

С. М. Зубкова, Л. Н. Русина

**Особенности электронного строения поверхности (111) в кристаллах типа  $A^2B^6$** *(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины М. Д. Глинчук)*

*Для полярной поверхности (111) в кристаллах типа  $A^2B^6$  со структурой сфалерита ZnTe, ZnS, CdTe исследованы зонная структура, локальная плотность электронных состояний (полная и послойная), а также распределение зарядовой плотности валентных электронов (3D-графики и контурные карты). Отдельно рассмотрены свойства поверхностей, заканчивающихся анионом и катионом. Численный расчет проведен самосогласованным “трехмерным” методом псевдопотенциала в рамках модели слоистой сверхрешетки. В процессе самосогласования использован оригинальный итератор, позволивший преодолеть трудности, обусловленные наличием в случае поверхности векторов обратной решетки, меньших 1 ат. ед.*

Электронные свойства  $A^2B^6$ -полупроводников, таких как ZnTe, ZnS, CdTe, благодаря большой ширине прямой запрещенной зоны, делают их весьма перспективными для применения в оптических устройствах, работающих на коротких длинах волн в диапазоне от красного света до ультрафиолета. В настоящее время их технологический потенциал очень велик. Они используются для создания высококачественных голубых и ультрафиолетовых светодиодов, УФ-фотопроводников и детекторов, контактов и  $p$ - $n$ -переходов, структур типа МИП, ПИП, тонкопленочных микроволновых акустических резонаторов, электролюминесцентных приборов, пьезоэлектрических устройств, плоских катодов в лучевых трубках, прозрачных транзисторов, резко повышающих качество ЖК-дисплеев, делая их экраны ярче и четче, и др. Приборы могут в большей или меньшей степени стабильно работать при высоких температурах (в противоположность приборам на основе Si, Ge, GaAs). Благодаря способности интенсивного фотовозбуждения, особенно между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в  $\Gamma$ -точке, они используются в солнечных элементах. Эти вещества применяются также как катализаторы при изучении фотохимических реакций [1, 2].

Роль поверхности в правильном функционировании опто- и микроэлектронных устройств трудно переоценить. Поэтому получение однозначной и достоверной физической информации об электронных свойствах поверхности (зонной структуре, плотности электронных состояний, плотности заряда валентных электронов) является важным условием обеспечения надежности опто- и микроэлектронных устройств на основе вышеназванных кристаллов. Данная работа посвящена теоретическому исследованию электронных свойств идеальной полярной поверхности (111) в полупроводниковых соединениях типа  $A^2B^6$  со структурой сфалерита ZnTe, ZnS, CdTe.

В литературе имеется весьма мало теоретических и экспериментальных работ по этой проблеме. Так, в одной из ранних работ [3] электронные свойства поверхностей (111), (110), (100) и (0001) в ZnSe и ZnTe изучались методом дифракции электронов низких энергий, а также путем исследования энергетического распределения фотоэмиссии электронов с угловым разрешением. В [4] электронная структура полярной нереконструированной поверхности (111) в CdTe изучалась первопринципными методами с использованием гибридных

ного функционала для обменного и корреляционного потенциалов. Поляризация поверхности индуцирует внутреннее электрическое поле в слэбе, которое уменьшается с увеличением толщины слэба. В [5] для изучения атомной и электронной структуры поверхностей (110), (10 $\bar{1}$ 0) и (11 $\bar{2}$ 0) в ZnS использована  $sp^3$ -модель. В [6] равновесная атомная структура и электронные свойства поверхности (110) в ZnS, ZnTe и ZnSe изучались в рамках теории функционала плотности.

Полная и послойная плотность состояний идеальной поверхности (111) в кристаллах типа  $A^2B^6$  и  $A^2B^5$  со структурой сфалерита изучалась в ранних работах методом связывающих орбиталей, сильной связи, линейной комбинации атомных орбиталей (GaN [7]). В [8] методом ЛМТО для (111) ZnS и CdTe рассчитаны полная, локальная и парциальная плотности состояний, хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами, полученными из анализа угловой зависимости фотоэмиссионных спектров этих поверхностей.

