

13,03

Атомная и электронная структура поверхности $3C\text{-SiC}(111) - (2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$

© В.Л. Бекенев, С.М. Зубкова

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

E-mail: bekenev@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 19 марта 2018 г.)

Впервые проведено теоретическое исследование и *ab initio* расчеты атомной и электронной структуры 4-х вариантов поверхности $3C\text{-SiC}(111) - (2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$, заканчивающейся Si: исходной, релаксированной, реконструированной и релаксированной после реконструкции. В приближении слоистой сверхрешетки поверхность моделировалась системой тонких пленок (слэбов) толщиной 12 атомных слоев, и разделенных вакуумными промежутками ~ 16 Å. Для замыкания оборванных связей углерода на противоположной стороне пленки добавлялись 12 атомов водорода. *Ab initio* расчеты проводились с использованием программы QUANTUM ESPRESSO, основанной на теории функционала плотности. Показано, что реконструкция приводит к расщеплению атомных слоев. Предыдущие работы авторов и экспериментальные данные показали, что подобные расщепления присущи реконструкциям поверхности (111) в кристаллах со структурой сфалерита. Рассчитаны и проанализированы зонные структуры 4-х вариантов слэба. Рассчитаны полные и послойные для 4-х верхних слоев плотности состояний валентных электронов. Показано, что реальная поверхность имеет металлическую проводимость.

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

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46536.073

1. Введение

Как показали многочисленные исследования, проводившиеся с 30-х годов в России, США, Германии, Японии, монокристаллический карбид кремния является одним из многообещающих и ценнейших материалов для создания электронных приборов, предназначенных для работы в экстремальных условиях.

Высокая механическая твердость, малые коэффициенты диффузии примесей и дефектов обуславливают минимальную деградацию параметров приборов. Изделия на основе SiC удовлетворяют самым жестким требованиям к эксплуатационным характеристикам: работа при температурах выше 800 К, повышенное быстродействие и энергосбережение, большая мощность, стойкость к потокам нейтронов на 1.5–2 порядка выше по сравнению с приборами на основе Si, GaAs, GaP; работа в агрессивных средах, в сильных магнитных полях.

Высокая электро- и фотолуминесцентная активность материала позволяют создавать на основе различных политипов карбида кремния (в настоящее время известно около 250 политипов) широкий класс элементов оптоэлектроники — например, фотодетекторы, эталоны излучения, генераторы нано- и субнаносекундных импульсов, инжекционные и пробойные разноцветные светодиоды, излучение которых перекрывает весь видимый спектр. На протяжении более чем полстолетия интерес к карбиду кремния то затухал, то возрождался. Это связано с технологическими трудностями выращивания кристаллов необходимой степени чистоты и размеров с

воспроизводимыми свойствами в объеме и на поверхности. С 90-х годов начался настоящий бум в исследованиях по карбиду кремния. Этим занимаются около двух десятков крупнейших компаний в США, Японии, Германии, ряд организаций под Москвой, в Петербурге, Киеве и других научных центрах России и Украины. Последние два десятилетия особое место в SiC-исследованиях занимает теоретическое и экспериментальное изучение поверхностных свойств, в т.ч. разработка методов воспроизводимого приготовления поверхности с заранее заданной реконструкцией. Кристаллы SiC отличаются большим многообразием поверхностных реконструкций, зависящих в первую очередь от условий роста кристалла и его ориентации. В [1] сообщается, что на эпитаксиально выращенной поверхности $3C\text{-SiC}(111)$ возможны структуры $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, $(3\sqrt{6} \times 3\sqrt{6})$, (3×3) , (6×6) и (9×9) в зависимости от температуры отжига.

