

ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ (111) В A^3B^5 ТА A^2B^6 КРИСТАЛАХ

Т.В. ГОРКАВЕНКО,¹ С.М. ЗУБКОВА,² В.А. МАКАРА,¹ Л.М. РУСІНА,² О.В. СМЕЛЯНСЬКИЙ²

¹Київський Національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Вул. Володимирська, 64, Київ 01601; e-mail: gorka@univ.kiev.ua)

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАНУ
(Вул. Крещатиківського, 3, Київ 03680; e-mail: suzubkova@ukr.net)

УДК 537.311.322
© 2011

Для полярної поверхні (111) в кристалах типу A^3B^5 і A^2B^6 : GaAs, ZnSe досліджено електронну зонну структуру, локальну густину станів (повну та пошарову) та розподіл зарядової густини валентних електронів. Окремо розглянуто властивості поверхонь, що закінчуються катіоном та аніоном. Чисельний розрахунок проведено самоузгодженим “тривимірним” методом псевдопотенціалу в рамках моделі шаруватої надґратки. В процесі самоузгодження використано оригінальний ітератор, який дозволяє подолати труднощі, зумовлені наявністю, у випадку поверхні, векторів оберненої ґратки, менших 1 ат. од.

ку добре описує валентну зону і незадовільно – зону провідності та енергетичну щілину. Автори одержали повну та пошарову густину станів для різних типів реконструкції β -SiC (001) поверхонь.

П'ять різних конфігурацій полярних β -SiC (001) поверхонь були розраховані в [5] з перших принципів самоузгодженим методом з використанням гладких, сепарабельних псевдопотенціалів, що зберігають норму, в наближенні локальної густини в теорії функціонала густини.

Аналогічним методом було розраховано поверхневі енергії та передбачено види реконструкцій актуальних поверхонь різних об'ємних фаз оксиду цирконію ZrO_2 .

У роботі [6] було вперше проведено самоузгоджений псевдопотенціальний розрахунок у моделі шаруватої надґратки густини електронних станів (110) поверхонь в напівпровідниках типу A^2B^6 та A^3B^5 із структурою цинкової обманки – ZnSe і GaAs. На відміну від полярної поверхні (111) на поверхні (110) знаходяться обидва типи атомів. Розрахунок підтвердив результати експериментів на зразках GaAs по фотоемісії, спектроскопії енергетичних втрат, еліпсометрії та ін., які вказують на існування двох поверхневих станів, пов'язаних з обірваними зв'язками. Було показано, що (110) поверхня є напівпровідниковою.

Якщо на поверхні GaAs (110) спостерігається тільки релаксація поверхневих атомів галію і арсену [7], то на поверхні GaAs (001) існує широкий спектр структур залежно від хімічного складу поверхневого шару та способів приготування поверхні. В роботі [8] в рамках псевдопотенціального методу досліджена

1. Вступ. Короткий огляд досліджень електронної структури поверхні (111) в кристалах типу A^2B^6 і A^3B^5 із структурою сфалерита та вюрцита

В літературі [1] для вивчення поверхневих станів застосовуються в основному три методи: метод зв'язуючих орбіталей, метод сильного зв'язку і самоузгоджений псевдопотенціальний метод. Метод зв'язуючих орбіталей почав використовуватись в 70-х роках ХХ ст. для розрахунку поверхні (111) в елементарних напівпровідниках Si та Ge і не одержав широкого поширення [2].

Несамоузгоджений метод сильного зв'язку, вперше запропонований Слетером і Костером [3], було застосовано в роботі [4] для розрахунку електронної структури (001) поверхонь для всіх відомих з експериментальних даних типів реконструкцій, а також ідеальних поверхонь (110) і (111) кубічного карбїду кремнію. Як відзначають автори, метод сильного зв'яз-

атомна та електронна структури чотирьох структурних реконструкцій поверхні GaAs (001) – (4×2) , яка закінчується галієм. Розраховано поверхневі та локальні густини електронних станів, зонні спектри, відносні поверхневі енергії цих структур.

Поверхнева енергетика елементарних напівпровідників Ge, Si та алмазу з різними типами реконструкцій 1×1 , 2×1 , $c(4 \times 2)$, $c(2 \times 8)$ та 7×7 поверхонь (100), (110) та (111) вивчалась з перших принципів на основі псевдопотенціального методу з плоскохвильовим базисом. Одержано повні енергії та відповідні зонні структури. Поведінку різних реконструкцій аналізували в термінах атомних розмірів та орбітальних енергій [9].

Останніми роками велика увага приділяється вивченню поверхневих властивостей та інтерфейсів у вузькозонному напівпровіднику InN з $E_{\text{gap}} \approx 0,65$ eV, в якому виявлена здатність максимально акумулювати електрони на чистій поверхні InN (0001), одержаний методом молекулярно-променевої епітаксії, чого не спостерігається в більшості III–V-матеріалів. Експериментально встановлено, що електрони в цьому акумулюючому шарі InN (0001) створюють окрему підзону. Сплав InN із широкозонним напівпровідником GaN ($E_{\text{gap}} \approx 3,4$ eV) відкриває нові можливості в зонній інженерії [10, 11].

Поряд з вивченням електронних та оптичних властивостей основного стану поверхні кристалів почалось інтенсивне дослідження збуджених поверхневих станів з використанням багаточастинкової теорії збурень. Такі розрахунки вже зроблені для двовимірних систем з елементів IV групи, наприклад, чистої поверхні кремнію, графену, поверхні $C(111)2 \times 1$ [12, 13].

Повна та в окремих шарах густина станів ідеальної поверхні (111) в напівпровідниках типу A^2B^6 і A^3B^5 із структурою цинкової обманки досліджувалась методом зв'язуючих орбіталей в AlP [2], методом сильного зв'язку в GaAs та ZnSe [14], методом лінійної комбінації атомних орбіталей в GaN [15].

У даній роботі для вивчення електронної структури поверхні (111) подібних кристалів застосовано “тривимірний” самоузгоджений псевдопотенціальний метод у моделі шаруватої надґратки, яку було вперше застосовано в [16] для поверхні (111) кремнію. В цьому випадку поверхня твердого тіла моделюється у вигляді шаруватої надґратки, тобто системи тонких плівок з 5–20 та більше атомними шарами, що періодично повторюються в напрямку, перпендикулярному поверхні, і розділені вакуумними проміжками. Величина вакуумного проміжку вибирається такою,

щоб можна було знехтувати взаємодією сусідніх плівок.

Ця модель значно зручніша за модель напівнескінченного кристала, оскільки штучно наведена трансляційна симетрія в напрямку, перпендикулярному поверхні, дозволяє застосувати до розрахунку електронної структури поверхні добре розроблені “тривимірні” методи.

(111)-поверхня сполук типу A^2B^6 і A^3B^5 із структурою сфалериту являє собою особливий випадок полярної поверхні, коли атом тільки одного сорту – катіон або аніон – розташований на поверхні. Полярну поверхню можна уявити як паралельні площини, які чергуються і вміщують атоми тільки одного сорту. В напрямку [111] атомні шари утворюють гексагональні плоскі ґратки, які розділені проміжками $1/4$; $1/12$; $1/4$; $1/12$; $1/4$; Тут збільшення ступеня іонного зв'язку при переході від однієї сполуки до іншої, тобто збільшення асиметрії зв'язку є найважливішим фактором, який визначає особливості електронної енергетичної структури. В нашому випадку періодично розташованих плівок з парним числом атомних шарів катіон і аніон лежать на протилежних поверхнях плівки.