В настоящей работе расчеты зонной структуры, полной и послойной плотностей электронных состояний, а также распределения плотности заряда валентных электронов для (111) поверхностей в ZnTe, ZnS, CdTe проводились “трехмерным” методом самосогласованного псевдопотенциала в модели слоистой сверхрешетки [9]. В этой модели поверхность представляется в виде системы тонких пленок, периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками.

**Постановка задачи. Метод решения.** Большая продолженная элементарная ячейка выбирается таким образом, что в двух измерениях она определяется самыми короткими векторами прямой решетки  $a\sqrt{2}/2$ , где  $a$  — постоянная решетки кристалла. В третьем измерении выбирается длинная  $c$  — ось, которая проходит в направлении [111] вдоль большой диагонали куба (таким способом кубическая структура сфалерита рассматривается как гексагональная) и охватывает  $M$  заполненных и  $N$  пустых слоев. В данной работе  $M = 12$  и  $N = 4$ . Эти числа были выбраны так, чтобы можно было пренебречь взаимодействием поверхностей пленки и взаимодействием между соседними пленками.

Таким образом, задача состоит в самосогласованном решении “периодической” системы, в которой удлиненная гексагональная ячейка содержит 12 атомов для нереконструированных систем. Расчеты проведены с использованием авторского пакета программ SCPP, включающего самосогласованное решение системы уравнений метода псевдопотенциала с оригинальным итератором, позволяющим при самосогласовании в случае поверхности преодолеть трудности сходимости для малых волновых векторов (меньше 1 а. е.). В пакет входят программы расчета объемных и поверхностных (в модели слоистой подрешетки) законов дисперсии, полной и послойной плотности электронных состояний, 3D- и контурных графиков распределения полной и послойной зарядовой плотности, плотности заряда в отдельных энергетических зонах, в определенных точках зоны Бриллюэна и др. Программа легко приспособляется к любой кристаллической структуре, реконструированным поверхностям, произвольному числу пустых и заполненных слоев, поверхностям с разными индексами. Собственный пакет программ позволяет авторам усовершенствовать, оптимизировать, расширять сферы его применения. Программа выложена на сайте Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины.

**Результаты. Зонная структура.** Расчет проводился с использованием 1017 плоских волн, что соответствует выбору  $|G_{\max}|^2 \leq 4,8$  ат. ед. Плотность заряда  $\rho(\vec{r})$  определялась для каждой точки  $\vec{r}$  отдельно в трехмерной сетке с  $N = 21600$  точек  $\vec{r}$  в элементарной ячейке. В расчете авторы ограничились локальными псевдопотенциалами, которые дают хорошие результаты при расчетах электронных свойств в объеме кристаллов ZnTe, ZnS, CdTe.

Зонная структура 16-слойных (... 12–4–12–4...) (111) пленок ZnTe, ZnS, CdTe вычислялась для поверхностных векторов  $k_{11}$  между точками  $\Gamma(0,0)$ ,  $M(1/2,0)$ ,  $K(1/3,1/3)$  и  $\Gamma(0,0)$  в двухмерной зоне Бриллюэна. Сходимость достигалась на 20–24 итерациях, когда входящий и выходящий потенциалы отличались на 0,1–0,15 эВ. Из рис. 1 видно, что особенности полученных кривых дисперсии подобны характеру зонной структуры (111) пленок ZnSe и GaAs, исследованных в [10]. Прямая и непрямая ширины запрещенных зон уменьшились по сравнению с таковыми в объеме исследуемых кристаллов. На рис. 1 видно отщепление нижних незанятых состояний от дна зоны проводимости, что существенно уменьшает ширину фундаментальной щели [11] (это отщепление хорошо видно, если зонные картинки раздвинуть по вертикали). Кроме того, одна из возможных причин этого понижения состоит в уменьшении матричных элементов кристаллического псевдопотенциала благодаря чередованию заполненных и пустых слоев в направлении, перпендикулярном поверхности (111) кристалла.

**Плотность состояний.** На рис. 2, 3 показаны результаты наших расчетов плотности электронных состояний (111) пленок ZnS и CdTe. Энергетический интервал, в котором построены кривые, включает всю валентную зону, фундаментальную щель и часть зоны проводимости. Сравнение рисунков показывает, что поверхностные структуры в исследованных кристаллах весьма похожи, поэтому рисунок для ZnTe авторы опустили. Каждый рисунок состоит из четырех графиков. На верхнем графике приведена кривая плотности электронных состояний в объеме кристалла, на втором — полная плотность состояний 12-слойной (111) пленки, на третьем — плотность состояний центральных слоев 6 + 7 и, наконец, на четвертом мы видим плотности состояний поверхностных слоев 11 + 12.