С другой стороны, атомные структуры, наблюдаемые на островковых поверхностях $3C\text{-SiC}(111)$, образующиеся в результате реакции молекул фуллеренов с кремниевой подложкой, весьма отличны от структур на $3C\text{-SiC}(111)$, полученных химическим осаждением из паровой фазы. В [1] методом сканирующей туннельной микроскопии (STM) наблюдались (2×2) , (2×3) , (3×3) и $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$ структуры. При этом структура $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$ получалась только этим методом. Еще одна уникальная ее особенность заключается в том, что эта структура меняется с изменением напряжения смещения при STM [1–3], причем эти изменения обратимы и воспроизводимы. На основе

результатов STM Yang и др. [1] предложили так называемую „demisemi vacancy“ (DV) модель атомной структуры (рис. 1),¹ которая в основном имела качественный характер. В [2] эта модель поверхностной реконструкции $3C\text{-SiC}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$ подверглась детальному изучению в целях оценки ее достоверности. *Ab initio* расчеты ее атомной и электронной структуры дискретным вариационным методом в рамках формализма локальной плотности показали, что энергетически выгодным является наличие трех вакансий атомов Si на верхнем поверхностном слое. Расчет выявил ряд особенностей в зонной щели реконструированной поверхности $3C\text{-SiC}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$.

Анализ парциальных плотностей состояний поверхностных атомов Si и C и расположение энергетических уровней состояний оборванных связей этих атомов позволили авторам [2] объяснить зависимость исследуемой реконструкции от величины и знака напряжения смещения в процессе проведения STM. С тех пор прошло 15 лет. К настоящему времени авторам настоящей статьи неизвестны работы об этой интересной реконструкции $3C\text{-SiC}(111)$.

Настоящая работа посвящена дальнейшему детальному изучению свойств этой реконструкции. Проведено теоретическое исследование атомной и электронной структуры 4-х вариантов поверхности $3C\text{-SiC}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$, заканчивающейся кремнием: исходной, релаксированной, реконструированной и реконструированной с последующей релаксацией. Такой подход позволил проследить за влиянием релаксации/реконструкции на атомную и электронную структуру в каждом конкретном случае.

2. Метод расчета

Расчеты проводились *ab initio* методом псевдопотенциала с обменно-корреляционным функционалом в приближении локальной плотности (LDA) с использованием программного пакета QUANTUM ESPRESSO [4], основанного на теории функционала плотности (DFT). При этом использовалось приближение слоистой сверхрешетки.

В расчете применена также модель слэба, предложенная К. Shiraishi [5] специально для полярных поверхностей.²

Слэб, моделирующий поверхность, состоял из 12 заполненных слоев и вакуумного промежутка, равного $\sim 16 \text{ \AA}$. Нереконструированная суперячейка $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$ состоит из 12-ти слоев и содержит

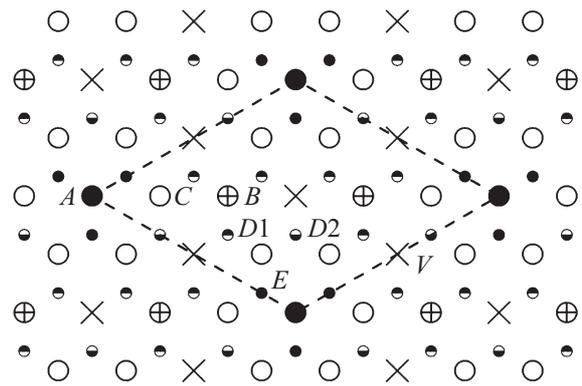


Рис. 1. DV-модель реконструкции поверхности $3C\text{-SiC}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$, оканчивающейся кремнием. Ромб представляет элементарную ячейку. Темные кружки — атомы Si в положении A, кружки с крестиком — атомы Si в положении B, белые кружки — атомы Si в положении C, косые крестики — вакансии. Во втором слое затемненные сверху кружки — атомы C в положении D1, затемненные снизу — атомы C в положении D2, черные кружки — атомы C в положении E.

144 атома (по 12 атомов в каждом слое). Число валентных электронов равно 576. В случае реконструкции в верхнем 12-ом слое кремния имеются три вакансии. Такая элементарная ячейка содержит 141 атом. В этом случае число валентных электронов равно 564. Для замыкания оборванных связей углерода добавляются 12 атомов водорода. Таким образом, имеется 588 валентных зон в отсутствие реконструкции и 576 валентных зон при реконструкции.

Самосогласованные расчеты проводились с использованием сетки k -точек $4 \times 4 \times 1$. После ряда тестовых расчетов энергия обрезания была взята равной 544 eV, что соответствует разложению волновой функции по $\sim 85\,000$ плоских волн.

