

## Электронная структура поверхности CdTe(111)A – (2 × 2)

© В.Л. Бекенев, С.М. Зубкова

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

E-mail: smzubkova@gmail.com

(Поступила в Редакцию 3 марта 2015 г.)

Опираясь на данные сканирующей туннельной микроскопии, впервые проведены *ab initio* расчеты электронной структуры четырех вариантов полярной поверхности CdTe(111)A – (2 × 2), заканчивающейся Cd: идеальной, релаксированной, реконструированной с вакансией иона Cd и реконструированной с последующей релаксацией. В приближении слоистой сверхрешетки поверхность моделировалась пленкой толщиной 12 атомных слоев и вакуумным промежутком ~ 16 Å. Для замыкания оборванных связей Te на противоположной стороне пленки добавлялись 4 фиктивных атома водорода с зарядом 0.5 электрона каждый. *Ab initio* расчеты проводились с использованием программы QUANTUM ESPRESSO, основанной на теории функционала плотности. В каждом из вариантов определены равновесные координаты 16 (15) атомов Cd и Te верхних „отпущенных“ четырех слоев. Показано, что релаксация приводит к расщеплению слоев как в случае нереконструированной, так и реконструированной поверхностей. Для четырех вариантов поверхности рассчитаны и проанализированы зонные структуры, а также полые и послойные плотности электронных состояний. Перемена местами двух верхних атомных слоев 11 и 12 после релаксаций реконструированной поверхности является возможной причиной особенностей поверхностной структуры в этих слоях.

### 1. Введение

Теллурид кадмия относится к семейству  $A^2B^6$  полупроводников, которые благодаря сравнительно 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 [1,2]. В настоящее время их технологический потенциал очень велик. Они используются для создания высококачественных голубых и ультрафиолетовых (УФ) светодиодов, УФ-фотопроводников и детекторов, контактов и  $p-n$ -переходов, структур типа металл–изолятор–полупроводник, полупроводник–изолятор–полупроводник, тонкопленочных микроволновых акустических резонаторов, электролюминесцентных приборов, пьезоэлектрических устройств, плоских катодов в лучевых трубках, прозрачных транзисторов, резко повышающих качество жидкокристаллических дисплеев, делая их экраны ярче и четче, и т.д. Приборы могут в большей или меньшей степени стабильно работать при высоких температурах (в противоположность приборам на основе кремния, германия и арсенида галлия).

В частности, CdTe обладает необходимыми физическими свойствами для использования в области оптоэлектроники и детектирования радиоактивного излучения. Поэтому роль поверхности, понимание физики происходящих на ней процессов, получение однозначной и достоверной физической информации об электронных свойствах поверхности (зонной структуре, плотности электронных состояний, плотности заряда валентных электронов) является важным условием обеспечения как правильного функционирования и надежности оптоэлек-

тронных и детекторных устройств, так и выращивания высококачественных пленок.

Кристаллические поверхности  $A^2B^6(111)$  полярны, а потому плоскости (111) и  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  неэквивалентны. Обычно плотноупакованная плоскость, заканчивающаяся катионом, обозначается (111)A, а заканчивающаяся анионом — (111)B. Оказалось, что многие свойства полярных (111)A- и (111)B-поверхностей существенно различаются [3,4], например, скорость роста и качество эпитаксиальных пленок, геометрия ямок травления. Экспериментально и теоретически было показано, что поверхностные реконструкции полярных поверхностей значительно различаются на атомном (структурном) уровне. Так, методами ДЭНЭ (дифракция электронов низких энергий), СТМ (сканирующая туннельная микроскопия), ДБЭ (дифракция быстрых электронов на отражение), а также расчетами из первых принципов методом псевдопотенциала, методом молекулярных орбиталей и эмпирическим методом сильной связи [4] было установлено, что (111)A-поверхность имеет только один вид реконструкции (2 × 2). В то же время (111)B-поверхность демонстрирует несколько реконструкций в зависимости от условий получения поверхности, в том числе, при  $T < 300^\circ\text{C}$  наблюдалась  $c(8 \times 4)$  реконструкция, при  $T > 300^\circ\text{C}$  наблюдалась  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  реконструкция.

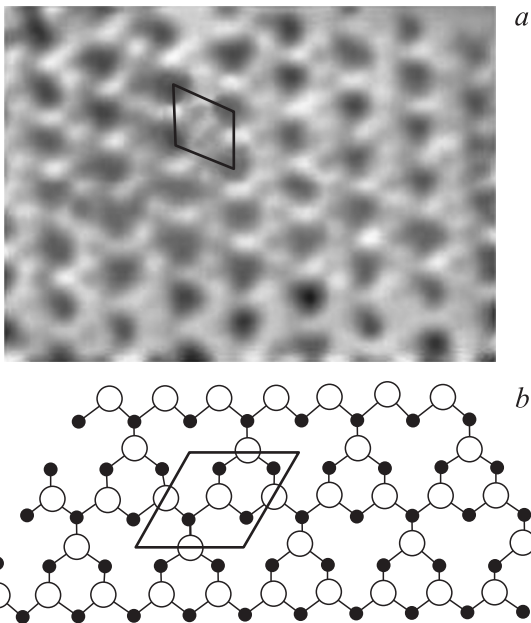
В литературе имеется весьма мало работ по теоретическому исследованию электронной структуры нереконструированной поверхности CdTe(111) [5,6], а по расчетам электронной структуры реконструированных поверхностей CdTe(111)A, B с учетом релаксации литературные источники нам неизвестны. В [7–9] экспериментальными методами ДБЭ и СТМ и первопринципными расчетами полной энергии, а также атомной

и электронной структуры поверхностей при различных псевдопотенциалах в формализме PAW (проекции волн) с использованием разных типов обменно-корреляционного функционала в приближениях локальной плотности (LDA) и обобщенного градиента (GGA) были исследованы полная энергия, а также атомные структуры реконструкций и электронные свойства полярных поверхностей CdSe и GaAs(001) и (111)A.

