

РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ С МЫШЬЯКОВЫМИ КЛАСТЕРАМИ

© С.Н.Гриняев, В.А.Чалдышев

Томский государственный университет,

634050 Томск, Россия

(Получена 27 декабря 1995 г. Принята к печати 17 января 1996 г.)

С помощью разработанной ранее методики [1] проведен расчет энергетического спектра электронов в GaAs, содержащем кластер из 29 атомов мышьяка. Найдены связанные с ним энергии локальных состояний в запрещенной зоне и получены карты электронной плотности. Обсуждается происхождение этих состояний из уровня A_1 одиночного дефекта As_{Ga} .

Введение

В последние годы проявляется большой интерес к исследованию арсенида галлия, содержащего избыточный мышьяк в форме кластеров и микровключений. Привлекает внимание наличие ряда интересных свойств этого материала. В частности, наблюдались признаки наличия сверхпроводящей фазы в образцах GaAs, выращенных молекулярно-лучевой эпитаксией при низких температурах [2]. В настоящее время интенсивно изучается структура кластеров, обуславливающих уникальные свойства арсенида галлия с избыточным мышьяком. Среди других характеристик кластеров важнейшее место занимает их электронный энергетический спектр. Работы в этом направлении только начинаются. Детально рассматривались простейшие дефекты, а для изучения кластеров использовались упрощенные модели [3-5].

При расчете энергетического спектра электронов в кристалле с дефектами одной из основных проблем является одновременное достижение удовлетворительного описания делокализованных состояний непрерывного спектра и состояний, локализованных в области дефекта. Получивший широкое распространение для расчета глубоких уровней метод локальной плотности приводит к известному занижению величины запрещенной зоны (до 1 эВ в GaAs) [6,7], что оказывает неконтролируемое влияние на локализованные состояния дефекта.

В работе [1] показано, что метод эмпирического псевдопотенциала, основанный на широкой базе экспериментальных и теоретических данных, дает хорошее описание электронного спектра не только идеальных, но и дефектных кристаллов. Развитый подход, использующий в методе расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) [8] базис из симметризованных блоховских функций, позволяет существенно сократить объем вычислений и повысить точность расчета глубоких уровней. Это дает возможность ввести достаточно большой периодический кластер ($4 \times 4 \times 4$), состоящий из 128 атомов, и позволяет получить для одиночных дефектов замещения достаточно хорошие результаты. Для сравнения отметим, что, например, в работе [9] для расчета вакансий в кремнии использовалась РЭЯ размером ($3 \times 3 \times 3$), содержащая 54 атома. Известно, что в этом случае волновые функции локализованных состояний соседних РЭЯ отчасти перекрываются. Несмотря на это, использование маленьких РЭЯ получило распространение и в более поздних работах [10-12]. Все это позволяет надеяться, что методика, развитая в [1] с использованием расширенной элементарной ячейки ($4 \times 4 \times 4$), применима не только для одиночных дефектов, но и для сравнительно небольших кластеров.

Настоящая работа посвящена изучению электронного энергетического спектра арсенида галлия с кластерами, получающимися при замещении центрального атома галлия и его вторых соседей на атомы мышьяка. Поскольку расстояние между ближайшими дефектными атомами As_{Ga} наших кластеров в соседних РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$) оказывается таким же, что и расстояние между элементарными дефектами As_{Ga} в РЭЯ ($3 \times 3 \times 3$), можно надеяться, что наш расчет, использующий РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$), даст качественно правильное описание спектра локализованных состояний одиночного кластера.

Метод расчета

Подробное описание методики расчета приведено в [1], поэтому здесь мы даем лишь краткое изложение основных положений нашего подхода применительно к расчету кластера.