3. Атомная структура поверхности. Релаксация. Реконструкция

Оптимизация атомной структуры проводилась только для четырех верхних слоев в элементарной ячейке нереконструированной и реконструированной поверхностей. Атомы в остальных слоях занимали свои объемные позиции.

Равновесный параметр решетки для объемного SiC был определен из расчета зависимости полной энергии от параметра решетки. Он оказался равным $a = 4.3292 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными $a = 4.3596 \text{ \AA}$ [6], и соответствует отклонению 0.7%.

Для поверхности без релаксации каждый атом верхнего слоя кремния Si12 имеет трех ближайших соседей из слоя C11, расположенных на расстоянии 1.87460 \AA (см. рис. 1). Атомы углерода слоя C11 имеют четырех ближайших соседей на том же расстоянии, причем один

¹ Идея рис. 1 взята из работы [1]. Авторы внесли изменения в рисунок для согласования с изложенным далее материалом.

² Атомы кремния и углерода имеют по 4 валентных электрона, 8 электронов образуют 4 валентных связи, в каждую из которых оба атома отдают по одному электрону. Чтобы замкнуть оборванные связи ионов углерода на поверхности $3C\text{-SiC}(111)B$, оканчивающейся углеродом, надо присоединить к ней 12 атомов водорода с зарядом электрона, равным 1.

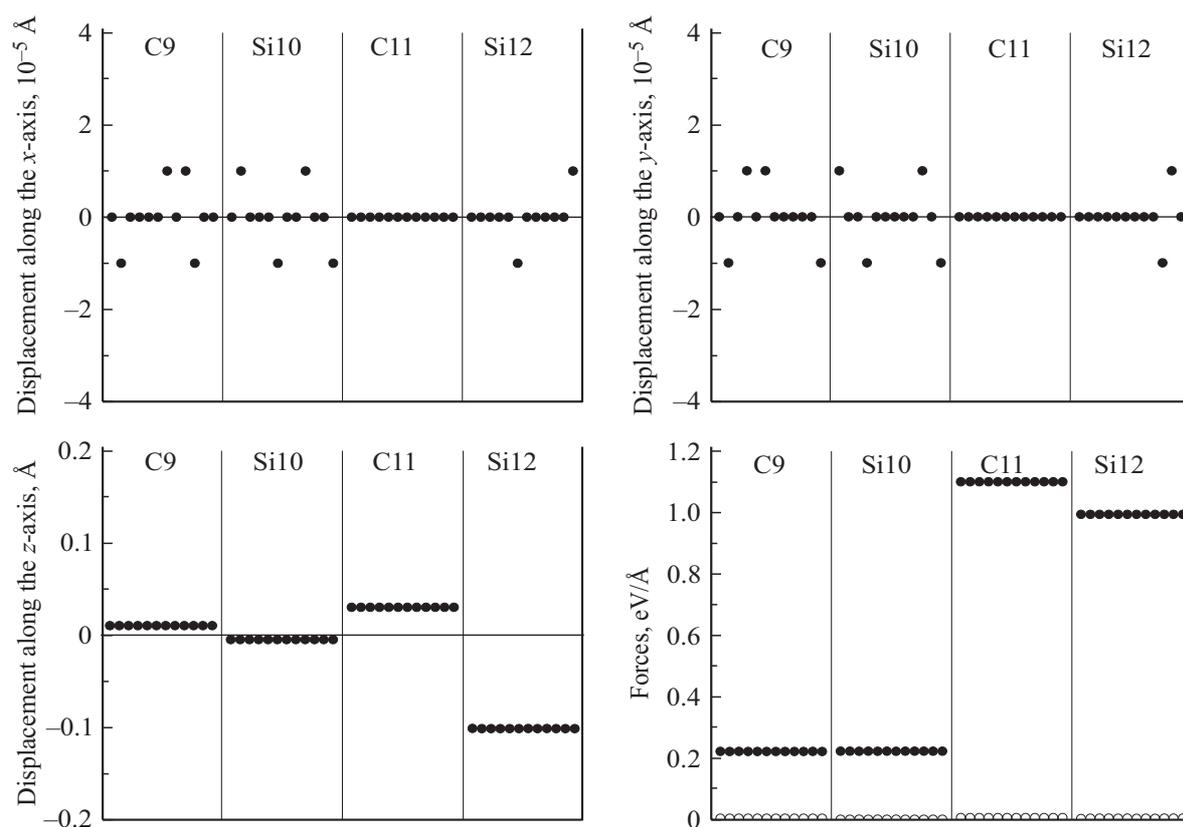


Рис. 2. Смещения атомов в верхних четырех слоях исходного слэба вдоль координатных осей и силы, действующие на эти атомы: черные кружки — до релаксации, белые кружки — после релаксации.