## 2. Метод расчета

В настоящей работе, опираясь на данные сканирующей туннельной микроскопии [3] атомной структуры поверхности CdTe(111)A, проведено теоретическое исследование зонной структуры и плотности электронных состояний четырех вариантов поверхности CdTe(111)A: идеальной, релаксированной, реконструированной и реконструированной с последующей релаксацией. Такой подход позволил проследить влияние релаксации/реконструкции на электронную структуру в каждом конкретном случае. В соответствии с экспериментальными данными при реконструкции происходит удвоение периода поверхностной элементарной ячейки по двум направлениям и замена одного из четырех атомов кадмия вакансией (см. рис. 1).

Расчеты проводились первопринципным методом псевдопотенциала с обменно-корреляционным функционалом в приближении локальной плотности (LDA) с использованием программного пакета QUANTUM



**Рис. 1.** СТМ-изображение высокого разрешения для CdTe(111)A-(2 × 2) реконструкции (а). Модель 2 × 2 реконструкции с вакансией кадмия. Белые кружки — Cd в верхнем поверхностном слое, черные кружки — Te во втором слое (б).

ESPRESSO [10], основанного на теории функционала плотности (DFT). При этом использовалось приближение слоистой сверхрешетки<sup>1</sup>. В этой модели поверхность представляется в виде системы тонких пленок (слэбов), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками.

В расчете использовалась также модель слэба [15]<sup>2</sup>, предложенная специально для полярных полупроводниковых поверхностей. В таком слэбе не интересующая нас поверхность, оканчивающаяся теллуром, насыщается атомами водорода с дробным зарядом. Такой прием нейтрализует заряд поверхности CdTe(111)B и позволяет устранить ее влияние на противоположную поверхность слэба, оканчивающуюся атомами кадмия.

В нашем случае пластина (слэб), моделирующая поверхность, состояла из 12 заполненных слоев и вакуумного промежутка, равного  $\sim 16 \text{ \AA}$ .

Большая удлиненная элементарная ячейка, которая в случае реконструкции CdTe(111)A-(2 × 2) учетверяется, выбирается таким образом, что в двух измерениях она определяется самыми короткими векторами прямой решетки, т. е. векторами  $a\sqrt{2}/2 \cdot 2$ , 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 в гексагональной установке) и охватывает 12 заполненных слоев и вакуумный промежуток. Чередующиеся атомные слои кадмия и теллура, перпендикулярные этой оси, имеют плоскую гексагональную решетку с параметром  $a\sqrt{2}$ . Выбор 12 атомных слоев гарантирует, что пленка содержит целое число неприводимых кристаллических слоев (в данном случае — 2). Нереконструированная суперячейка (2 × 2) из 12-ти слоев содержит 48 атомов (по 4 атома в каждом слое). В случае реконструкции в верхнем 12-ом слое вместо одного кадмия появляется вакансия. Такая элементарная ячейка содержит 47 атомов Cd и Te. С учетом  $d$ -электронов Cd число валентных

<sup>1</sup> Известно, что расчетные методы, базирующиеся на DFT, существенно занижают ширину запрещенной зоны  $E_g$ , а первопринципный метод Хартри–Фока (HF) обычно завышает величину  $E_g$ . Для решения этой проблемы с конца 90-х годов начали использовать технику гибридных функционалов (hybrid functional technique). „Гибрид“ включает нелокальный HF-обменный, DFT-обменный и обобщенный градиентный GGA-корреляционный функционалы, известные в литературе как B3LYP и B3PW. Эти функционалы очень популярны в квантовой химии молекул. В [11–13] гибридные DFT-расчеты применили к целому ряду кристаллов и их поверхностей. В [14] авторы провели первопринципные DFT–B3PW-расчеты атомной и электронной структуры (001) поверхностей трех перовскитных кристаллов SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> и PbTiO<sub>3</sub>. Использование компьютерного кода CRYSTAL98 дало возможность моделировать поверхность в виде изолированного (единичного) 2D-слэба без периодического повторения в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла.

<sup>2</sup> Атом теллура имеет 6 валентных электронов, атом кадмия — 2 валентных электрона. 8 электронов образуют 4 валентные связи, в каждую из которых теллур отдает 1.5 электрона, а кадмий — 0.5 электрона. Чтобы замкнуть оборванные связи четырех ионов теллура на поверхности CdTe(111)B, надо присоединить к ней четыре фиктивных атома водорода с зарядом 0.5 электрона.

**Таблица 1.** Координаты атомов четырех верхних слоев слэба в отсутствие реконструкции

Атом (№ слоя)	До релаксации, Å			После релаксации, Å			Смещения, Å		
	x1	y1	z1	x2	y2	z2	$dx = x2 - x1$	$dy = y2 - y1$	$dz = z2 - z1$
Cd(12)	4.5403	4.5403	19.4626	4.5412	4.5394	19.2954	0.0009	-0.0009	-0.1672
Cd(12)	0	4.5403	19.4626	-0.0018	4.5394	19.2954	-0.0018	-0.0009	-0.1672
Cd(12)	4.5403	0	19.4626	4.5412	0.0018	19.2954	0.0009	0.0018	-0.1672
Cd(12)	0	0	19.4626	0	0	19.3191	0	0	-0.1435
Te(11)	7.5672	6.0538	18.5358	7.5683	6.0559	18.5741	0.0011	0.0021	0.0383
Te(11)	3.0269	6.0538	18.5358	3.0269	6.0538	18.5763	0	0	0.0405
Te(11)	7.5672	1.5134	18.5358	7.5683	1.5124	18.5741	0.0011	-0.0010	0.0383
Te(11)	3.0269	1.5134	18.5358	3.0247	1.5124	18.5741	-0.0022	-0.0010	0.0383
Cd(10)	7.5672	6.0538	15.7554	7.5666	6.0525	15.7374	-0.0006	-0.0013	-0.0180
Cd(10)	3.0269	6.0538	15.7554	3.0269	6.0538	15.7375	0	0	-0.0179
Cd(10)	7.5672	1.5134	15.7554	7.5666	1.5141	15.7374	-0.0006	0.0007	-0.0180
Cd(10)	3.0269	1.5134	15.7554	3.0281	1.5141	15.7374	0.0012	0.0007	-0.0180
Te(9)	6.0538	7.5672	14.8286	6.0538	7.5672	14.8405	0	0	0.0119
Te(9)	1.5134	7.5672	14.8286	1.5134	7.5672	14.8405	0	0	0.0119
Te(9)	6.0538	3.0269	14.8286	6.0538	3.0269	14.8383	0	0	0.0097
Te(9)	1.5134	3.0269	14.8286	1.5134	3.0268	14.8405	0	-0.0001	0.0119

электронов в нашей элементарной ячейке равно 420. Для замыкания оборванных связей Te добавляются 4 фиктивных атома водорода с зарядом 0.5 электрона каждый. Таким образом получается 422 электрона, что соответствует 211 валентным зонам.