2. Застосування моделі шаруватої надґратки до розрахунку електронних станів поверхні (111) кристалів ZnSe і GaAs із структурою сфалериту

Велика подовжена елементарна комірка вибирається так, що в двох вимірах вона визначається найкоротшими векторами прямої ґратки, тобто для гексагональної ґратки – векторами довжиною $a\sqrt{2}/2$, де a – стала ґратки кристала. У третьому вимірі вибирається довга c -вісь, яка проходить в напрямку [111] через велику діагональ куба (таким способом кубічна структура сфалериту розглядається як гексагональна) і охоплює M атомних шарів та N порожніх шарів. Числа M і N вибираються так: 1) плівка повинна бути достатньої товщини, для того щоб можна було знехтувати взаємодією поверхонь з обох її боків; 2) поверхневий потенціал повинен затухати в “вакуумі”, так, щоб на нього не впливали інші періодично розташовані плівки. Тестові розрахунки дали такі значення: $M = 12$, $N = 4$, тоді для c маємо $c = 5a\sqrt{3}/2$. Вибір 12 атомних шарів гарантує, що пластина вміщує ціле число незвідних кристалічних шарів, що включають у випадку ідеальної поверхні (111) по шість атомних шарів одного типу.

Таким чином, задача полягає в самоузгодженому розрахунку електронної структури “періодичної” системи, в якій гексагональна комірка містить 12 атомів для нереконструйованої структури.

Хвильова функція представлена у вигляді лінійної комбінації плоских хвиль із хвильовими векторами, які дорівнюють векторам оберненої ґратки:

$$\psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}}, \quad (1)$$

де n – номер зони.

Система рівнянь методу ПП має стандартний вигляд:

$$\sum_{\mathbf{G}} (H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} - E\delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'}) a_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = 0, \quad (2)$$

де

$$H_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} = |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{ps}(\mathbf{G}, \mathbf{G}'). \quad (3)$$

Розрахунок проводився з використанням 1017 плоских хвиль, що відповідає вибору $|G_{\max}|^2 \leq 4,8$ ат. од.

Самоузгодження починається з емпіричного псевдопотенціалу:

$$V_{\text{emp}}(\mathbf{G}) = S(\mathbf{G})V_{\text{emp}}^{\text{at}}(|\mathbf{G}|), \quad (4)$$

де

$$S(\mathbf{G}) = \frac{1}{M} \sum_{\tau_i} e^{-i\mathbf{G}\tau_i} \quad (5)$$

– структурний фактор, який описує розташування атомів у “великій”, елементарній комірці, $V_{\text{emp}}^{\text{at}}(|\mathbf{G}|)$ – значення форм-факторів, одержаних з неперервної кривої [17]:

$$V(q) = \frac{a_1(q^2 - a_2)}{e^{a_3(q^2 - a_4)} + 1}. \quad (6)$$

Чотири параметри a_i були визначені підгонкою $V(q)$ до відомих значень форм-факторів для об’ємного кристала та їхнім перенормуванням до іншого об’єму елементарної комірки. Перенормування полягає в множенні форм-факторів на “старий” об’єм елементарної комірки, що дорівнює $3a^3/4$, та діленню на “новий” об’єм $-2 \times \frac{a^2\sqrt{3}}{8} \times \frac{5\sqrt{3}a}{2} = 15a^3/8$. Форм-фактори для “нових” \mathbf{G} -векторів поверхневої задачі були одержані неперервною екстраполяцією рівняння (6).

Розв’язок рівнянь (2), (3) на власні значення і власні функції дає енергії $E_n(\mathbf{k})$ та псевдохвильові функції, які визначаються рівнянням (1). Ці величини було одержано в 28 точках незвідної $(1/12)$ двовимірної

гексагональної зони Бріллюена. Таке відносно велике число точок \mathbf{k} (замість однієї або декількох “спеціальних” точок \mathbf{k} , як це часто робиться) було взято з метою максимально точного визначення рівня Фермі та заряду валентних електронів.

Густина заряду валентних електронів розраховувалась на кожній ітерації за формулою

$$\rho(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}, n}^{\text{з.Бр.}} \Psi_{\mathbf{k}}^{n*}(\mathbf{r}) \Psi_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{r}), \quad (7)$$

при цьому в суму по \mathbf{k} , n , де n – номер енергетичної зони, входять $E_n(\mathbf{k}) < E_F$, \mathbf{k} належить зоні Бріллюена. Після підстановки (1) в (7) маємо

$$\rho_n(\mathbf{r}) = e \sum_{\mathbf{k}} \left[\sum_m (a_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{G}_m))^2 + \sum_{i \neq j} a_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{G}_i) a_{\mathbf{k}}^n(\mathbf{G}_j) \cos [(\mathbf{G}_i - \mathbf{G}_j)\mathbf{r}] \right]. \quad (8)$$

Рівень Фермі, який відповідає максимальній енергії валентних електронів, також обчислюється на кожній ітерації. Його збіжність була одним з критеріїв збіжності процесу самоузгодження.

Далі на основі $\rho(\mathbf{r})$ обчислювалися Хартрі-Фоківські екрануючі потенціали V_H і V_X . V_H є відштовхуючим кулонівським потенціалом, що описує дію на даний електрон всіх інших валентних електронів. Він визначається рівнянням Пуассона:

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \rho(\mathbf{r}) \quad (9)$$

і може бути представлений у вигляді розкладу в ряд Фур’є:

$$V_H(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_H(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}, \quad (10)$$

де

$$V_H(\mathbf{G}) = \frac{4\pi e^2 \rho(\mathbf{G})}{|\mathbf{G}|^2}. \quad (11)$$

Розбіжність $V_H(\mathbf{G})$ при $\mathbf{G} \rightarrow 0$ не має фізичного змісту, оскільки вона повністю знищується іонним потенціалом, який генерується позитивними іонами:

$$V_{\text{ion}}^{\text{at}}(q) = (b_1/q^2)[\cos(b_2q) + b_3] e^{b_4q^4}. \quad (12)$$

Іонний потенціал одержано підгонкою атомного модельного потенціалу до значень атомних термів, як

це зроблено Хейне та Абаренковим [18]. Якість цього потенціалу була перевірена при проведенні самоузгодженого розрахунку зонної структури об'ємних ZnSe та GaAs. Таким чином, можна покласти¹ $V_H(\mathbf{G} = 0) = V_{\text{ion}}(\mathbf{G} = 0) = 0$.

Згідно із статистичною обмінною моделлю Слетера обмінний потенціал Хартрі–Фока в локальній формі має вигляд

$$V_X(\mathbf{r}) = -3\alpha e^2(3/8\pi)^{1/3} \rho^{1/3}(\mathbf{r}), \quad (13)$$

де $\alpha = 0,79$, як і в об'ємних розрахунках. Враховуються тільки валентні електрони.