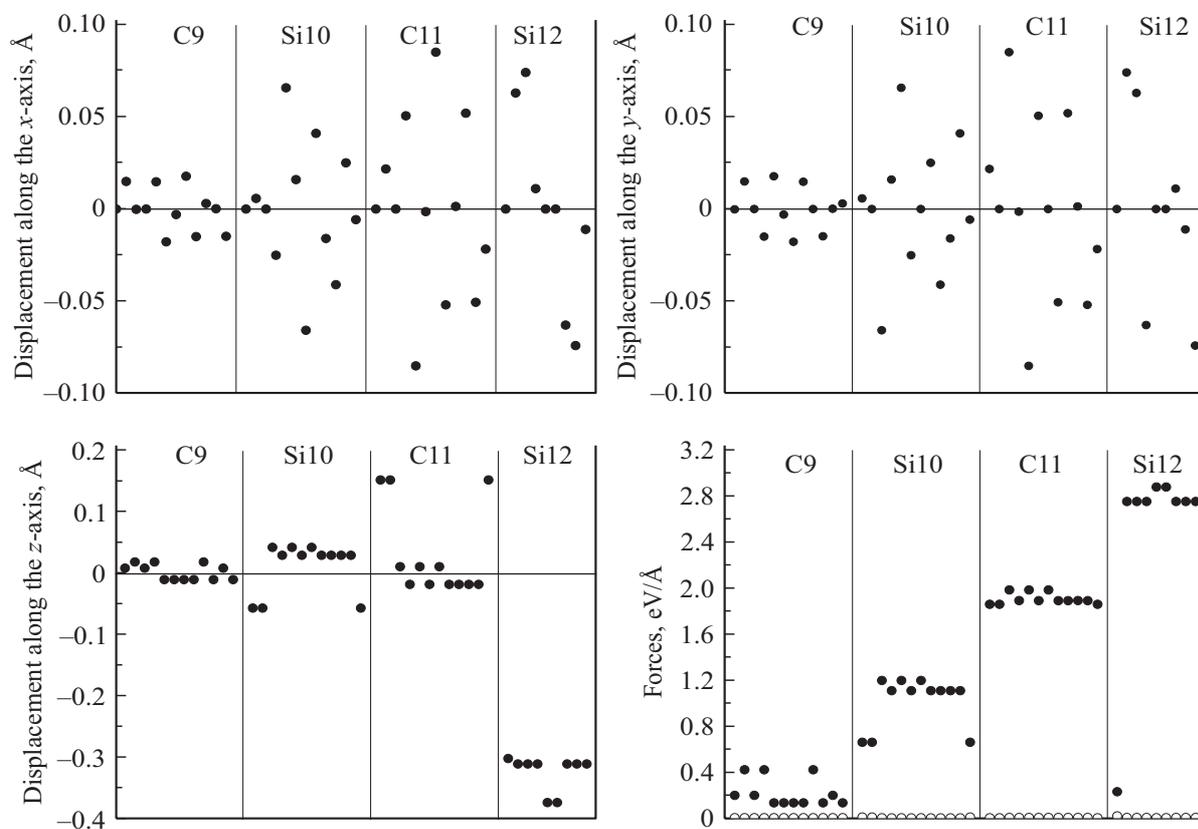


Рис. 3. Смещения атомов в верхних четырех слоях реконструированного слэба вдоль координатных осей и силы, действующие на эти атомы: черные кружки — до релаксации, белые кружки — после релаксации.