Самосогласованные расчеты проводились с использованием сетки  $k$ -точек  $6 \times 6 \times 1$ . После ряда тестовых расчетов энергия обрезания была взята равной 480 eV, что соответствует разложению волновой функции по 60 000 плоских волн. Оптимизация атомной структуры проводилась только для четырех верхних слоев (как в случае нереконструированной, так и реконструированной поверхности). Атомы в остальных слоях занимали объемные позиции.

### 3. Атомная структура поверхности. Релаксация. Реконструкция

Постоянная решетки CdTe со структурой сфалерита взята из эксперимента  $a = 6.421 \text{ \AA}$  [5]. Для идеальной и релаксированной поверхностей в табл. 1 приведены исходные координаты 16 атомов в верхних четырех слоях в их объемных положениях; оптимизированные координаты этих же атомов после релаксации и абсолютные значения их изменений. Положения атомов в этих слоях считались полностью релаксированными, когда силы, действующие атомы, становились меньше  $0.04 \text{ eV/\AA}$ .

В табл. 2 приведены силы, действующие на атомы в идеальном слэбе; силы, полученные после проведения релаксации „отпущенных“ 4-х слоев; силы, полученные после реконструкции, т.е. изъятия атома Cd из верхнего поверхностного слоя, и в последнем столбце — силы, полученные после проведения релаксации в реконструированном слэбе.

Отметим, что в идеальной суперячейке максимальная межатомная сила равнялась  $0.436 \text{ eV/\AA}$ , а после релаксации, как видно из табл. 2, она равна  $0.036 \text{ eV/\AA}$ . Таким образом релаксация идеального слэба более чем в 10 раз уменьшила межатомное взаимодействие. Из этой же таблицы видно, что в случае просто реконструкции максимальная межатомная сила равна  $1.314 \text{ eV/\AA}$ , а после релаксации она равна  $0.197 \text{ eV/\AA}$ . Т.е. в случае реконструированного слэба релаксация уменьшает межатомное взаимодействие почти в 6 раз.

**Таблица 2.** Силы, действующие на атомы верхних четырех слоев (1 — комплектная поверхность без релаксации; 2 — комплектная поверхность, релаксация; 3 — реконструированная поверхность, релаксация. Прочерком отмечен удаленный при реконструкции атом Cd)

Атом (№ слоя)	Силы, eV/Å			
	1	2	3	4
Cd(12)	0.3247	0.0090	1.3146	0.0520
Cd(12)	0.3247	0.0090	1.3146	0.0520
Cd(12)	0.3247	0.0090	1.3146	0.0520
Cd(12)	<b>0.3336</b>	<b>0.0355</b>	—	—
Te(11)	0.4357	0.0027	0.9170	0.0668
Te(11)	<b>0.4363</b>	<b>0.0047</b>	0.8968	0.0678
Te(11)	0.4357	0.0027	0.9170	0.0668
Te(11)	0.4357	0.0027	0.9170	0.0668
Cd(10)	0.1879	0.0028	0.2606	0.1298
Cd(10)	<b>0.1856</b>	<b>0.0009</b>	0.2951	0.0590
Cd(10)	0.1879	0.0028	0.2606	0.1298
Cd(10)	0.1879	0.0028	0.2606	0.1298
Te(9)	0.0638	0.0057	0.1042	0.1174
Te(9)	0.0638	0.0057	0.1042	0.1174
Te(9)	<b>0.0641</b>	<b>0.0028</b>	0.2593	0.1975
Te(9)	0.0638	0.0057	0.1042	0.1174

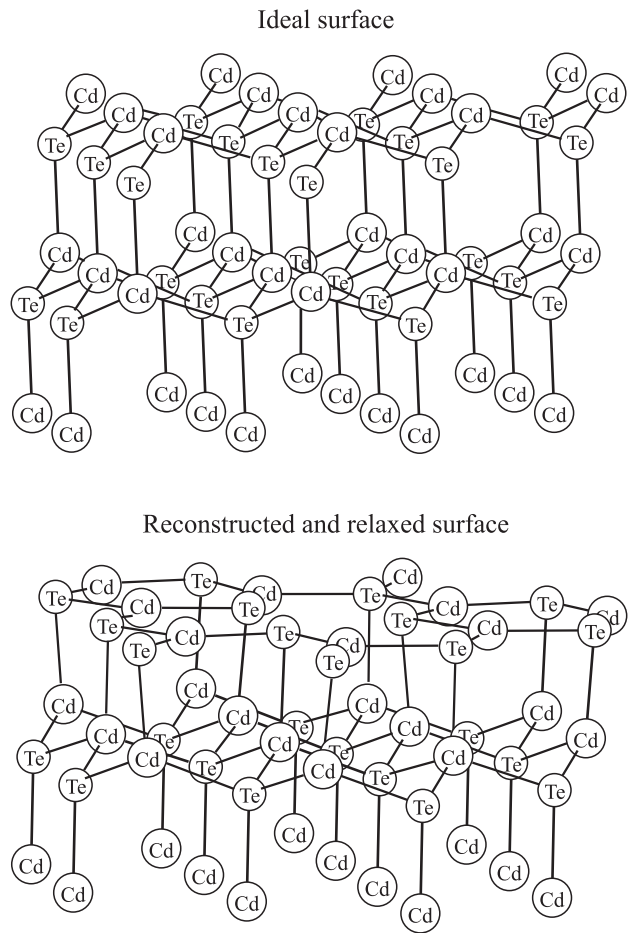
**Таблица 3.** Разности  $z$ -координат соседних атомов слоев до и после проведения релаксации в отсутствие реконструкции:  $d(i - j) = z(i) - z(j)$ ,  $z(i)$  —  $z$ -координата  $i$ -слоя

