krause M.R., Ding Z., Thibado P.M. // Surf. Sci. Rep. 2005. V. 60. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.10.001>
7. Chadi D.J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1987. V. 5. № 4. P. 834. <https://doi.org/10.1116/1.574366>
8. Schmidt W.G., Bechstedt F. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. № 23. P. 16742. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16742>
9. Biegelsen D.K., Bringans R.D., Northrup J.E., Swartz L.E. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 9. P. 5701. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5701>

10. *Ohtake A.* // Surf. Sci. Rep. 2008. V. 63. № 7. P. 295.
<https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.03.001>
11. *Matthai C.C., Moran G.A.* // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 123–124. P. 653.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(97\)00442-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(97)00442-X)
12. *Schmidt W.G., Mirbt S., Bechstedt F.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. № 12. P. 8087.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8087>
13. *Ahmed S., Sundaresan S., Ryu H., Usman M.* // J. Comput. Electron. 2015. V. 14. № 2. P. 543.
<https://doi.org/10.1007/s10825-015-0682-4>
14. *Balakirev S.V., Solodovnik M.S., Eremenko M.M. et al.* // Nanotechnology. 2019. V. 30. № 50. P. 505601.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab40d6>
15. *Li D.F., Zu X.T., Xiao H.Y., Liu K.Z.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 467. № 1. P. 557.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.061>
16. *LePage J.G., Alouani M., Dorsey D.L. et al.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. № 3. P. 1499.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.1499>
17. *Schmidt W.G.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 75. P. 89.
<https://doi.org/10.1007/s003390101058>
18. *te Velde G., Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. et al.* // J. Comput. Chem. 2001. V. 22. № 9. P. 931.
<https://doi.org/10.1002/jcc.1056>
19. *Gražulis S., Daškevič A., Merkys A. et al.* // Nucleic Acids Res. 2012. V. 40. № 1. P. D420.
<https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
20. *Cortés-Arriagada D., Miranda-Rojas S., Ortega D.E., Toro-Labbé A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. № 27. P. 17587.
<https://doi.org/10.1039/C7CP03076B>
21. *Lee J.H., Wang Z.M., Salamo G.J.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. № 17. P. 176223.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/17/176223>
22. *Balakirev S.V., Solodovnik M.S., Eremenko M.M. et al.* // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 48. P. 485604.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb15e>