Таблица 1. Релаксированная поверхность без реконструкции

Тип атома в слое Si12/число томов	Ближайшие соседи (Å)
A/1	1.83498 – 3 · C11
B/2	1.83494 – 3 · C11
C/6	1.83490 – 2 · C11 1.83491 – 1 · C11
X/3	1.83492 – 3 · C11
Тип атома в слое C11/число атомов	Ближайшие соседи (Å)
D1/4	1.83490 – 2 · Si12 1.83492 – 1 · Si12 1.90962 – 1 · Si10
D2/4	1.83491 – 1 · Si12 1.83492 – 1 · Si12 1.83494 – 1 · Si12 1.90961 – 1 · Si10
E/4	1.83490 – 2 · Si12 1.83498 – 1 · Si12 1.90961 – 1 · Si10

Таблица 2. Реконструированная поверхность с последующей релаксацией

Тип атома в слое Si12/число атомов	Ближайшие соседи (Å)
A/1	1.79740 – 3 · C11
B/2	1.76412 – 3 · C11
C/6	1.73035 – 1 · C11 1.73128 – 1 · C11 1.83241 – 1 · C11
Тип атома в слое C11/число атомов	Ближайшие соседи (Å)
D1/6	1.73128 – 2 · Si12 1.84948 – 1 · Si10
D2/3	1.73035 – 1 · Si12 1.76412 – 1 · Si12 1.82930 – 1 · Si10
E/3	1.79740 – 1 · Si12 1.83241 – 2 · Si12 2.08311 – 1 · Si10

из них принадлежит слою Si10, а три других — слою Si12. После релаксации картина несколько меняется, что отражено в табл. 1, 2. В них „X“ обозначает атомы кремния, удаляемые при реконструкции, а запись вида „3 · C11“ означает наличие трех соседей из слоя C11.

В табл. 3 приведены величины смещений атомов из их объемных позиций для нереконструированной и реконструированной поверхностей. Поскольку смещения вдоль осей x и y в отсутствие реконструкции практически равны нулю, в табл. 3 включены только смещения

вдоль оси z . Положения атомов в релаксируемых слоях считались полностью оптимизированными, когда силы, действующие на атомы, становились меньше 0.02 eV/\AA . В табл. 4 приведены силы, действующие на атомы верхних 4-х слоев.

Отметим, что в исходной суперячейке минимальная и максимальная силы, действующие на атомы, равны соответственно 0.2217 и 1.1002 eV/\AA , а после релаксации, как видно из табл. 4, они составляют 0.0007 и 0.0062 eV/\AA . Таким образом, после релаксации исходного слэба минимальная и максимальная силы уменьшились более чем в 310 и в 170 раз, соответственно. В случае реконструкции минимальная и максимальная силы, действующие на атомы, равны 0.1321 и 2.8786 eV/\AA , а после релаксации они уменьшились до 0.0013 и 0.0184 eV/\AA соответственно в 100 и 156 раз. Заметим, что во всех четырех вариантах наибольшие силы имеют место в подповерхностном слое C11 (подобная ситуация наблюдалась авторами в [7] при изучении весьма сложной реконструкции $\text{CdTe}(111)B-(2\sqrt{3} \times 4)$ орт).

На рис. 2 приведены наглядные и удобные для понимания графики величин смещений атомов вдоль осей x , y , z в исходной пленке после релаксации в верхних четырех слоях C9, Si10, C11 и Si12.

Из рис. 2 видно, что при релаксации смещения атомов вдоль осей x и y очень незначительные, вдоль оси z смещения в пределах каждого слоя практически равны для всех атомов, при этом расстояние между слоями увеличивается, т.к. 9-й и 11-й слои смещаются вверх по оси z , а 10-й и 12-й слои — вниз. На рис. 2 также показаны силы, действующие на атомы до и после релаксации. Как видно, после релаксации силы резко уменьшаются и становятся практически равными по величине во всех четырех слоях, доходя до тысячных и десятитысячных долей eV/\AA .

На рис. 3 приведены графики величин смещений атомов в реконструированной пленке до и после релаксации для каждого из 45 атомов верхних четырех слоев и силы, действующие на эти атомы. Графики построены по тому же принципу, что и на предыдущем рисунке. Для каждого из графиков на рис. 3 в плоскости xu смещения имеют свои наглядно видимые особенности. Вдоль оси z все 4 верхних слоя, подвергнутые релаксации, расщепились. Так, каждый из слоев C9, Si10 и C11 расщепились на три слоя, содержащих 6, 3 и 3 атома. Видно, что расстояние между расщепившимися слоями увеличивается с приближением к поверхностному слою. Поверхностный слой Si12 сместился на 0.3 \AA вниз от исходного положения и расщепился на 3 слоя, содержащих 6, 2 и 1 атом.