Кратко обсудим поверхностные структуры, представленные на этих рисунках. Прежде всего отметим, что плотность состояний центрального молекулярного слоя 6 + 7, отделенного пятью атомными слоями от обеих поверхностей пленки, приближается к объемной, ее можно рассматривать как проекцию объемной плотности состояний на (111) плоскость (ср. первый и третий графики на каждом рисунке).

Из анализа результатов видно, что самый большой пик оборванной связи наблюдается в (111) пленке CdTe. Заметим, что из трех исследованных нами кристаллов CdTe обладает наибольшей степенью ионности, определяемой величиной перекрытия волновых функций обоих компонентов вещества, согласно расчетам зон в [12], проведенным в приближении локальной плотности самосогласованным методом ЛМТО.

**Распределение плотности заряда валентных электронов.** В работе получены контурные карты и 3D-графики распределения зарядовой плотности валентных электронов в (111) пленках кристаллов ZnTe, ZnS, CdTe. Пленки начинаются ионами Zn (Te), Zn (S), Cd (Te) и заканчиваются ионами Te (Zn), S (Zn), Te (Cd) соответственно, всего шесть вариантов. На рис. 4 результаты проиллюстрированы на примере (111) пленки ZnTe, начинающейся ионом Zn и заканчивающейся ионом Te (верхний ряд), пленки ZnS, которая начинается ионом Zn и заканчивается ионом S (второй ряд) и пленки CdTe, начинающейся ионом Cd и заканчивающейся ионом Te (нижний ряд). Контурные карты приведены в плоскости  $(1\bar{1}0)$ , перпендикулярной плоскости поверхности (111).

Расчет показал, что в случае (111) пленки ZnTe, ZnS и CdTe средняя плотность заряда в окрестности ионов Zn и Cd равна 0,013–0,022 у. е., а вблизи ионов Te и S — 0,055–0,064 у. е. Максимальная зарядовая плотность 0,081–0,091 у. е. приходится на верхний поверхностный слой, содержащий ион Te или S с оборванной связью.