Уровни энергии электронов сверхрешетки с расширенной элементарной ячейкой, включающей мышьяковый кластер, определяются в некоторой точке q зоны Бриллюэна сверхрешетки из уравнения Шредингера:

$$(H_0 + V)\Phi_q(\mathbf{r}) = E_q\Phi_q(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где H_0 — гамильтониан идеального кристалла, V — периодический потенциал подрешетки из дефектных атомов, $V = \sum_i v_d(\mathbf{r} - R_i - \tau_d)$,

R_i — векторы прямой решетки, τ_d и v_d — радиус-вектор и потенциал дефекта соответственно. Волновому вектору q сверхрешетки эквивалентны волновые векторы идеального кристалла k_i , удовлетворяющие уравнению $k_i = q + G$, где G — векторы обратной решетки кристалла с расширенной элементарной ячейкой.

Наиболее естественным базисом для решения уравнения (1) в случае дефектов типа замещения, к которым относится и выбранный нами

кластер, будет базис, образованный волновыми блоховскими функциями идеального кристалла $\Psi_{nk_i}(\mathbf{r})$, где n — номер зоны. В этом базисе матричные элементы потенциала возмущения V будут наименьшими.

Дальнейшее упрощение процедуры решения уравнения (1) может быть достигнуто использованием симметрии задачи путем перехода к базису из симметризованных плоских волн. С помощью операторов проектирования на подпространства, преобразующиеся по m -й строке α -го неприводимого представления группы симметрии рассматриваемой системы [13], можно построить новый ортонормированный базис:

$$\varphi_j^{\alpha m}(\mathbf{r}) = \sum_{i_z, n} B_{ni_z}^{\alpha m j} \Psi_{nk_{i_z}}(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где j — порядковый номер базисной функции, i_z — порядковый номер звезды. Будем теперь искать решение уравнения (1) в виде

$$\Phi_q^{\alpha m}(\mathbf{r}) = \sum_j B_{jq}^{\alpha m} \varphi_j^{\alpha m}. \quad (3)$$

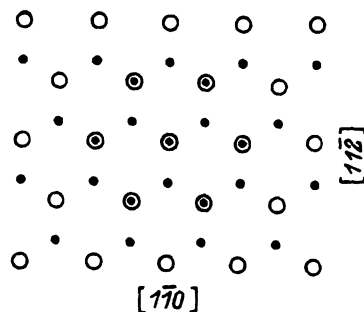
Подставляя (3) и (2) в (1), найдем для каждой пары значений α и m систему уравнений для коэффициентов $B_{jq}^{\alpha m}$.

«Мягкость» псевдопотенциалов ионов [14] улучшает сходимость и позволяет для достижения точности расчета энергетических уровней ≈ 0.05 эВ учитывать в разложении только ≈ 3200 плоских волн. Использование симметризованного базиса (2) позволяет понизить максимальный порядок диагонализуемых в нашей задаче матриц до ≈ 400 .

Результаты расчета и обсуждение

Рассматриваемый кластер содержит 29 атомов мышьяка, из которых центральный атом и 12 атомов второй координационной сферы являются антиструктурными дефектами As_{Ga} . Каждый атом замещения имеет одинаковое ближайшее окружение. Кластер имеет кубическую симметрию T_d . В структуре арсенида галлия кластеры расположены периодически с элементарной ячейкой, подобной элементарной ячейке GaAs, и размером $(4 \times 4 \times 4)$. На рис. 1 показано расположение атомов в прямоугольной области плоскости (111), эквивалентной расширенной элементарной ячейке.

Рис. 1. Положения атомов в плоскости (111) в пределах прямоугольной расширенной элементарной ячейки. Светлые кружки — атомы галлия, кружки с точкой — атомы мышьяка в позициях галлия, маленькие черные кружки — атомы мышьяка, лежащие в ближайшей параллельной плоскости.