Каждому слою 9, 10 и 11 соответствуют 3 группы межатомных сил по 6, 3 и 3 значения в каждой группе. Поверхностному слою Si12, в котором недостает трех атомов, соответствуют 3 группы межатомных сил по 6, 2 и 1 значению в каждой группе. Величины сил, действующих на атомы после проведения релаксации

Таблица 3. Смещения атомов 4-х верхних слоев

Атом (№ слоя)	Исходная поверхность, смещения по оси z (Å)	Реконструированная поверхность, смещения по осям x, y, z (Å)		
	$dz = z_2 - z_1$	$dx = x_2 - x_1$	$dy = y_2 - y_1$	$dz = z_2 - z_1$
C9	0.01014	0.00000	-.00016	0.00934
C9	0.01015	0.01499	0.01499	0.01934
C9	0.01014	0.00016	0.00000	0.00934
C9	0.01015	0.00000	-.01499	0.01934
C9	0.01015	0.01483	0.01784	-.00939
C9	0.01015	0.01784	0.00301	0.00939
C9	0.01015	0.00301	0.01784	0.00939
C9	0.01015	0.01784	0.01483	0.00939
C9	0.01015	0.01499	0.00000	0.01934
C9	0.01015	0.00301	0.01483	0.00939
C9	0.01014	0.00016	0.00016	0.00934
C9	0.01015	0.01483	0.00301	0.00939
Si10	-.00495	0.00000	0.00578	0.05571
Si10	-.00495	0.00578	0.00000	0.05571
Si10	-.00497	0.00000	0.06591	0.04297
Si10	-.00495	0.02513	0.01601	0.03020
Si10	-.00497	0.06591	0.06591	0.04297
Si10	-.00495	0.01601	0.02513	0.03020
Si10	-.00497	0.06591	0.00000	0.04297
Si10	-.00495	0.04114	0.02513	0.03020
Si10	-.00495	0.01601	0.04114	0.03020
Si10	-.00495	0.04114	0.01601	0.03020
Si10	-.00495	0.02513	0.04114	0.03020
Si10	-.00495	0.00578	0.00578	0.05571
C11	0.03006	0.00000	0.02178	0.15274
C11	0.03006	0.02178	0.00000	0.15274
C11	0.03005	0.00000	0.08521	0.01167
C11	0.03006	0.05066	0.00141	0.01712
C11	0.03005	-.08521	-.08521	0.01167
C11	0.03006	0.00141	0.05066	0.01712
C11	0.03005	0.08521	0.00000	0.01167
C11	0.03006	0.05207	0.05066	0.01712
C11	0.03006	0.00141	0.05207	0.01712
C11	0.03006	0.05207	0.00141	0.01712
C11	0.03006	0.05066	0.05207	0.01712
C11	0.03006	0.02178	0.02178	0.15274
Si12	-.10138	0.00000	0.00000	0.30036
Si12	-.10158	0.06309	0.07418	0.30919
Si12	-.10164	X	X	X
Si12	-.10164	0.07418	0.06309	0.30919
Si12	-.10158	0.01109	-.06309	0.30919
Si12	-.10164	X	X	X
Si12	-.10149	0.00000	0.00000	0.37203
Si12	-.10158	0.00000	0.00000	0.37203
Si12	-.10149	X	X	X
Si12	-.10164	0.06309	0.01109	0.30919
Si12	-.10164	-.07418	0.01109	0.30919
Si12	-.10164	-.01109	0.07418	0.30919

Таблица 4. Силы, действующие на атомы верхних 4-х слоев (1 — без реконструкции до релаксации; 2 — без реконструкции после релаксации; 3 — реконструкция без релаксации; 4 — реконструкция и релаксация. Крестиком отмечены три удаленных при реконструкции атома из слоя Si12)