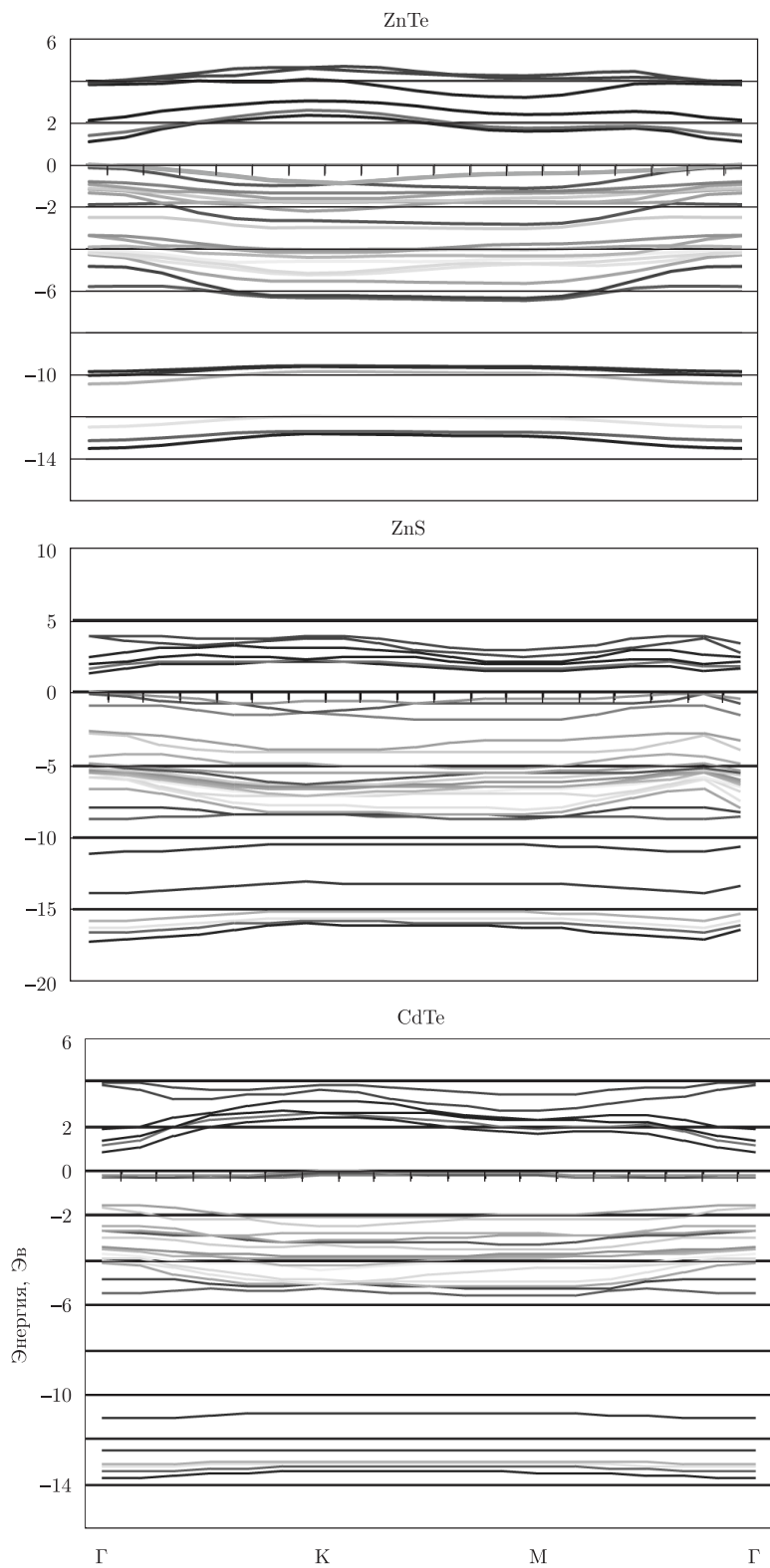


Рис. 1. Двухмерная зонная структура 12-слойных (111) пленок ZnTe, ZnS и CdTe. Уровень Ферми проходит через вершину валентной зоны