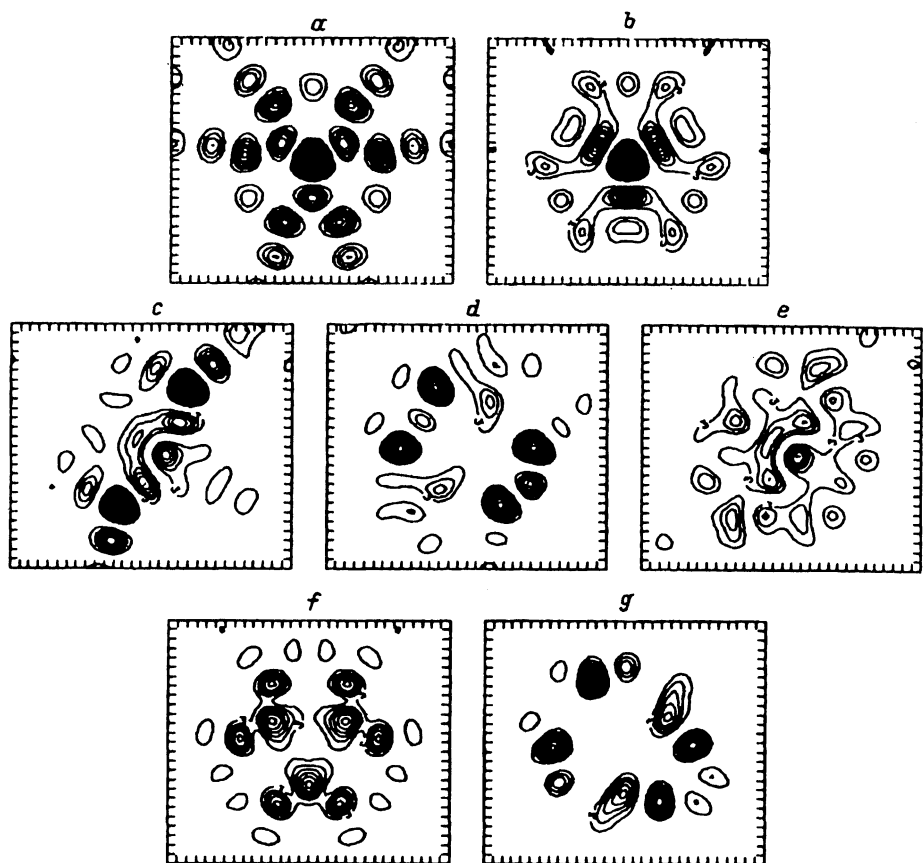


Рис. 2. Карты зарядовой плотности в плоскости (111) в пределах расширенной элементарной ячейки для состояний, лежащих в окрестности запрещенной зоны идеального GaAs. Минимальный контур соответствует значению зарядовой плотности 3 в единицах e/Ω_0 (e — заряд электрона, Ω_0 — объем РЭЯ), шаг между контурами равен 3. Электронные состояния и энергии относительно вершины валентной зоны: a — A_1 , -0.36 эВ; b — A_1 , 0.77 эВ; c — T_2 , 0.28 эВ; d — T_2 , 0.83 эВ; e — T_2 , 1.32 эВ; f — E , 1.07 эВ; g — T_1 , 1.53 эВ.

Из уравнения (1) были найдены энергии и собственные функции в точке Γ ($q = 0$) для арсенида галлия с периодическими включениями кластеров мышьяка. Использовались разложения (3), в которых учитывалось около 50 зон GaAs. Энергии, попадающие в запрещенную зону идеального кристалла, интерпретируются как глубокие уровни дефекта [9–11]. Для электронных состояний, расположенных вблизи и внутри запрещенной зоны GaAs, была рассчитана зарядовая плотность. Для состояний с энергиями в запрещенной зоне зарядовая плотность в основном сосредоточена в пределах кластера главным образом на атомах замещения As_{Ga} . Состояния, лежащие в разрешенных зонах, не имеют выраженной локализации, за исключением тех случаев, когда под действием возмущения на фоне непрерывного спектра образуется дискретный уровень, обладающий другой симметрией.