Слой	До релаксации, Å	После релаксации, Å
$d(12' - 12)$	0.0000	0.0237
$d(12 - 11)$	0.9268	0.7212
$d(11' - 11)$	0.0000	0.0022
$d(11 - 10)$	2.7804	2.8368
$d(10' - 10)$	0.0000	0.0001
$d(10 - 9)$	0.9268	0.8968
$d(9' - 9)$	0.0000	-0.0022
$d(9 - 8)$	2.7804	2.7923

Отметим также, что даже в случае идеального слэба сила, действующая на один из атомов в каждом слое, отличается от сил, действующих на три других атома, принадлежащих этому же слою. Эти силы выделены в табл. 2 жирным шрифтом. В случае релаксации нереконструированной поверхности каждый из 4-х верхних слоев расщепился на два слоя, один из которых (основной) содержит 3 атома, а другой (дополнительный) — 1 атом, тот самый, на который в идеальном и в релаксированном слэбах действует сила, отличная от трех других сил. В табл. 3 приведены разности  $d(i - j) = z(i) - z(j)$ ,  $z(i)$  —  $z$ -координата  $i$ -того слоя. Дополнительный слой обозначается тем же номером, что и основной, но со штрихом.

Отдельно рассмотрен реальный случай реконструированного и релаксированного после реконструкции слэба. В табл. 4 приведены координаты 15 атомов в верхних 4-х слоях до и после релаксации.

Из табл. 4 видно, что после релаксации произошли принципиальные изменения в расположении атомов: подповерхностный слой Te и поверхностный слой Cd

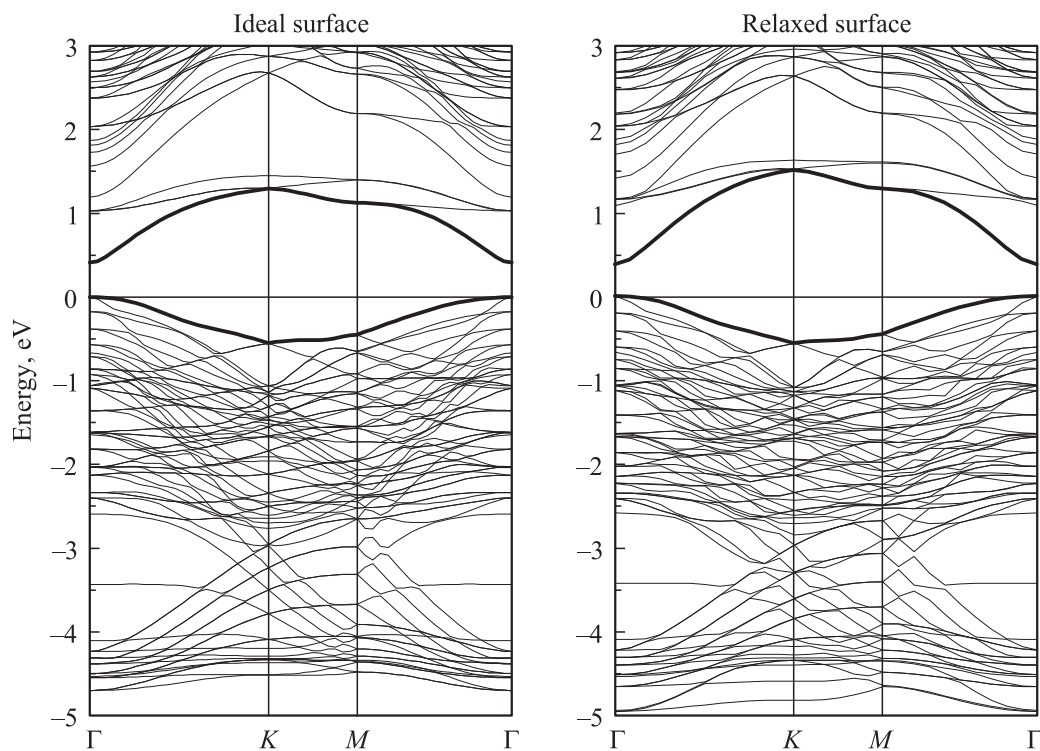


**Рис. 2.** Вид сбоку на пять верхних слоев слэба в исходной структуре и реконструированной структуре с релаксацией.

поменялись местами, верхним становится слой Te. Эти изменения хорошо видны на рис. 2, где представлен вид пяти верхних атомных слоев идеальной поверхности

**Таблица 4.** Координаты атомов четырех верхних слоев реконструированного слэба

Атом (№ слоя)	До релаксации, Å			После релаксации, Å			Смещения, Å		
	$x_1$	$y_1$	$z_1$	$x_2$	$y_2$	$z_2$	$dx = x_2 - x_1$	$dy = y_2 - y_1$	$dz = z_2 - z_1$
Cd(12)	4.5403	4.5403	19.4626	4.6561	4.4246	18.5259	0.1158	-0.1157	-0.9367
Cd(12)	0	4.5403	19.4626	-0.2315	4.4246	18.5259	-0.2315	-0.1157	-0.9367
Cd(12)	4.5403	0	19.4626	4.6561	0.2315	18.5259	0.1158	0.2315	-0.9367
Te(11)	7.5672	6.0538	18.5358	7.7395	6.3984	18.5597	0.1723	0.3446	0.0239
Te(11)	3.0269	6.0538	18.5358	3.0269	6.0538	18.51595	0	0	-0.0198
Te(11)	7.5672	1.5134	18.5358	7.7395	1.3411	18.5597	0.1723	-0.1723	0.0239
Te(11)	3.0269	1.5134	18.5358	2.6823	1.3411	18.5597	-0.3446	-0.1723	0.0239
Cd(10)	7.5672	6.0538	15.7554	7.5859	6.0912	15.7864	0.0187	0.0374	0.0310
Cd(10)	3.0269	6.0538	15.7554	3.0269	6.0538	15.6984	0	0	-0.0570
Cd(10)	7.5672	1.5134	15.7554	7.5859	1.4947	15.7864	0.0187	-0.0187	0.0310
Cd(10)	3.0269	1.5134	15.7554	2.9895	1.4947	15.7864	-0.0374	-0.0187	0.0310
Te(9)	6.0538	7.5672	14.8286	6.0414	7.5610	14.7901	-0.0124	-0.0062	-0.0385
Te(9)	1.5134	7.5672	14.8286	1.5196	7.5610	14.7901	0.0062	-0.0062	-0.0385
Te(9)	6.0538	3.0269	14.8286	6.0538	3.0269	14.8312	0	0	0.0026
Te(9)	1.5134	3.0269	14.8286	1.5196	3.0393	14.7901	0.0062	0.0124	-0.0385