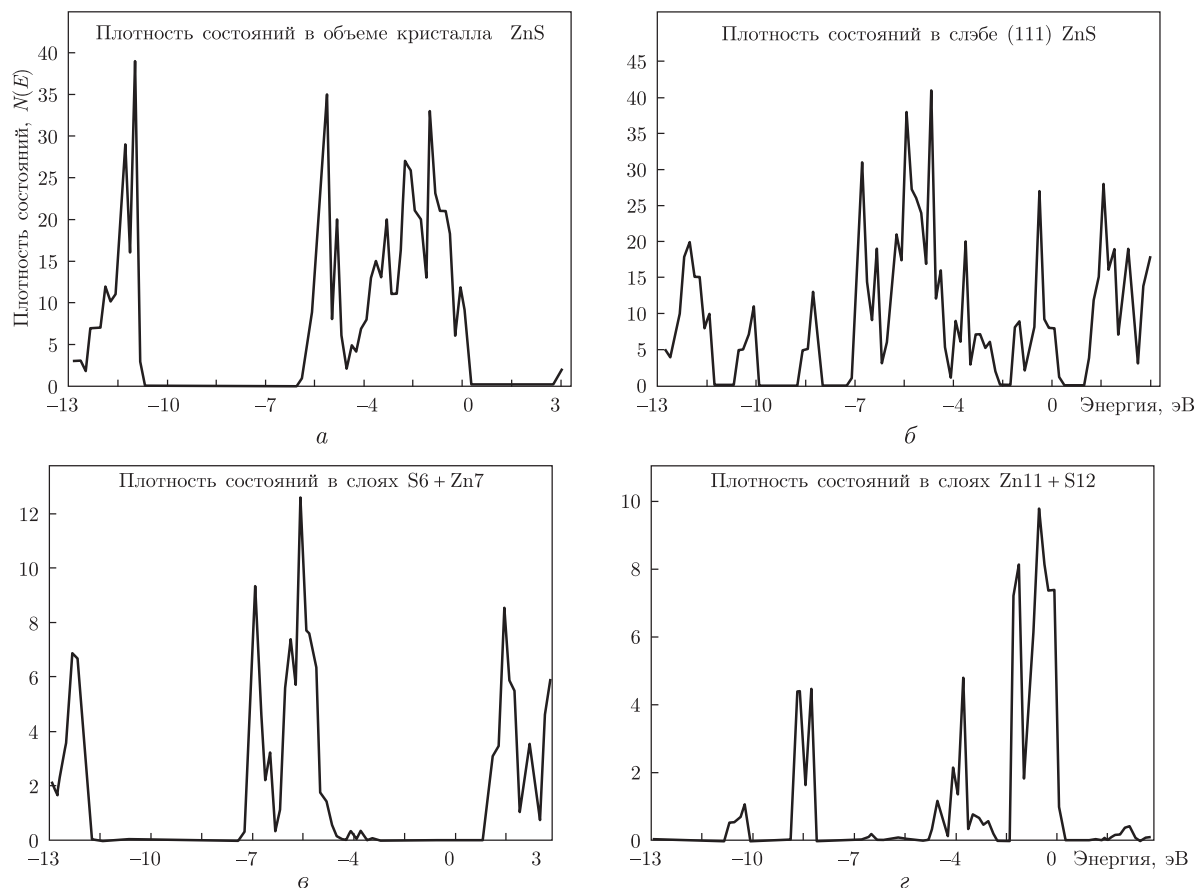


Рис. 2. ZnS: *a* — плотность электронных состояний в кристалле со структурой сфалерита; *б* — полная плотность состояний в 16-ти слойной (111) пленке; *в* — плотность состояний в слоях S6 + Zn7; *г* — плотность состояний в поверхностных слоях Zn11 + S12

На 3D-графиках наглядно видно, как плотность валентного заряда несимметрично меняется в направлении правой и левой границ пленки. Здесь большие горбы принадлежат окрестностям анионов, а малые — окрестностям катионов.

**Обсуждение результатов.** Вычислены и проанализированы зонная структура, полная и послойная плотности электронных состояний, а также 3D-графики и контурные карты распределения плотности заряда валентных электронов для (111) полярных поверхностей ZnTe, ZnS, CdTe, моделируемых пленками, состоящими из 12 заполненных и четырех пустых слоев в представлении слоистой сверхрешетки.

Прямая и непрямая ширины запрещенных зон уменьшились по сравнению с таковыми в объеме исследуемых кристаллов. Этому способствует отщепление нижних незанятых состояний от дна зоны проводимости, а также уменьшение матричных элементов кристаллического псевдопотенциала благодаря чередованию заполненных и пустых слоев в направлении, перпендикулярном поверхности (111) кристалла.

Оказалось, что плотность состояний центрального молекулярного слоя, отделенного пятью атомными слоями от обеих поверхностей пленки, приближается к объемной и может рассматриваться как проекция объемной плотности состояний на (111) плоскость (см. рис. 2, 3). Величина и расположение поверхностных уровней зависит от чередования