Функція $\rho^{1/3}(\mathbf{r})$ визначалась для кожної точки окремо в тривимірній сітці з $N = 21600$ точок \mathbf{r} в елементарній комірці в реальному просторі. Далі функція $\rho^{1/3}(\mathbf{r})$ перетворювалася в фур'є-образ:

$$\rho^{1/3}(\mathbf{G}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}_i} \rho^{1/3}(\mathbf{r}_i) e^{-i\mathbf{G}\mathbf{r}_i}. \quad (14)$$

Сума двох хартрі–фоківських потенціалів V_H і V_X становить електронний екрануючий потенціал:

$$V_{\text{screen}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} [V_H(\mathbf{G}) + V_X(\mathbf{G})] e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}. \quad (15)$$

Підкреслимо, що на кожному кроці самоузгодження він визначається з повного валентного заряду. Розрахунок (петля самоузгодження) починається зі стартового емпіричного потенціалу (4), (5). В табл. 1 наведено параметри a_i емпіричних стартових потенціалів. Потенціали нормовані на атомний об'єм, який дорівнює об'єму нової великої елементарної комірки (16 шарів), поділеному на число атомів у комірці (12): 190,2 ат. од. для ZnSe і 188,7 ат. од. для GaAs. Сталі ґратки ZnSe та GaAs, відповідно, дорівнюють 5,65 і 5,635 Å.

Т а б л и ц я 1. Параметри a_i емпіричного потенціалу для ZnSe та GaAs – (111) поверхонь (рид)

№	Ga	As	Zn	Se
1	1,22	0,35	6,70	0,23
2	2,45	2,62	1,50	3,39
3	0,54	0,93	0,67	0,73
4	-2,71	1,57	-4,71	2,20

¹ На практиці під час чисельних розрахунків розбіжність хартрі–фоківського та іонного потенціалів при малих хвильових векторах ґратки в поверхневій задачі порушує стабільність і ускладнює процес самоузгодження. Більш детально ми розповімо про це нижче.

На другій ітерації вхідний потенціал дорівнює сумі іонного та екрануючого потенціалів. В табл. 2 наведено параметри b_i іонного основного потенціалу (12) для поверхонь (111) ZnSe та GaAs.

Таким чином, вхідні потенціали для першої та другої ітерації процедури самоузгодження мають вигляд

$$\begin{aligned} V_{\text{in}}^{(1)}(\mathbf{r}) &= V_{\text{emp}}(\mathbf{r}), \\ V_{\text{in}}^{(2)}(\mathbf{r}) &= V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + V_{\text{screen}}^{(1)}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (16)$$

У зв'язку з тим, що в розрахунок використовувався емпіричний потенціал $V_{\text{emp}}(\mathbf{r})$ для об'ємних кристалів, ми не одержали після першої ітерації, як і слід було очікувати, задовільний екрануючий заряд на поверхні. Дійсно, $V_{\text{in}}^{(2)}(\mathbf{r})$ дає спектр власних значень і заряд, які сильно відрізняються від результатів першої ітерації $V_{\text{in}}^{(1)}(\mathbf{r})$, і всі подальші кроки самоузгодження не приводять до збіжності результатів.

Річ у тім, що в об'ємній задачі найкоротший вектор оберненої ґратки $2\pi(111)/a$ має довжину > 1 ат. од., а в поверхневій задачі такий вектор дорівнює $2\pi/a_c < 1$ ат. од. Тут c – вісь великої елементарної комірки. Для малих векторів оберненої ґратки $|\mathbf{G}| < 1$ ітераційна система (16) є дуже нестабільною. Математично це проявляється в тому, що залежності $V_{\text{out}}(\mathbf{G}) = f(V_{\text{in}}(\mathbf{G}))$ для векторів оберненої ґратки з цього інтервалу являють собою криві з великим кутом нахилу (часто з від'ємним), тобто найменші зміни вхідного потенціалу (десяті, соті електрон-вольта) приводять як до зміни порядку вихідного потенціалу, так і його знаку.

У відповідності з іншими авторами [6, 7], обчислення вхідного потенціалу на $(n + 1)$ ітерації як лінійної комбінації вхідного та вихідного потенціалів на n ітерації, не приводить до збіжності. Тому для одержання вхідного потенціалу $V_{\text{in}}^{(n)}(\mathbf{G})$ для $n > 2$ ми дослідили криві $V_{\text{out}}(\mathbf{G}) = f(V_{\text{in}}(\mathbf{G}))$ для кожного малого $|\mathbf{G}| < 1$ ат. од. окремо і запропонували таку ітераційну процедуру. Проведемо в системі координат $x = V_{\text{in}}(\mathbf{G})$, $y = V_{\text{out}}(\mathbf{G})$ пряму через дві точки (x_1, y_1) і (x_2, y_2) , що відповідають вхідному і вихідному потенціалам для двох ітерацій, попередніх до іте-

Т а б л и ц я 2. Параметри b_i іонного основного емпіричного потенціалу для ZnSe и GaAs – (111) поверхонь (рид)

№	Ga	As	Zn	Se
1	-0,34	-0,71	-0,31	-2,32
2	1,33	1,04	1,34	0,53
3	0,45	0,17	0,082	-0,57
4	0,0071	-0,015	-0,0086	-0,032

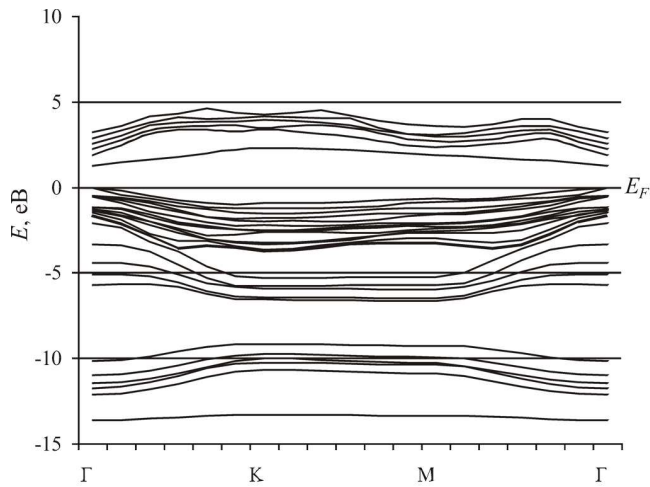


Рис. 1. Зонна структура 16-шарової (111) плівки GaAs

рації (x, y) , яку ми розглядаємо. Одержуємо систему рівнянь:

$$\frac{x_1}{a} + \frac{y_1}{b} = 1 \quad \text{та} \quad \frac{x_2}{a} + \frac{y_2}{b} = 1, \quad (17)$$

звідки знаходимо сталі a і b :

$$a = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{y_1 - y_2}, \quad b = \frac{x_2 y_1 - x_1 y_2}{x_2 - x_1}. \quad (18)$$

Очевидно, збіжність відповідає рівності вхідного та вихідного потенціалів $x \cong y$, тому із системи рівнянь (17) одержуємо умову для вхідного потенціалу в ітерації, що розглядається:

$$x = ab/(a + b). \quad (19)$$

У літературі вхідний потенціал x (19) часто записують у вигляді лінійної комбінації вхідного та вихідного потенціалів попередньої ітерації:

$$x = \alpha x_2 + (1 - \alpha)y_2, \quad (20)$$

де коефіцієнт лінійної комбінації вхідного та вихідного потенціалів з попередньої ітерації (x_2, y_2) дорівнює

$$\alpha = (x - y_2)/(x_2 - y_2). \quad (21)$$

Запис вхідного потенціалу у формі (20) дозволяє контролювати процес самоузгодження, а саме параметр α повинен лежати в межах $0 < \alpha < 1$.