**Рис. 3.** Зонная структура идеальной и релаксированной поверхностей CdTe(111)A-(2 × 2). Уровень Ферми проходит через точку 0.

и реконструированной релаксированной поверхности. Перестройка поверхности отразилась в особенностях поведения плотности состояний, что мы будем обсуждать в соответствующем разделе.

#### 4. Зонная структура

Зонная структура 12-слойных пленок CdTe с вакуумными промежутками вычислялась вдоль контура  $\Gamma(0, 0) - M(1/2, 0) - K(1/3, 1/3) - \Gamma(0, 0)$  в двумерной зоне Бриллюэна.

Изменение величины вакуумного промежутка в пределах 1-2 элементарных ячеек не привело к заметным изменениям в зонной структуре и плотности электронных состояний.

В этом разделе представлены результаты расчета четырех вариантов зонной структуры поверхности CdTe(111)A-(2 × 2): идеальной, релаксированной, реконструированной, а также релаксированной после реконструкции.

На рис. 3 представлены зонные структуры идеальной и релаксированной поверхностей. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  идеальной поверхности CdTe(111)A-(2 × 2) равна 0.410 eV. Ниже будет показано, что из кривой плотности состояний идеального слэба  $E_g$  можно оценить как 0.6 eV. Возможно, это расхождение связано с недостаточным числом точек  $k$  (55), использованных в

расчете зонной структуры. В [6], где расчет проводился „трехмерным“ методом псевдопотенциала в модели слоистой сверхрешетки,  $E_g = 0.82$  eV. Такое разногласие связано с тем, что программа QUANTUM ESPRESSO, основанная на DFT-LDA, не может пока корректно рассчитать ширины запрещенных зон в полупроводниках и занижает их в среднем в 2–3 раза.

Ширина запрещенной зоны (прямой переход) релаксированной поверхности (рис. 3) равна 0.374 eV. На графике хорошо видны четыре компактные группы уровней. Нижняя группа расположена между -12 и -10.7 eV и состоит из 24 валентных зон, что соответствует 48  $s$ -электронам Cd. Следующая полоса расположена между -9 и -7.5 eV. В ней 240  $d$ -электронов Cd образуют 120 валентных зон. Эти две группы уровней во избежание громоздкости графиков не показаны на рис. 3 и 4. Далее идет полоса между -5 и -3.4 eV, в которой 42 валентных  $s$ -электрона Te образуют 21 валентную зону. Наконец, верхняя валентная полоса между -2.6 и +0.01 eV включает 51 зону, которую образуют 84  $p$ -электрона Te и 6  $sp^2$ -гибридов, т.е. 102 электрона. Всего в релаксированном слэбе имеется 216 валентных зон. Точка  $\Gamma$  в верхней валентной зоне совпадает с уровнем Ферми и релаксированная поверхность остается полупроводниковой.

На рис. 4 показана зонная структура реконструированной поверхности CdTe(111)A-(2 × 2), рассчитанная как без учета, так и с учетом релаксации. Для рекон-

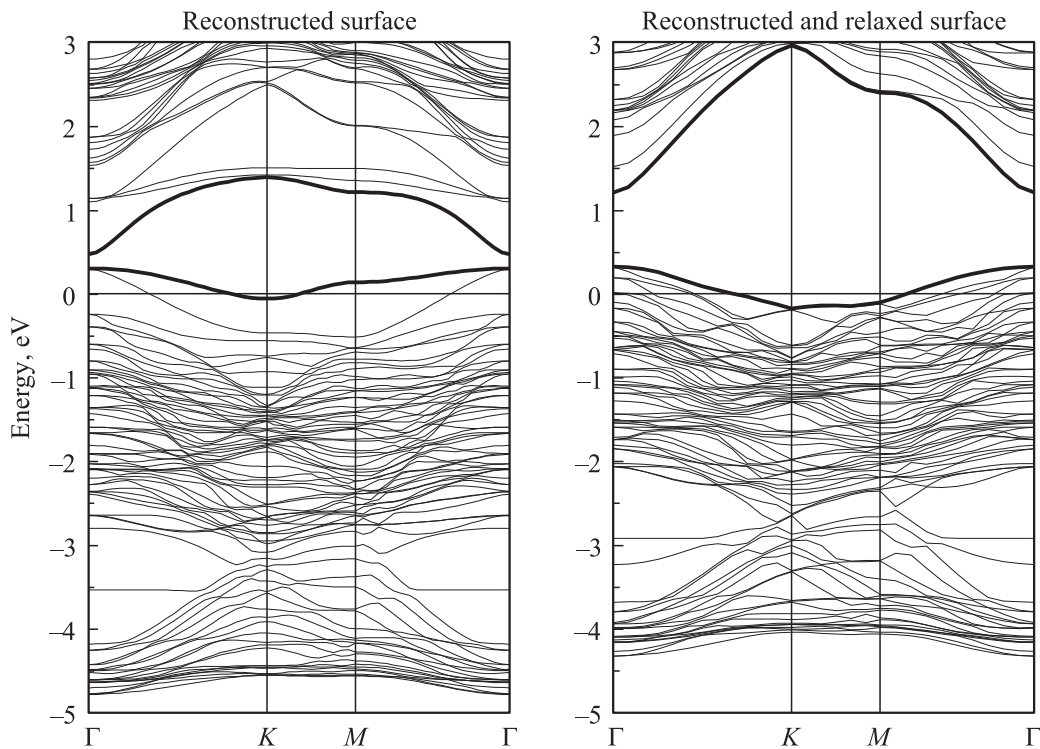


Рис. 4. Зонная структура реконструированной поверхности CdTe(111)A-(2 × 2) без учета и с учетом релаксации.