На рис. 2 приведены карты зарядовой электронной плотности для локализованных состояний, имеющих энергии в окрестности запрещенной зоны идеального кристалла. Показано сечение функции зарядовой плотности плоскостью (111) в пределах прямоугольной расширенной элементарной ячейки. Электронная плотность измеряется в единицах e/Ω_0 (e — заряд электрона, Ω_0 — объем РЭЯ). Минимальный контур и шаг между контурными линиями равны 3. В подписи к рисунку указаны тип симметрии и значения энергий рассматриваемых состояний относительно вершины валентной зоны. Для вырожденных уровней E , T_1 и T_2 приведены только зарядовые плотности для состояний, отвечающих первой строке неприводимого представления. Двухмерное представление E в этой плоскости дает одинаковые плотности электронного заряда для первой и второй строки. Зарядовые плотности для волновой функции второй и третьей строк трехмерных представлений T_1 и T_2 получаются из зарядовой плотности для первой строки путем поворота относительно центра кластера на 120° и 240° соответственно. Видно, что во всех этих состояниях плотность электронного заряда локализована в основном в пределах кластера, причем максимумы электронной плотности приходятся на атомы As_{Ga} . Наименьшую локализацию имеет состояние e (T_2 , $E = 1.32$ эВ). Отметим, что два из этих состояний a (A_1 , $E = -0.36$ эВ) и g (T_1 , $E = 1.53$ эВ) лежат вне запрещенной зоны.

Качественно энергетический спектр и распределение электронной плотности локализованных состояний кластера можно представлять как результат взаимодействия уровней отдельных антиструктурных дефектов. От дефекта As_{Ga} в запрещенную зону GaAs попадает один уровень, волновая функция которого преобразуется под действием операций из группы симметрии T_d по одномерному представлению A_1 .

С помощью используемой нами методики в работе [1] был проведен расчет энергетического спектра электронов точечных дефектов в арсениде галлия. Для антиструктурного дефекта As_{Ga} энергия уровня A_1 , лежащего в запрещенной зоне, получилась равной 0.99 эВ [1]. На рис. 3 показаны контуры зарядовой плотности рассматриваемого состояния в плоскости (111) в пределах блока периодичности. Здесь минимальный контурный уровень и шаг между контурными линиями равны 10. Видно, что волновая функция этого уровня локализована в основном на дефекте и имеет побочные максимумы в окрестности ближайших и следующих соседей. Перекрывание функций, относящихся к дефектам из соседних блоков периодичности, пренебрежимо мало.

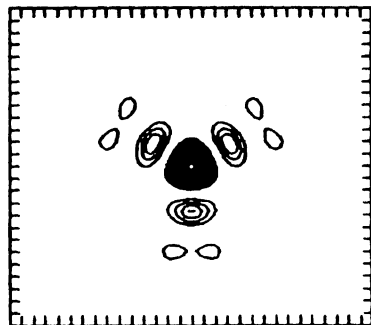


Рис. 3. Карта зарядовой плотности для состояния A_1 в запрещенной зоне GaAs единичного дефекта замещения As_{Ga} . Энергия относительно вершины валентной зоны $0,99$ эВ. Минимальный контур соответствует значению зарядовой плотности 10 в единицах e/Ω_0 (e — заряд электрона, Ω_0 — объе РЭЯ), шаг между контурами равен 10.

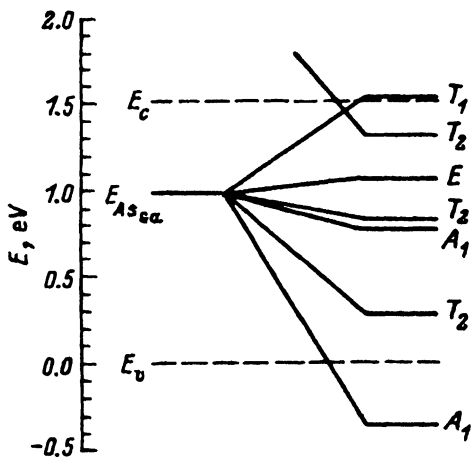


Рис. 4. Схема расщепления уровня E_{AsGa} не взаимодействующих дефектов замещения в кластере.