Таку процедуру ми проводили для кожної ітерації, починаючи з третьої, а також для дійсної та уявної частин потенціалу окремо.

Далі були обчислені і проаналізовані повна та в окремих шарах густини станів для поверхонь, які закінчуються катіоном або аніоном:

$$N(E) = \sum_{\mathbf{k}_{ii}, n} \int_{\Omega} |\Psi_{\mathbf{k}_{ii}(\mathbf{r})}|^2 d\mathbf{r} \delta(E - E_n(\mathbf{k}_{ii})). \quad (22)$$

Тут інтегрування ведеться по об'єму або окремого шара, або всієї елементарної комірки. Вираз (22) інтерпретується як імовірність знаходження електрона з енергією E в об'ємі (області) Ω .

Автори розробили пакет програм АЕРР, який вміщує самоузгоджений розв'язок системи рівнянь методу псевдопотенціалу з оригінальним ітератором; розрахунок поверхневих законів дисперсії в моделі шаруватої надгратки, розрахунок повної та в окремих шарах густини станів, 3D та контурних карт розподілу зарядової густини як повної, так і в окремих енергетичних зонах та в окремих точках зони Бріллюена та ін. Програма підходить для будь-якої кристалічної структури, довільного числа порожніх та заповнених атомних шарів, легко пристосовується для поверхонь з різними індексами. Власний пакет програм дозволяє авторам легко удосконалювати її, розширюючи сфери застосування.

3. Результати обчислювального експерименту та висновки

3.1. Зонна структура та густина електронних станів

У роботі розраховано двовимірні зонні структури, повна і по окремих шарах густини станів та розподіл густини заряду валентних електронів (111) плівок ZnSe і GaAs. Збіжність досягалась на 20 – 24-й ітерації, коли вхідний та вихідний потенціали відрізнялися на 0,1 – 0,15 еВ.

Зонна структура 16-шарових (...12–4–12–4...) (111) плівок ZnSe та GaAs обчислювалась для поверхневих векторів \mathbf{k}_{\parallel} між точками $\Gamma(0,0)$, $M(1/2,0)$, $K(1/3,1/3)$ і $\Gamma(0,0)$ в двовимірній зоні Бріллюена. На прикладі зонної структури (111) плівки GaAs (рис. 1) видно, що особливості одержаних кривих дисперсії подібні до характеру зонної структури (111) плівки кремнію [16]. Рівень Фермі проходить через вершину валентної зони. На рис. 1 видно достатньо сильне відщеплення нижніх незайнятих станів від дна зони провідності, що суттєво зменшує ширину забороненої зони [8]. В точці Γ відстань між рівнем Фермі та відщепленою зоною становить 1,3 еВ. На такій же відстані від вершини валентної зони у випадку поверхні,

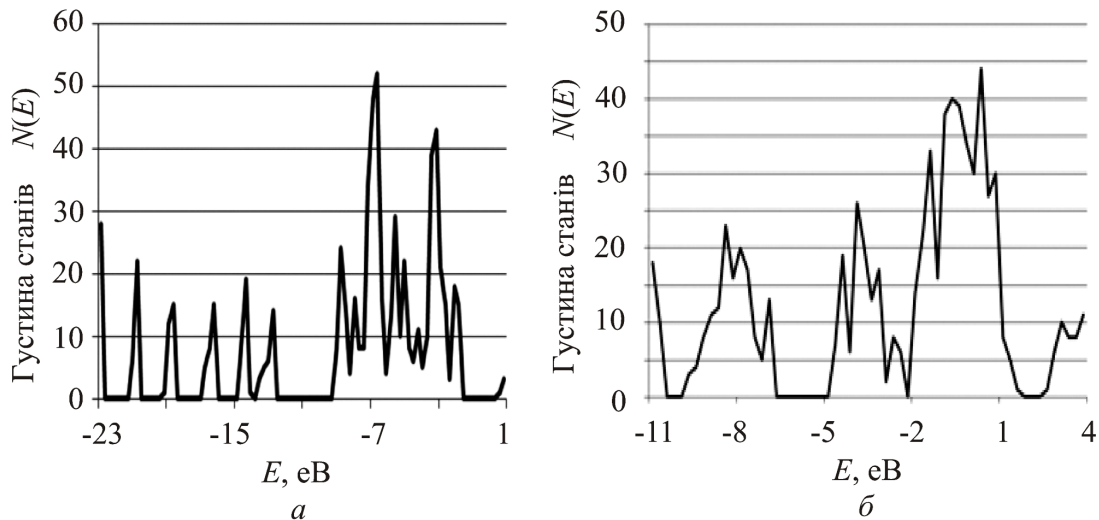


Рис. 2. Повна густина станів (111) плівок ZnSe (а) та GaAs (б)

що закінчується іоном Ga, знаходиться поверхневий рівень, створений обірваним зв'язком іона Ga.

На рис. 2–5 наведено криві повної та пошарової густини станів плівок (111) селеніду цинку і арсеніду галію, побудовано з кроком 0,2648 eV для ZnSe та 0,2725 eV для GaAs. Енергетичний інтервал, в якому побудовані криві, вміщує всю валентну та заборонену зони, а також частину зони провідності.

На рис. 2,а показано повну густина станів (111) плівки ZnSe, яка складається із 12 заповнених і 4 порожніх шарів і закінчується іоном Se.

На рис. 3,а, б, в зображено густина станів центрального молекулярного шару такої 12-шарової плівки: шостий (Se 6) та сьомий (Zn 7) атомні шари. Цей центральний подвійний шар (Se 6 + Zn 7) відділений п'ятьма атомними шарами від обох поверхонь плівки і його густина станів наближається до об'ємної. Її можна розглядати як проекцію об'ємної густини станів на (111) площину. З рисунків видно, що в глибині валентної зони внесок іона Se в густина станів центрального шару на порядок перевищує внесок іона Zn, а на нижній границі фундаментальної забороненої зони внесок іона Zn в 7–8 разів більший за внесок іона Se.

На рис. 3,г, д, е показано густина станів поверхневого шару Se 12, підповерхневого шару Zn 11 та поверхневого молекулярного шару Zn 11 + Se 12. З порівняння цих рисунків видно, що на відстані порядку 2 eV від дна валентної зони з'явився великий пік густини станів (найбільше число станів – 20,6), який відповідає обірваному зв'язку на поверхневому іоні Se. Другий пік густини поверхневих станів роз-

ташувався під вершиною валентної зони на відстані близько 1 eV (найбільше число станів 29,5). Тут внесок в густина станів поверхневого іона Se майже в 8 разів перевищує внесок підповерхневого іона Zn, який становить $\approx 13\%$.