струированной поверхности в верхнем поверхностном слое слэба имеется вакансия кадмия. В этом случае в выбранной нами 12-ти слойной элементарной ячейке находится 47 атомов Cd и Te, а также 4 атома водорода на противоположной поверхности CdTe(111)B с общим зарядом 2 электрона, что соответствует 211 валентным зонам. Из рис. 4 видно, что без учета релаксации часть верхней валентной зоны передвинулась в запрещенную зону и расположена выше уровня Ферми на 0.30 eV в точке  $\Gamma$ . Но при этом она не пересекается с нижней зоной проводимости, которая тоже частично сместилась в запрещенную зону. Между ними имеется прямой зазор, равный 0.166 eV, что свидетельствует о наличии полупроводниковой проводимости.

Учет релаксации для реконструированной поверхности приводит к тому, что часть верхней валентной зоны передвинулась в запрещенную зону и расположена выше уровня Ферми на 0.33 eV в точку  $\Gamma$ . Часть нижней зоны проводимости в свою очередь приподнялась по сравнению с предыдущим случаем. Между ними имеется прямой переход, равный 0.89 eV в точке  $\Gamma$ , что больше  $E_g$  идеального слэба.

Таким образом, если релаксация только уменьшает ширину запрещенной зоны на 8%, то реконструкция принципиально меняет поведение ограничивающих зон, которые в направлениях GK и GM сдвигаются в запрещенную зону, так что часть занятых состояний попадает в щель. Полупроводниковые свойства слэба сохраняются.

## 5. Плотность состояний

На рис. 5, 6 представлены результаты расчетов плотности электронных состояний (DOS) идеального, релаксированного, реконструированного, а также реконструированного с последующей релаксацией слэбов CdTe(111)A-(2 × 2). Расчеты проводились на сетке точек  $k \ 6 \times 6 \times 1$ . Энергетический интервал, в котором построены кривые, включает всю валентную зону, фундаментальную щель и часть зоны проводимости. Сравнение этих рисунков показывает, что поверхностные структуры в исследованных слэбах весьма похожи. Для каждого варианта слэба приведено по 5 графиков. На верхнем графике приведена кривая полной DOS слэба, на остальных четырех графиках приведены DOS 4-х верхних слоев Te-9, Cd-10, Te-11 и Cd-12, которые подверглись релаксации. Такое расположение позволяет наглядно проследить постепенное изменение DOS по мере приближения к верхнему поверхностному слою. Отметим, что плотность состояний центрального молекулярного слоя Cd-6 + Te-7, отделенного пятью атомными слоями от обеих поверхностей пленки, приближается к объемной, и ее можно рассматривать как проекцию объемной DOS на плоскость (111). Кратко обсудим поверхностные структуры, представленные на этих рисунках.

На рис. 5 представлены полная и послойная DOS идеального слэба с объемными положениями атомов и релаксированного слэба. В первом случае максимальный