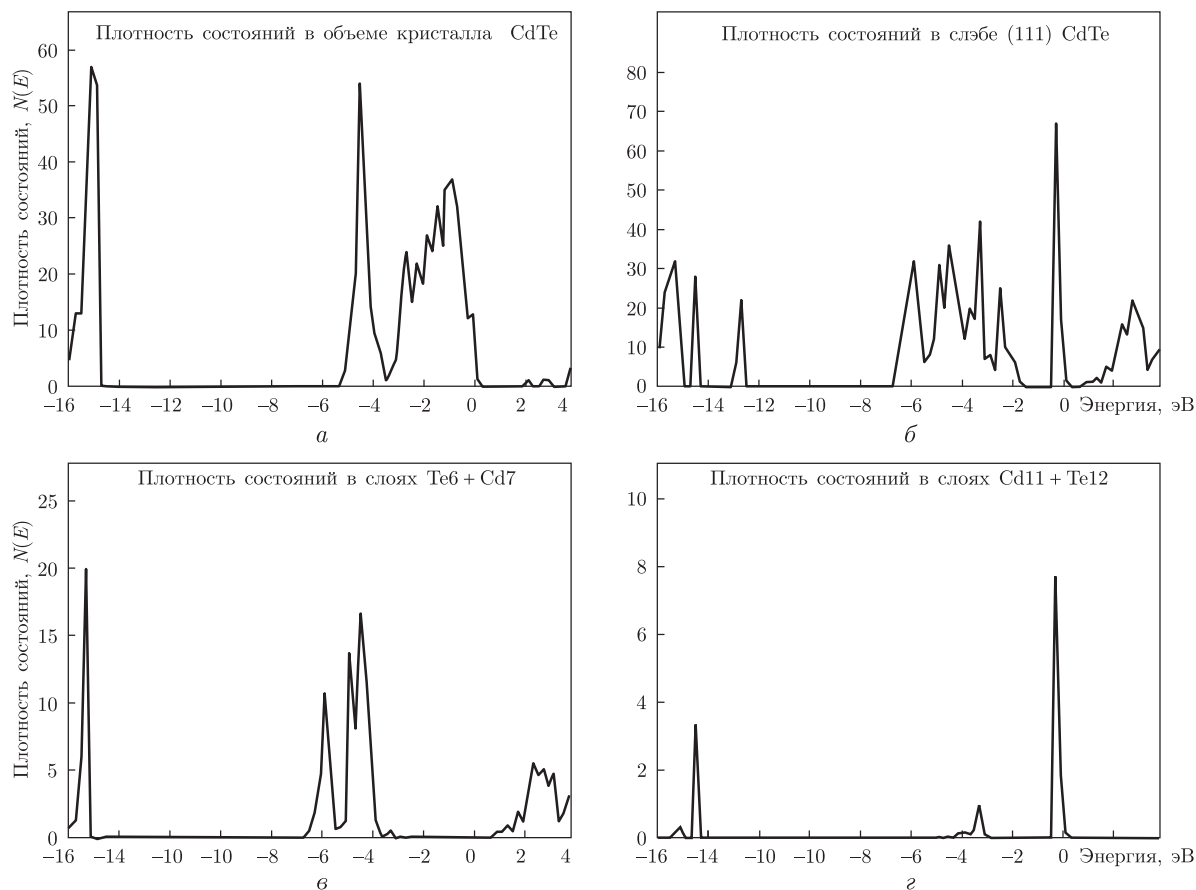


Рис. 3. CdTe: *a* — плотность электронных состояний в кристалле со структурой сфалерита; *б* — полная плотность состояний в 16-ти слойной (111) пленке; *в* — плотность состояний в слоях Te6 + Cd7; *г* — плотность состояний в поверхностных слоях Cd11 + Te12

атомов в пленке. На графиках плотности заряда хорошо видно, как подавляющая часть поверхностного заряда концентрируется вокруг анионов и тем самым определяет поведение полной зарядовой плотности. На контурных картах вблизи катионов эквизарядные линии вообще не проявляются, так как плотности заряда здесь не превышают тысячных долей у. е.

Поверхность (111) не является поверхностью раскола для кристаллов типа цинковой обманки. Ее создание требует затраты большой электростатической энергии, необходимой для разделения двух полупространств с разноименно заряженными границами. Такую поверхность получили при бомбардировке этих кристаллов ионами  $\text{Ar}^+$  с последующим отжигом в условиях сверхвысокого вакуума. На образцах GaAs и GaP были проведены эксперименты по изучению поверхностного и объемного вкладов в спектры фотоэмиссии электронов и исследованию спектров энергетических потерь электронов [13], дифракции медленных электронов [14] и ультрафиолетовых фотоэмиссионных спектров с разрешением по углам [15].

Наши результаты получены для идеальной поверхности, которая существует только в глубоком вакууме в течение  $10^{-8}$  с после раскола. В то же время такая поверхность, в которой все атомы остаются на своих точных объемных местах, представляет идеальную модель для теоретического изучения природы и характерных свойств поверхностных явлений