На рис. 4,а, б, в показано густина станів центрального молекулярного шару (Zn 6 + Se 7) 12-шарової плівки ZnSe, яка закінчується іоном Zn. В цьому випадку поверхневий рівень обірваного зв'язку з'являється над дном валентної зони на відстані ≈ 1 eV (найбільше число станів 8,4). Другий поверхневий рівень розташований під вершиною валентної зони на відстані $\approx 2,6$ eV (максимальне число станів 13,4), причому внесок іона Zn, на якому обривається зв'язок, становить $\approx 5\%$. Крім того, мають місце слабкі резонанси в зоні провідності.

На рис. 4,г, д, е показано густина станів поверхневого шару Zn 12, підповерхневого шару Se 11 і поверхневого молекулярного шару (Se 11 + Zn 12). З порівняння серії рисунків 2–4 видно, що величина та розташування поверхневих рівнів залежить від чергування атомів у поверхневому молекулярному шарі.

В GaAs на відміну від ZnSe внески іонів Ga і As в густина станів центрального молекулярного шару зрівняні за величиною – 42% і 58% для Ga і As відповідно, що пов'язано з меншою різницею в іонності атомів Ga і As порівняно з Zn і Se.

На рис. 2,б показана повна густина станів (111) плівки GaAs, яка закінчується іоном Ga.

На рис. 5 наведено густина станів плівки (111) GaAs, що закінчується іоном Ga: а, б, в – центральних атомних та молекулярного шарів Ga 6, As 7 і

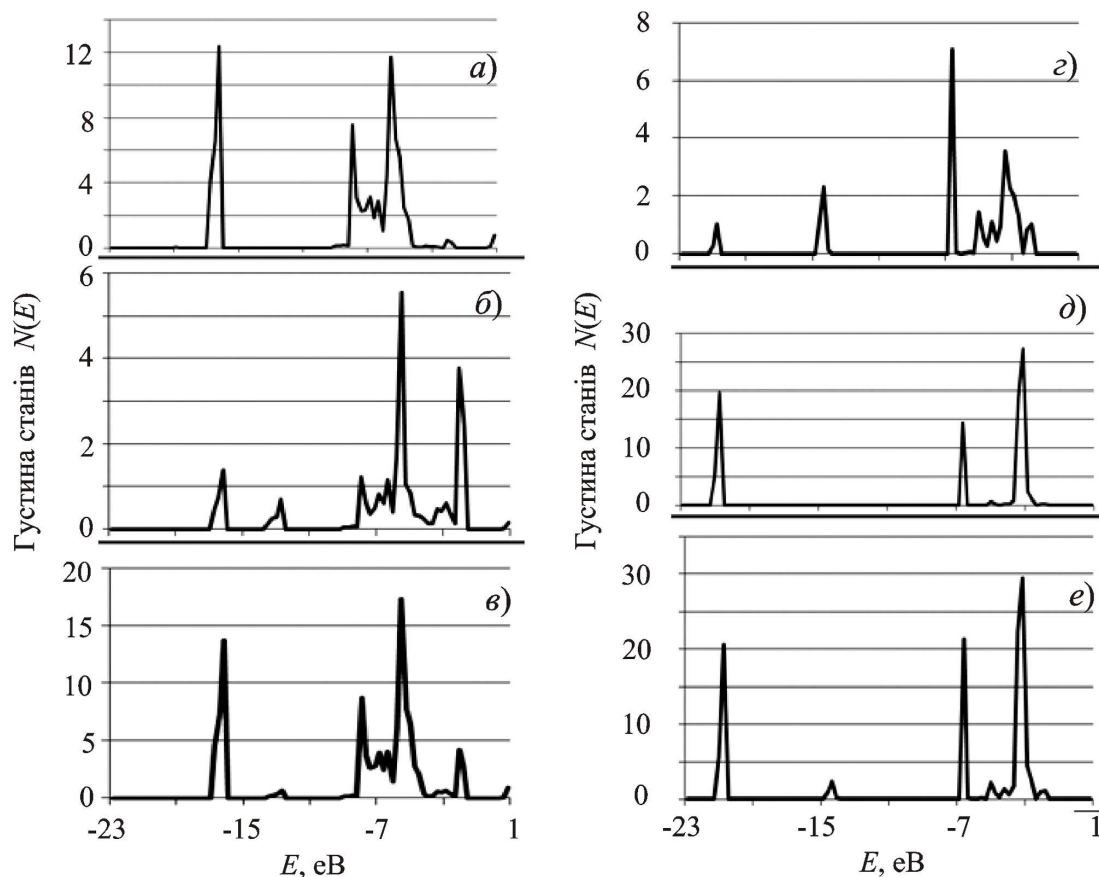


Рис. 3. Густина станів плівки (111) ZnSe, що закінчується іоном Se: *a* – атомний шар Se 6; *б* – атомний шар Zn 7; *в* – центральний молекулярний шар Se 6 + Zn 7; *г* – атомний шар Zn 11; *д* – атомний шар Se 12; *е* – поверхневий молекулярний шар Zn 11 + Se 12

Ga 6 + As 7; *г*, *д*, *е* – поверхневих атомних та молекулярного шарів As 11, Ga 12 і As 11 + Ga 12.

Видно, що в глибині валентної зони на відстані ≈ 3 eV від її вершини з'являється поверхневий рівень обірваного зв'язку, створений в основному іоном As, а в забороненій зоні на відстані $\approx 1,3$ eV від вершини валентної зони спостерігається поверхневий рівень, створений в основному обірваним зв'язком іона Ga.

Порівняння досліджених властивостей густини поверхні (111) з результатами роботи [6] для поверхні (110) в кристалах із структурою цинкової обманки показує суттєву різницю між ними. Це пояснюється перш за все тим, що на поверхні (110) знаходяться обидва типи атомів, а на поверхні (111) – катіон або аніон. Різниця має місце в зонній структурі, локальній густині станів та картах зарядової густини (див. нижче). У випадку поверхні (111) GaAs зона обірваного зв'язку знаходиться в забороненій зоні. Властивості поверхні (111) в кристалах типу сфа-

лериту схожі із властивостями поверхні (111) кремнію.

Зі збільшенням ступеня іонності рівень енергії поверхневого стану знижується і переходить у валентну зону.

3.2. Розподіл густини заряду валентних електронів

У роботі одержано 3D-зображення та контурні карти розподілу зарядової густини валентних електронів в (111) плівці кристала GaAs, яка починається іоном As (Ga), а закінчується іоном Ga (As), відповідно, та в (111) плівці ZnSe, яка починається іоном Se (Zn), а закінчується іоном Zn (Se) відповідно. На рис. 6, *a*, *б* результати проілюстровано на прикладі (111) плівки GaAs, яка починається іоном As, а закінчується іоном Ga. Контурну карту наведено в площині $(1\bar{1}0)$, що перетинається з площиною (111) під прямим кутом.