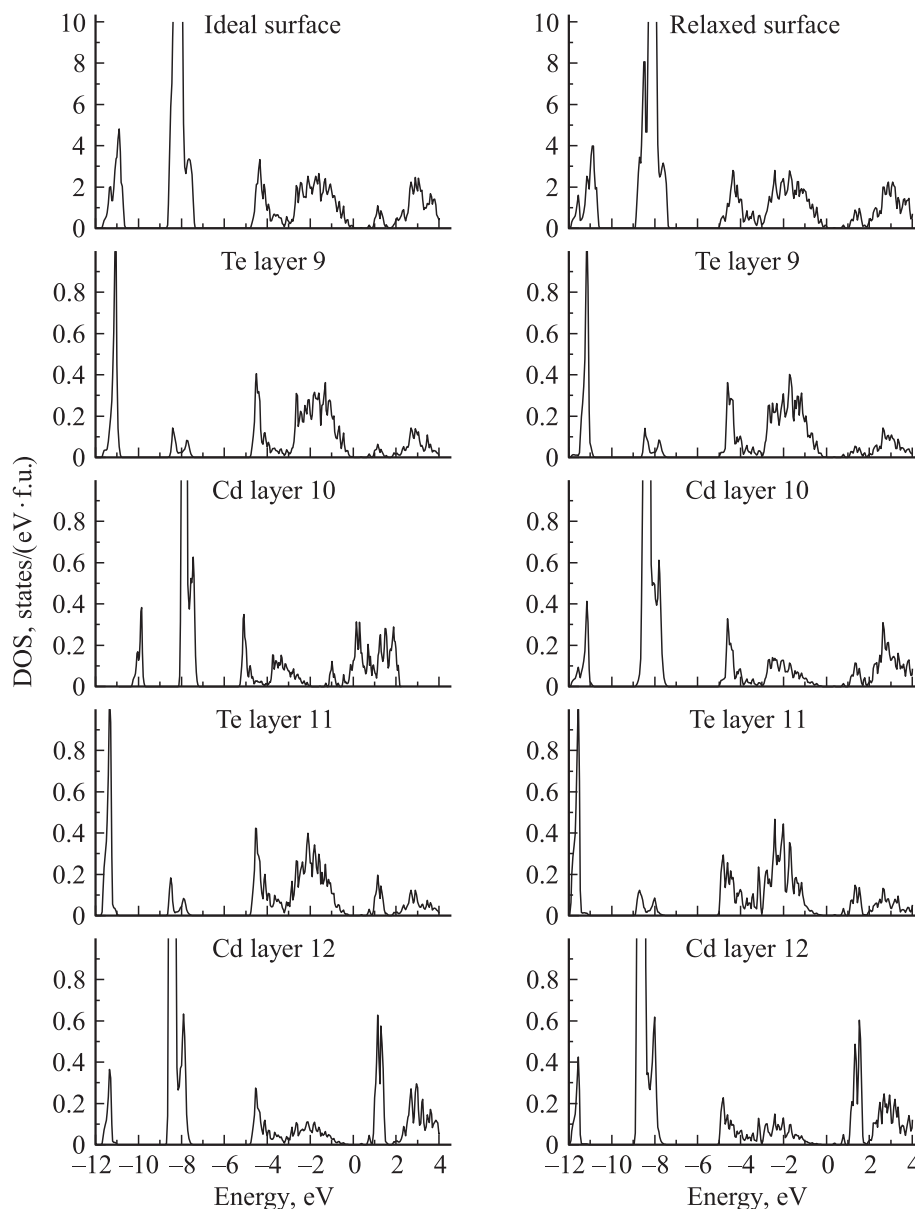


Рис. 5. Полная и послойная DOS идеальной и релаксированной поверхностей CdTe(111)A-(2 × 2).

трехгорбый пик: 27.3; 17.5 и 5.1 arb.units в окрестности  $-8$  eV на расстоянии 2.5 eV от дна валентной зоны происходит от валентных электронов Cd. Еще ближе к краю валентной зоны расположен двугорбый пик: 4.8 и 2 arb.units в окрестности  $-11$  eV, обусловленный  $s$ - и  $p$ -электронами Te. Эти поверхностные состояния относятся к так называемым обратным состояниям (back-bonding states), соответствующим химической связи между атомами поверхностного слоя и атомами следующего слоя, и пересекаются с объемными валентными зонами. Величина и расположение пиков в слоях Te-9 и Te-11 меняются незначительно, возрастая в подповерхностном слое на доли процента. Под вершиной валентной зоны расположена поверхностная структура, соответствующая back-bonding-состояниям, происходя-

щим от подповерхностных слоев Te и Cd. Она состоит из группы пиков, самые большие из них равны 0.410 и 0.423 arb.units в слоях Te-9 и Te-11 соответственно. В слоях Cd-10 и Cd-12 в окрестности  $-8$  eV выделяются мощные пики, состоящие из трех разновеликих горбов с максимумами 5 и 7 arb.units в слоях Cd-10 и Cd-12 соответственно. В верхнем поверхностном слое Cd в зоне проводимости при 1.15 eV четко выделяется поверхностный пик оборванной связи Cd, равный 0.63 arb.units.

В релаксированном слэбе (рис. 5) расположение пиков на кривых плотности состояний подобно идеальному слэбу, при этом релаксация на доли процента меняет величину и положение пиков на шкале энергий. Пик оборванной связи Cd на краю зоны проводимости уменьшился до 0.6 arb.units.

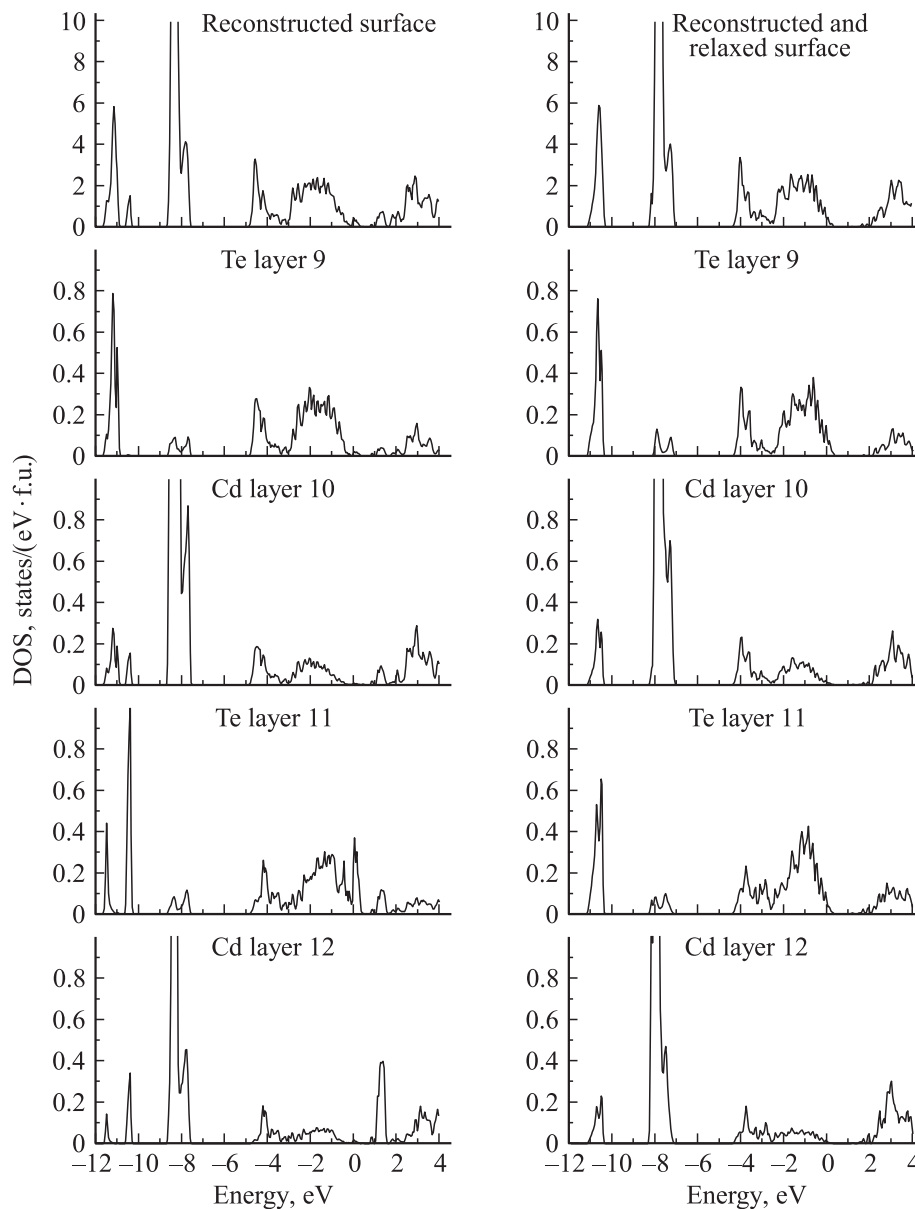


Рис. 6. Полная и послойная DOS реконструированной поверхности CdTe(111)A-(2 × 2) без учета и с учетом релаксации.