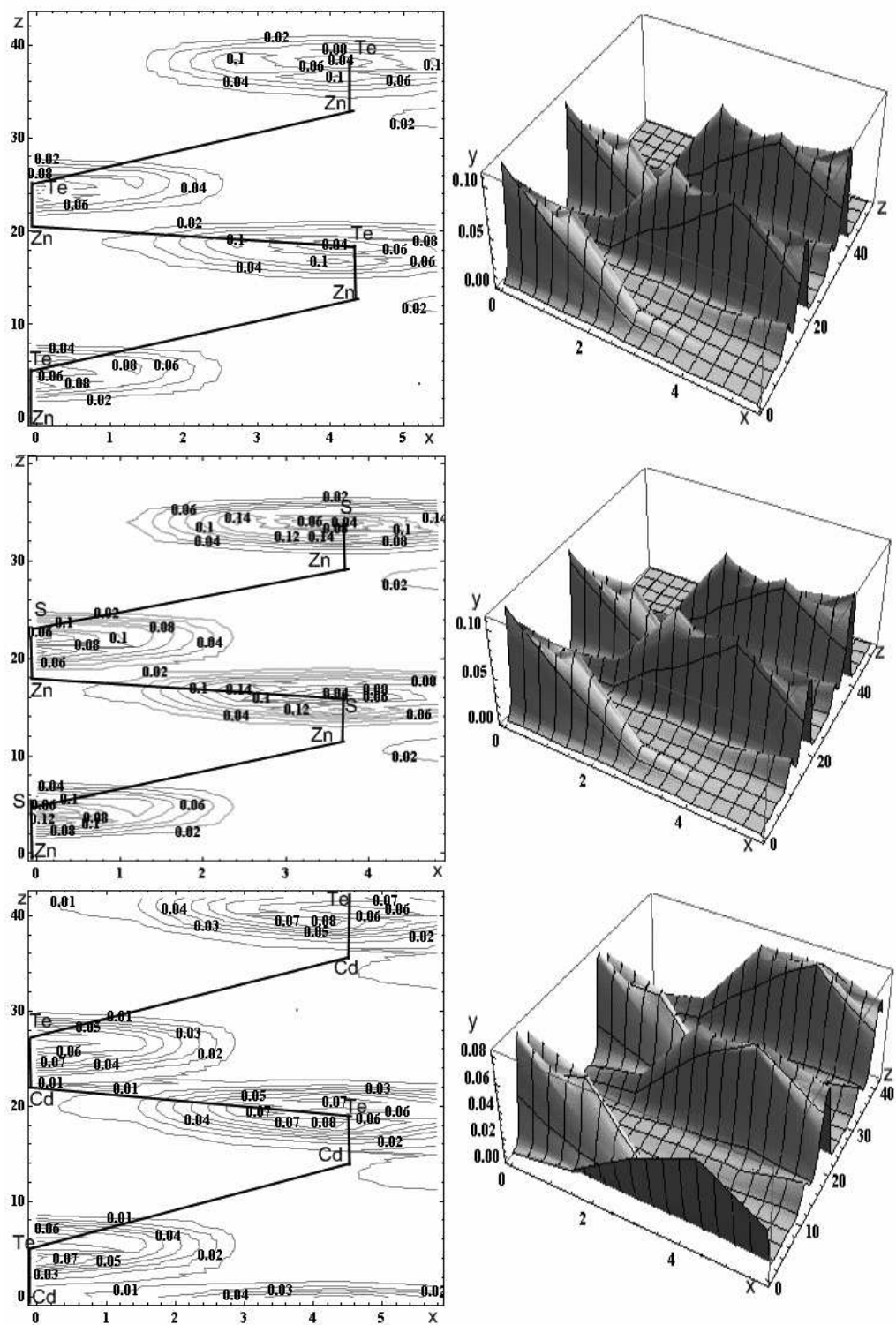


Рис. 4. Контурные карты и 3D-графики распределения плотности заряда валентных электронов в плоскости  $(\bar{1}\bar{1}0)$ , перпендикулярной поверхности  $(111)$ . Верхний ряд относится к ZnTe, средний — к ZnS, нижний — к CdTe. На оси  $y$  отложена плотность заряда  $\rho(\vec{r})$  (y. e.)

“в чистом виде”. Далее авторы планируют расчет важнейших реальных релаксированных и реконструированных поверхностей этих и других кристаллов типа  $A^3B^5$  и  $A^2B^6$ .

1. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. – Москва: Мир, 1990. – 532 с.
2. *Оура К., Лицшиц В. Г., Саранин А. А. и др.* Введение в физику поверхности – Москва: Наука, 2006. – 487 с.
3. *Takahashi T., Ebina A.* II-VI compound semiconductors // *Appl. of Surface Sci.* – 1982. – **11-12.** – P. 268–271.
4. *Jin Li, Geyles J., Kioussis N. et al.* Ab initio studies of the unreconstructed polar CdTe (111) surface // *J. Electr. Mater.* – 2012. – **41**, No 10. – P. 2745–2753.
5. *Wang Y. R., Duke C. B.* Atomic and electronic structure of ZnS cleavage surfaces // *Phys. Rev.* – 1987. – **B36**, No 5. – P. 2763–2769.
6. *Ferraz F. C., Watarai K., Alves J. L. A.* Surface electronic properties of ZnS, ZnSe and ZnTe (110) // *Surface Sci.* – 1994. – **B307–309.** –P. 959–962.
7. *Stankiewicz B., Jurczyszyn L., Kucharczyk R., Steslicka M.* Surface electronic structure of zinc-blende-type GaN (111) // *Czechosl. J. of Phys.* – 1997. – **47**, No 4. – P. 473–479.
8. *Yan B. D., Feng Z. H. et al.* A study of the electronic structure of ZnS (111) // *Acta Phys. Sinica.* – 1996. – **45.** – P. 1526–1535; *Li Yong.*
9. *Schluter M., Chelicowsky J. R., Louie S. G., Cohen M. L.* Self-consistent pseudopotential calculations for Si (111) surfaces: Unreconstructed (1 × 1) and constructed (2 × 1) model structures // *Phys. Rev.* – 1975. – **B12**, No 10. – P. 4200–4214.
10. *Горкавенко Т. В., Зубкова С. М., Макара В. А. та ін.* Електронні властивості поверхні (111) в  $A_3B_5$  та  $A_2B_6$  кристалах // *Укр. фіз. журн.* – 2011. – **56**, № 2. – С. 148–158.
11. *Кулькова С. Е., Еремеев С. В., Постников А. В. и др.* Атомная и электронная структура поверхности GaAs (001) // *Физика и техника полупроводников.* – 2007. – **41**, № 2. – С. 832–839.
12. *Christensen N. E., Salpathy S., Pawlowska Z.* Bonding and ionicity in semiconductors // *Phys. Rev.* – 1987. – **B36**, No 2. – P. 1032–1050.
13. *Katnani A. D., Chadi D. J.* Photoemission and theoretical studies of GaAs (111) and (–1–1–1) surfaces: vacancy model // *Ibid.* – 1985. – **B31.** – P. 2554–2556.
14. *Tong S. Y., Xu G., Hu W. Y., Puga M. W.* Vacancy buckling model for the (111) surface of III-V compound semiconductors // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1985. – **B3**, No 4. – P. 1076–1078.
15. *Katnani A. D., Sang H. W., Chiaradia P., Bauer R. S.* Core – level photoemission study of MBE – grown GaAs (111) and (100) surfaces // *Ibid.* – 1985. – **B3**, No 2. – P. 608–612.

*Институт проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 24.06.2013*

**С. М. Зубкова, Л. Н. Русіна**

### **Особенности электронной будови поверхні (111) у кристалах типу $A^2B^6$**

*Для полярної поверхні (111) у кристалах типу  $A^2B^6$  із структурою сфалериту і ZnTe, ZnS, CdTe досліджено зонну структуру, локальну густину електронних станів (повна і пошарова), а також розподіл зарядової густини валентних електронів (3D-графіки та контурні карти). Окремо розглянуто властивості поверхонь, що закінчуються аніоном і катіоном. Чисельний розрахунок для кристалів типу сфалериту проведено самоузгодженням “тривимірним” методом псевдопотенціалу в рамках моделі шаруватої надгратки. В процесі самоузгодження використано оригінальний ітератор, який дозволив подолати труднощі, пов’язані з наявністю у випадку поверхні векторів оберненої ґратки, менших за 1 ат. од.*



S. M. Zubkova, L. N. Rusina

## Electronic properties of (111) surface in crystals of $A^2B^6$ type

*Electronic band structure, local densities of states (total and layer-resolved ones), and the distribution of a charge density of valence electrons (3D-graphics and contour cards) at the (111) polar surface in ZnTe, ZnS, CdTe crystals have been studied. The properties of anion- and cation-terminated surfaces have been analyzed separately. The self-consistent three-dimensional 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-consistent procedure allowed the difficulties associated with the surface-induced presence of reciprocal-lattice vectors shorter than 1 a. u. to be overcome.*