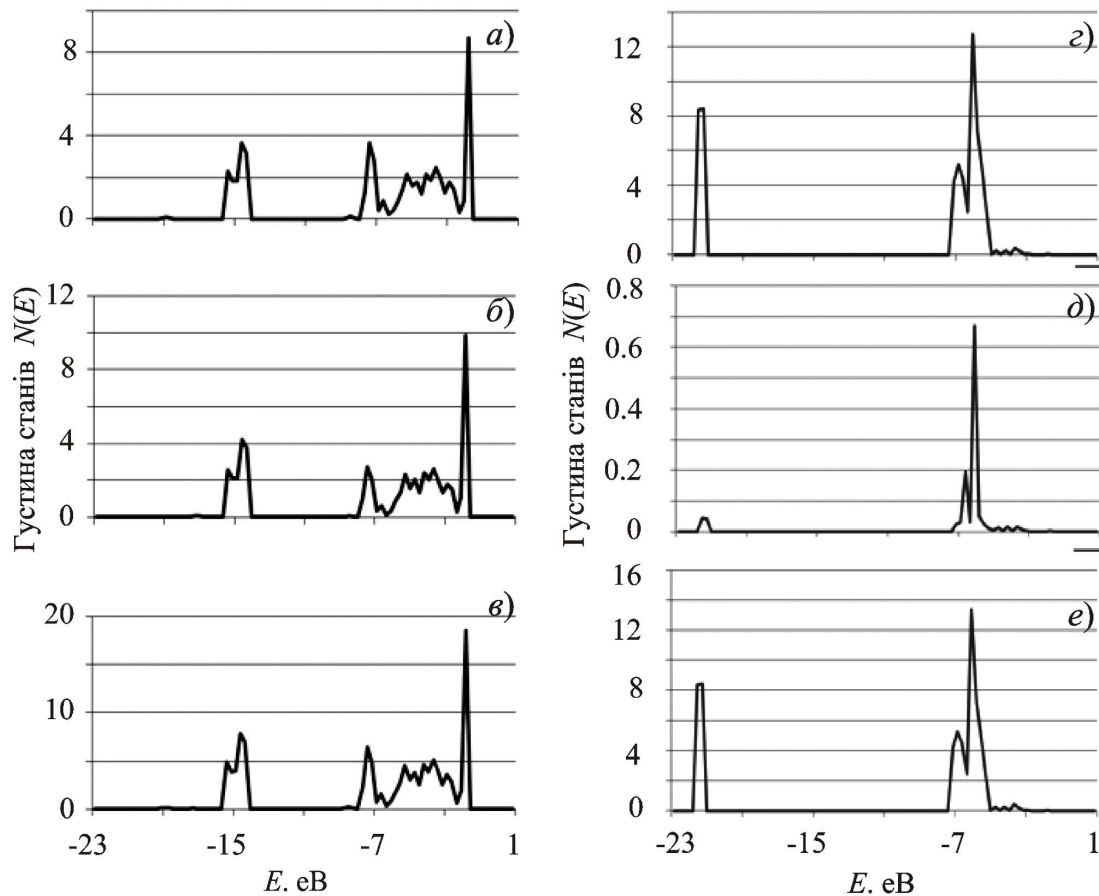


Рис. 4. Густина станів плівки (111) ZnSe, що закінчується іоном Zn: *a* – атомний шар Zn 6; *b* – атомний шар Se 7; *c* – центральний молекулярний шар Zn 6 + Se 7; *d* – атомний шар Se 11; *e* – атомний шар Zn 12; *f* – поверхневий молекулярний шар Se 11 + Zn 12

Тут і на наступних рисунках 8 атомів (4 атоми сорту А та 4 атоми сорту В) розташовані на площині $(1\bar{1}0)$, перпендикулярній до поверхні (111). Вісь z відповідає осі c великої подовженої елементарної комірки. По осі y відкладені y -координати точок в елементарній комірці. По вертикальній осі на 3D графіках відкладено величини зарядової густини. Густина заряду наведена в 10^{-3} ат. од. і нормована на число електронів в елементарній комірці (для скорочення будемо писати у. о.).

На вибраній площині $(1\bar{1}0)$ 4 атоми $(2A + 2B)$ мають координату $x = 0$ і 4 атоми $(2A + 2B)$ мають координату $x = 3,765$ ат. од. у випадку GaAs та $x = 3,775$ ат. од. у випадку ZnSe. Середня густина заряду поблизу іона Ga становить $\approx 0,013$ у. о., а поблизу іона As $\approx 0,076$ у. о. Розрахунки показують, що зарядова густина верхнього поверхневого шару в (111) плівці кристала GaAs мало відрізняється від зарядової густини центральних шарів.

На рис. 7, *a, b* результати проілюстровано на прикладі (111) плівки кристала ZnSe, яка починається іоном Se, а закінчується іоном Zn. Розрахунок показав, що середня густина заряду поблизу іона Zn становить $\approx 0,003$ у. о., а поблизу іона Se $\approx 0,106$ у. о. Максимальна зарядова густина $\approx (0,16 - 0,18)$ у. о. має місце в центральних шарах плівки на відстані $\approx (0,7 - 0,9)$ ат. од. від іона Se, навкруги якого концентрується значна частина валентного заряду. Наочно видно, як густина валентного заряду несиметрично зменшується у напрямках до лівої і правої меж плівки. Тут великі горби належать іонам Se, а маленькі виступи – атомам Zn.

4. Висновки

Обчислено та проаналізовано повну густину станів (111) плівок ZnSe та GaAs, які складаються з 12 заповнених і 4 порожніх шарів і закінчуються іоном Se (Zn) або As (Ga) відповідно; густину станів цен-