На рис. 6 представлены плотности состояний реконструированного и релаксированного после реконструкции слэбов. В случае реконструированного слэба пик, происходящий от иона теллура, раздваивается и оба пика растут с приближением к поверхностному слою. Кроме того, увеличилось количество пиков вблизи вершины валентной зоны. В слое Te-11 при энергии 0.067 eV над уровнем Ферми появился новый типичный back-bonding-пик 0.37 arb.units, соответствующий химической связи между атомными слоями 11 и 12. Пик оборванной связи Cd, который разместился в зоне проводимости при 1.42 eV, уменьшился и равен 0.4 arb.units.

Наконец, в реальном случае реконструированного и релаксированного слэба (рис. 6) удвоение пиков в глубине валентной зоны в слоях 10, 11 и 12 исчезает.

Вблизи уровня Ферми структура поверхностных состояний в слое Te-11, который после релаксации реконструированного слэба становится поверхностным, значительно усложняется, количество пиков, максимальный из которых равен 0.3 arb.units, существенно увеличивается. В то же время учет релаксационной перестройки атомов привел к исчезновению одиночного пика back-bonding-состояния, расположенного почти на уровне Ферми в слое Te-11 в случае только реконструкции, и пика оборванной связи Cd вблизи дна зоны проводимости.

## 6. Заключение

В рамках единого подхода, опираясь на данные сканирующей туннельной микроскопии [3], впервые про-



ведено теоретическое исследование и *ab initio* расчеты электронной структуры четырех вариантов полярной поверхности CdTe(111)A–(2 × 2), заканчивающейся Cd: идеальной, релаксированной, реконструированной с изъятием иона Cd и реконструированной с последующей релаксацией. В приближении слоистой сверхрешетки поверхность моделировалась пленкой толщиной 12 атомных слоев и вакуумным промежутком порядка 16 Å. Для замыкания оборванных связей Te на противоположной стороне пленки добавляются 4 фиктивных атома водорода с зарядом 0.5 электрона каждый [15].

*Ab initio* расчеты проводились с использованием программы QUANTUM ESPRESSO, основанной на DFT–LDA. В каждом из вариантов определены оптимальные межатомные силы и равновесные координаты 16 (15) атомов Cd и Te верхних „отпущенных“ четырех слоев. Показано, что релаксация расщепляет каждый из слоев на 2 слоя, причем один из слоев содержит три атома, а другой — один атом. Приведены межслоевые расстояния. После релаксации реконструированной поверхности произошла кардинальная перестройка структуры, в результате чего верхние слои Cd-12 и Te-11 поменялись местами. Это является возможной причиной особенностей в плотности электронных состояний в этих слоях после релаксации.

Рассчитаны зонные структуры четырех вариантов слэба и проанализировано влияние релаксаций и реконструкции на особенности поведения зон проводимости и валентной. Края этих зон в случае просто реконструкции и реконструкции с релаксацией в окрестности точки Г заходят в запрещенную зону, сближаются, но прямой переход между ними остается, что означает возможность полупроводниковой проводимости.

Рассчитаны полные и послойные (для четырех верхних слоев Te-9, Cd-10, Te-11 и Cd-12) плотности электронных состояний. Наглядно видно постепенное изменение величины и расположения поверхностных структур на шкале энергий при переходе от слоя к слою и от одного вида поверхности к другому. Перемена местами двух верхних атомных слоев 11 и 12 вызвала кардинальные перемены в плотности поверхностных электронных состояний в них.

Все расчеты были выполнены на вычислительном грид-кластере Института проблем материаловедения НАН Украины.

## Список литературы

- [1] Э. Зенгуил. Физика поверхности. Мир, М. (1990). С. 69.
- [2] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. Введение в физику поверхности. Наука, М. (2006). С. 67.
- [3] C.K. Egan, Q.Z. Jiang, A.W. Brinkman. J. Vac. Sci. Technol. A **29**, 1, 011021 (2011).
- [4] G.P. Srivastava. Theoretical modeling of semiconductor surfaces. Chapter 8. Singapore, New Jersey. London, Hong Kong, World Scientific (1999). P. 201.
- [5] Jin Li, J. Gayles, N. Kioussis, Z. Zhang, C. Grein, F. Aqariden. J. Electron. Mater. **41**, 10, 2745 (2012).
- [6] С.М. Зубкова, Л.Н. Русина. Докл. НАНУ **1**, 72 (2014).
- [7] L. Zhu, K.L. Yao, Z.L. Liu, Y.B. Li. J. Phys.: Cond. Matter **21**, 9, 095001 (2009).
- [8] A. Ohtake, J. Nakamura, T. Komura, T. Hanada, T. Yao, Y. Kuramochi, M. Ozeki. Phys. Rev. B **64**, 4, 045318 (2001).
- [9] О.Е. Терещенко, К.В. Торопецкий, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова. Письма в ЖЭТФ **89**, 4, 209 (2009).
- [10] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. Fabris, G. Fratesi, S. de Gironcoli, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. J. Phys.: Cond. Matter **21** 39, 395502 (2009).
- [11] S. de Lazaro, E. Longo, J.R. Sambrano, A. Beltran. Surf. Sci. **552**, 1–3, 149 (2004).
- [12] S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, G. Borstel. Comput. Mater Sci. **29**, 2, 165 (2004).
- [13] J. Muscat, F. Wander, N.M. Harrison. Chem. Phys. Lett. **342**, 3–4, 397 (2001).
- [14] E. Heifets, R.I. Eglitis, E.A. Kotomin, J. Maier, G. Borstel. Surf. Sci. **513**, 1, 211 (2002).
- [15] K. Shiraishi. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 10, 3455 (1990).