Если бы отдельные дефекты кластера не взаимодействовали друг с другом, то в запрещенной зоне арсенида галлия находился бы один тринадцатикратно вырожденный уровень E_{AsGa} с энергией 0.99 эВ. Вследствие взаимодействия дефектов, образующих кластер, этот уровень в соответствии с симметрией T_d расщепляется на сумму шести уровней следующим образом:

$$E_{AsGa} = 2A_1 + E + 2T_2 + T_1, \quad (4)$$

где A_1 — одномерное, E — двухмерное, а T_1 и T_2 — трехмерные представления группы T_d . На рис. 4 изображена схема уровней, создаваемых рассматриваемым кластером вблизи запрещенной зоны арсенида галлия. Состояния a, b, c, d, f, g (см. также рис. 2), для которых характерна локализация зарядовой плотности электронов на одном или нескольких антиструктурных дефектах кластера, можно отождествить с состояниями (4), на которые расщепляется тринадцатикратно вырожденный уровень E_{AsGa} . Поскольку вблизи края зоны проводимости нет состояний с симметрией T_1 , а вблизи края валентной зоны нет состояний типа A_1 , уровень g ($T_1, E = 1.53$ эВ) попал в зону проводимости, а уровень a ($A_1, E = -0.36$ эВ) «провалился» в валентную зону. Состояние e ($T_2, E = 1.32$ эВ) имеет более размазанную электронную плотность и происходит из состояний, лежащих в зоне проводимости (например, из расщепившихся резонансных уровней одиночного антиструктурного дефекта $AsGa$).

Все состояния ниже дна зоны проводимости полностью заполнены, так что кластер проявляет себя как многозарядный донор. Среднее значение всех уровней кластера лежит ниже уровня A_1 одиночного дефекта $AsGa$.

Работа выполнена в рамках программы «Фуллерены и кластеры» (проект 42) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 95-02-05532а).

Список литературы

- [1] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика. **39**, N 8, 13 (1996).
- [2] J.M. Baranowski, Z. Liliental-Weber, W.F. Yan, E.R. Weber. Phys. Rev. Lett., **66**, 3079 (1991).
- [3] M.L. Cohen, W. Knight. Phys. Today, N 12, 43 (1990).
- [4] K.E. Shriver, J.L. Presson, E.C. Honea, R.L. Whetten. Phys. Rev. Lett., **64**, 2593 (1990).
- [5] L. Lou, L. Wang, L.P.F. Chibante, R.T. Laaksonen, P. Nordlander, K.E. Smally. J. Chem. Phys., **94**, 8015 (1991).
- [6] G.A. Baraff. Acta Phys. Polon., **A82**, 599 (1992).
- [7] J. Dabrowsky, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **40**, 10391 (1989).
- [8] Р.А. Эварестов. *Квантово-химические методы в теории твердого тела* (Л., Изд-во ЛГУ, 1982).
- [9] S.G. Louie, M. Schluter, J.R. Chelikowsky, M.L. Cohen. Phys. Rev. B, **13**, 1654 (1976).
- [10] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. Lett., **60**, 2187 (1988).
- [11] R.W. Jansen. Phys. Rev. B, **41**, 7666 (1990).
- [12] С.Н. Park, D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett., **75**, 1134 (1995).
- [13] Г.Я. Любарский. *Теория групп и ее применение в физике* (М., ГИТТЛ, 1957).
- [14] В.А. Чалдышев, С.Н. Гриняев. Изв. вузов. Физика, **25**, 38 (1983).

Редактор В.В. Чалдышев

Calculation of electron energy spectrum of gallium arsenide with arsenic clusters

S.N. Grinyayev, V.A. Chaldyshev

State University, 634050 Tomsk, Russia