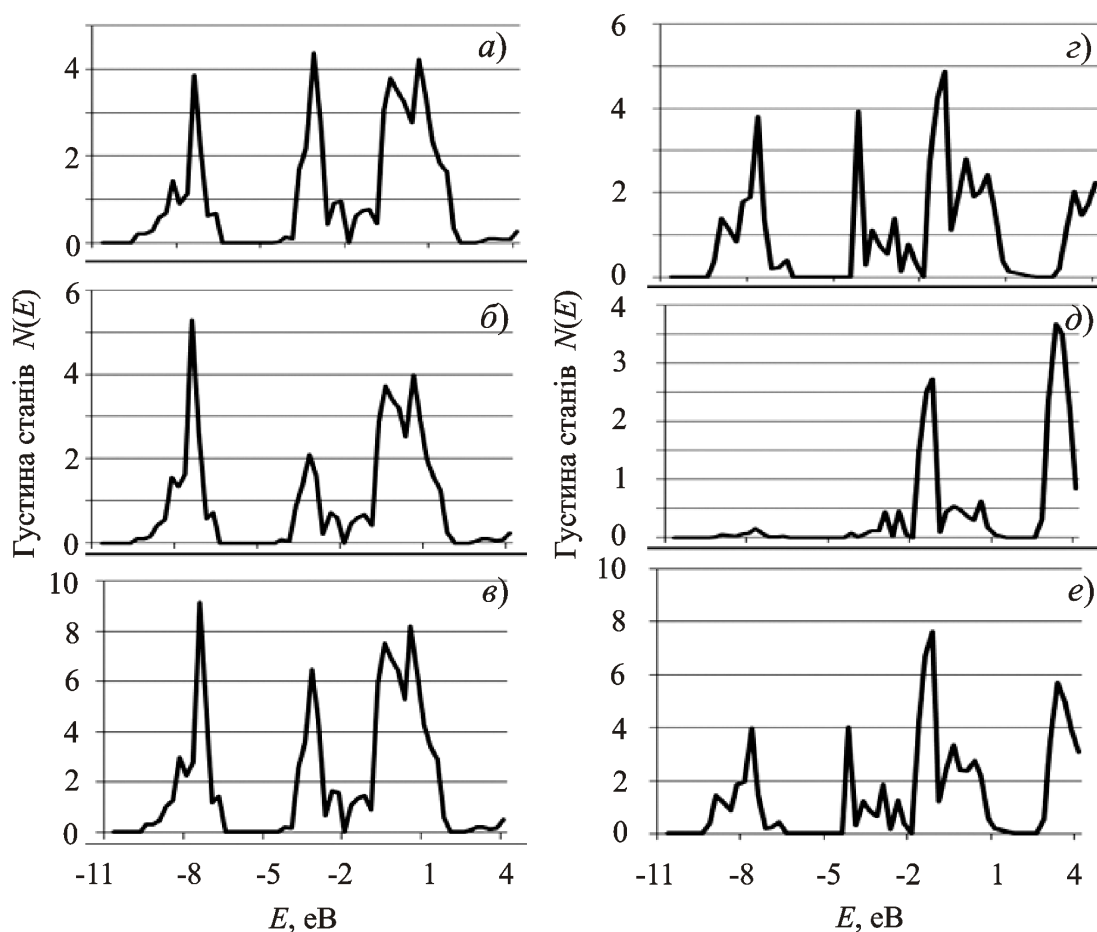


Рис. 5. Густина станів плівки (111) GaAs, що закінчується іоном Ga: *a* – атомний шар Ga 6; *б* – атомний шар As 7; *в* – центральний молекулярний шар Ga 6 + As 7; *з* – атомний шар As 11; *д* – атомний шар Ga 12; *е* – поверхневий молекулярний шар As 11 + Ga 12

трального молекулярного шару (шостий та сьомий атомні шари), густину станів поверхневого та підповерхневого шарів і поверхневого молекулярного шару (всього 26 варіантів). Виявилось, що густина станів центрального подвійного шару, відділеного п'ятьма атомними шарами від обох поверхонь плівки, наближається до об'ємної. Її можна розглядати як проекцію об'ємної густини станів на (111) площину. Величина та розташування поверхневих рівнів залежить від чергування атомів у поверхневому шарі.

Якщо в ZnSe внески іонів Zn і Se в густину станів центрального молекулярного шару відрізняються більш ніж на порядок, то в GaAs ці внески зрівняні за величиною – 42% і 58% для Ga і As відповідно, що пов'язано з меншою різницею в іонності атомів Ga і As порівняно з Zn і Se. Розрахунки показують, що зарядова густина верхнього поверхневого шару в (111)

плівці кристала GaAs мало відрізняється від зарядової густини центральних шарів.

У роботі розраховано 3D-зображення та контурні карти розподілу зарядової густини валентних електронів в (111) плівці кристала GaAs, яка починається іоном As (Ga), а закінчується іоном Ga (As) відповідно, та в (111) плівці ZnSe, яка починається іоном Se (Zn), а закінчується іоном Zn (Se) відповідно. На графіках густини заряду явно представлено тенденцію до збільшення долі іонного зв'язку при переході від GaAs до ZnSe. Як і в об'ємі кристала, валентний заряд збільшується навколо аніона і зменшується навколо катіона, а на ковалентному зв'язку між іонами заряд скорочується.

Збільшення іонності зв'язку впливає на більш швидке загасання поверхневого збурення в ZnSe порівняно з GaAs. Річ у тім, що більша частина заряду локалізована на іоні Se і тим самим вона визначає по-

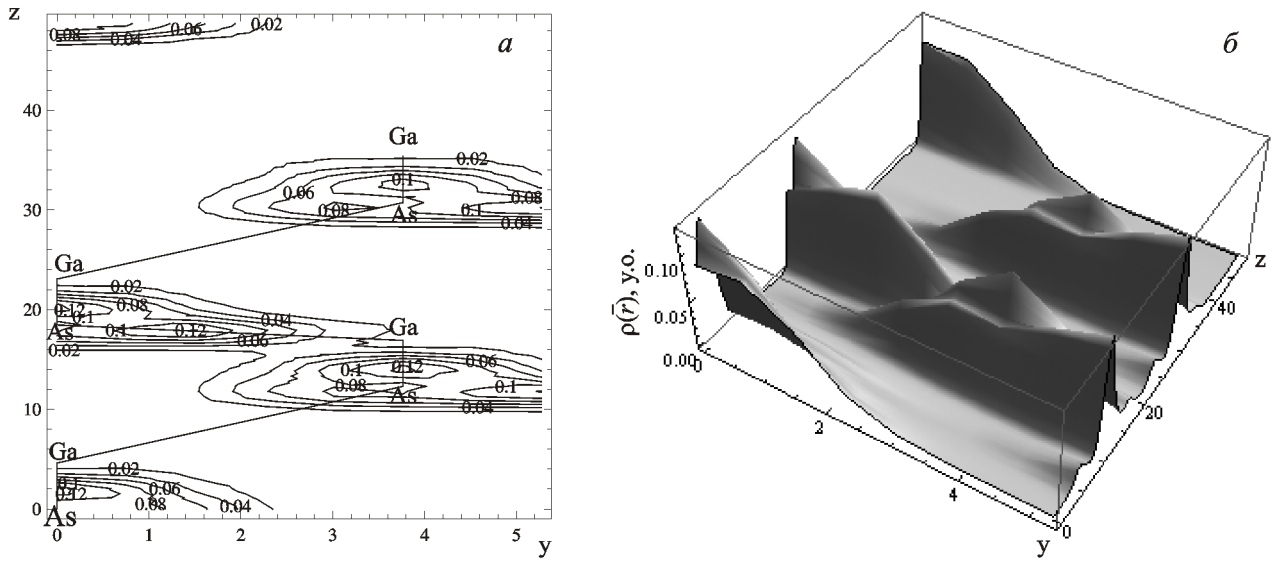


Рис. 6. Повна густина валентного заряду в (111) півці кристала GaAs, що закінчується іоном Ga: *a* – контурний графік, *б* – 3D зображення

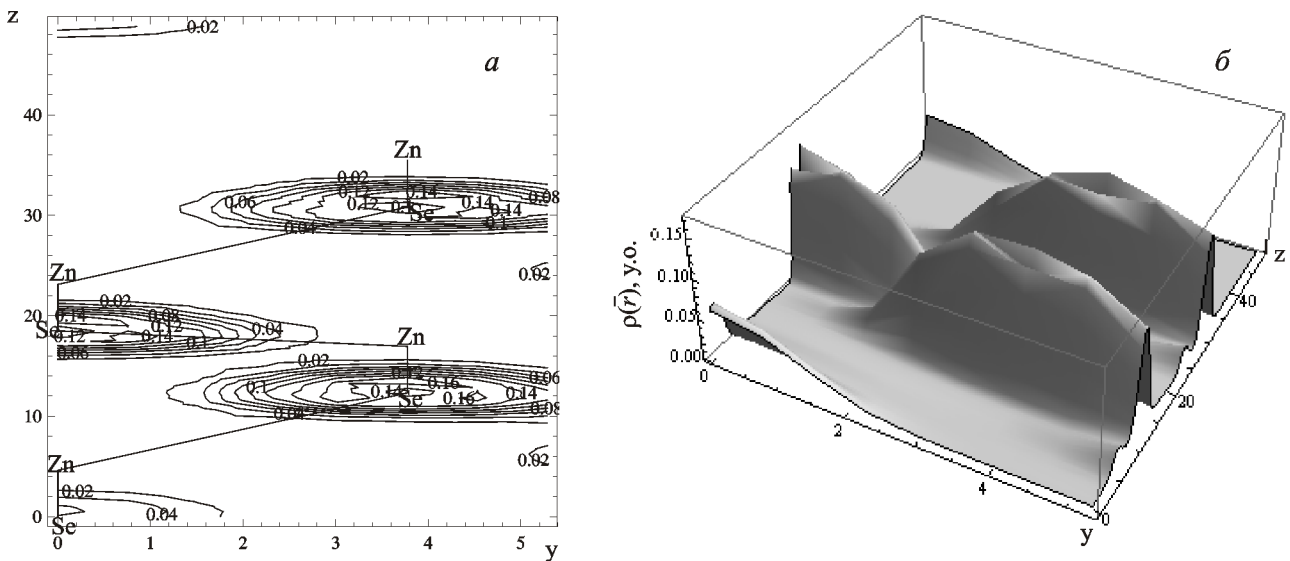


Рис. 7. Повна густина валентного заряду в (111) півці кристала ZnSe, що закінчується іоном Zn: *a* – контурний графік, *б* – 3D зображення

ведінку повної зарядової густини. Тому сильний потенціал Se помітно збурюється тільки на верхньому поверхневому рівні.

Поверхня (111) не являється поверхнею розколу для кристалів типу цинкової обманки. Її створення потребує затрати більшої електростатичної енергії, необхідної для розділення двох напівпросторів з різноіменно зарядженими границями. Проте таку поверхню одержали при бомбардуванні цих кристалів іонами Ag^+ з подальшим відпадом в умовах надвисо-

кого вакууму. На зразках GaAs та GaP було проведено експерименти по вивченню поверхневого та об'ємного внесків у спектри фотоемісії електронів і дослідженню спектрів енергетичних втрат електронів [19], дифракції повільних електронів [20] та ультрафіолетових фотоемісійних спектрів з розділенням по кутах [21]. Одержана в нашій роботі різниця енергій обрваних Ga- та As-зв'язків для ідеальної поверхні арсеніду галію корегує з різницею енергій відповідних піків в ультрафіолетовому фотоемісійному спектрі з кута-

вим розрізненням [22]. На жаль, нам невідомі дослідження для нереконструйованих структур (111) поверхонь GaAs та ZnSe [23].

1. Э. Зенгуил, *Физика поверхности* (Мир, Москва, 1990).
2. S. Ciraci, I.P. Batra, and W.A. Tiller, *Phys. Rev. B* **12**, 5811 (1975).
3. J.C. Slater and G.F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
4. Xiao Hu, Hong Yan, M. Kohyama, and F.S. Ohuchi, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 1069 (1995).
5. M. Sabisch, P. Kruger, A. Mazur *et al.*, *Phys. Rev. B* **53**, 13121 (1996).
6. J.R. Chelcowsky and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **13**, 826 (1976).
7. J.R. Chelcowsky and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **20**, 4150 (1979).
8. С.Е. Кулькова, С.В. Еремеев, А.В. Постников и др., *Изв. вузов. Физика* №10, 44 (2006).
9. A.A. Stekolnikov, J. Furthmuller, and F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **65**, 115318 (2002).
10. P.D.C. King, T.D. Veal, P.H. Jefferson *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 092101 (2007).
11. T.D. Veal, P.D.C. King, and C.F. McConville, *Phys. Rev. B* **77**, 125305 (2008).
12. M. Marsili, O. Pulci, F. Bechstedt, and R. Del Sole, *Phys. Rev. B* **78**, 205414 (2008).
13. O. Pulci, P. Gori, V. Garbuio *et al.*, *Phys. Status Solidi A* **207**, 291 (2010).
14. D.J. Chady and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **11**, 732 (1975).
15. B. Stankiewicz, L. Jurczyszyn, R. Kucharczyk, and M. Steslicka, *Czech. J. Phys.* **47**, 473 (1997).
16. M. Schluter, J.R. Chelcowsky, S.G. Louie, and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **12**, 4200 (1975).
17. Ф. Бехштедт, Р. Эндерлайн, *Поверхности и границы раздела полупроводников* (Мир, Москва, 1990).
18. J.D. Abarenkov and V.B. Heine, *Philos. Mag.* **12**, 529 (1965).
19. A.D. Katnani and D.J. Chadi, *Phys. Rev. B* **31**, 2554 (1985).
20. S.Y. Tong, G. Xu, W.Y. Hu, and M.W. Puga, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 1076 (1985).
21. A.D. Katnani, H.W. Sang, P. Chiaradia, and R.S. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **3**, 608 (1985).

22. P.K. Larsen and J.F. van der Veen, *J. Phys. C* **15**, L431 (1982).

23. K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science. An Introduction* (Springer, Berlin, 2003).

Одержано 25.11.09

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ (111) В A^3B^5 И A^2B^6 КРИСТАЛЛАХ

Т.В. Горкавенко, С.М. Зубкова, В.А. Макара, Л.Н. Русина, О.В. Смелянский

Резюме

Для полярной поверхности (111) в кристаллах типа A^3B^5 и A^2B^6 : GaAs, ZnSe исследованы электронная зонная структура, локальная плотность состояний (полная и послойная) и распределение плотности заряда валентных электронов. Отдельно рассматриваются свойства поверхностей, заканчивающихся катионом и анионом. Расчет проведен самосогласованным методом псевдопотенциала в рамках модели слоистой сверхрешетки. В процессе самосогласования используется оригинальный итератор, позволяющий преодолеть трудности, обусловленные наличием, в случае поверхности, векторов обратной решетки, меньших 1 ат. ед.

ELECTRONIC PROPERTIES OF (111) SURFACE IN A^3B^5 AND A^2B^6 CRYSTALS

T.V. Gorkavenko¹, S.M. Zubkova², V.A. Makara¹, L.N. Rusina², O.V. Smelyansky²

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics (64, Volodymyrs'ka Str., Kyiv 01601, Ukraine),

²I.M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine (2, Krzhyzhanius'kyi Str., Kyiv 03680, Ukraine)

Summary

The electronic band structure, the local densities of states (the total and layer-resolved ones), and the distribution of charge density of valence electrons at the (111) polar surface in A^3B^5 and A^2B^6 crystals, such as GaAs and ZnSe, have been studied. The properties of anion- and cation-terminated surfaces have been analyzed separately. The self-consistent "3D" pseudopotential method has been used for numerical calculations in the framework of a model of layered superlattice. The application of an original iterator in the self-consistence procedure allowed difficulties associated with the surface-induced presence of reciprocal-lattice vectors shorter than 1 a.u. to be overcome.