Атом (№ слоя)	Силы (eV/Å)			
	1	2	3	4
C9	0.2218	0.0042	0.1971	0.0024
C9	0.2217	0.0041	0.4199	0.0026
C9	0.2218	0.0042	0.1971	0.0024
C9	0.2217	0.0041	0.4199	0.0026
C9	0.2217	0.0041	0.1321	0.0027
C9	0.2217	0.0041	0.1321	0.0027
C9	0.2217	0.0041	0.1321	0.0027
C9	0.2217	0.0041	0.1321	0.0027
C9	0.2217	0.0041	0.4199	0.0026
C9	0.2217	0.0041	0.1321	0.0027
C9	0.2217	0.0041	0.1321	0.0027
C9	0.2218	0.0042	0.1971	0.0024
C9	0.2217	0.0041	0.1321	0.0027
Si10	0.2225	0.0007	0.6585	0.0086
Si10	0.2225	0.0007	0.6585	0.0086
Si10	0.2224	0.0010	1.1966	0.0016
Si10	0.2225	0.0007	1.1076	0.0013
Si10	0.2224	0.0010	1.1966	0.0016
Si10	0.2225	0.0007	1.1076	0.0013
Si10	0.2224	0.0010	1.1966	0.0016
Si10	0.2225	0.0007	1.1076	0.0013
Si10	0.2225	0.0007	1.1076	0.0013
Si10	0.2225	0.0007	1.1076	0.0013
Si10	0.2225	0.0007	1.1076	0.0013
Si10	0.2225	0.0007	0.6585	0.0086
C11	1.1001	0.0060	1.8592	0.0022
C11	1.1001	0.0060	1.8592	0.0022
C11	1.1002	0.0062	1.9835	0.0045
C11	1.1002	0.0061	1.8910	0.0044
C11	1.1002	0.0062	1.9835	0.0045
C11	1.1002	0.0061	1.8910	0.0044
C11	1.1002	0.0062	1.9835	0.0045
C11	1.1002	0.0061	1.8910	0.0044
C11	1.1002	0.0061	1.8910	0.0044
C11	1.1002	0.0061	1.8910	0.0044
C11	1.1002	0.0061	1.8910	0.0044
C11	1.1002	0.0061	1.8910	0.0044
C11	1.1001	0.0060	1.8592	0.0022
Si12	0.9939	0.0030	0.2291	0.0184
Si12	0.9940	0.0040	X	X
Si12	0.9940	0.0045	2.7533	0.0049
Si12	0.9940	0.0045	2.7533	0.0049
Si12	0.9940	0.0040	X	X
Si12	0.9940	0.0045	2.7533	0.0049
Si12	0.9940	0.0037	2.8786	0.0026
Si12	0.9940	0.0040	X	X
Si12	0.9940	0.0037	2.8786	0.0026
Si12	0.9940	0.0045	2.7533	0.0049
Si12	0.9940	0.0045	2.7533	0.0049
Si12	0.9940	0.0045	2.7533	0.0049

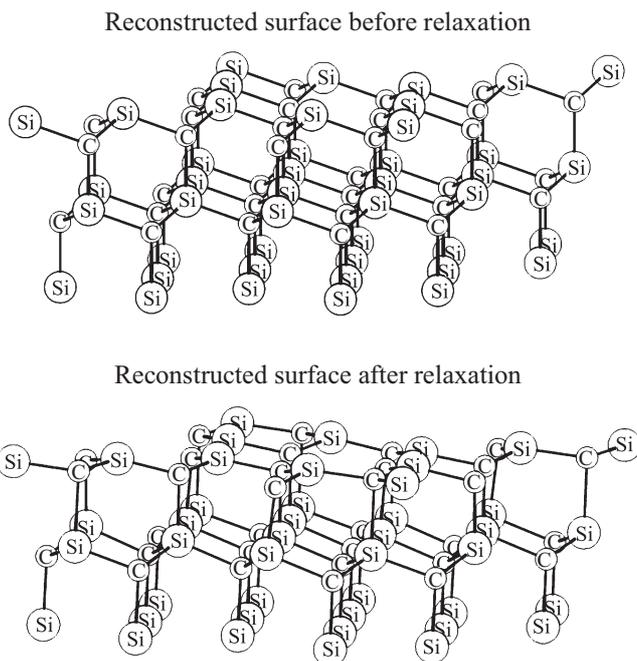


Рис. 4. Вид сбоку четырех верхних слоев реконструированного слоя до и после релаксации.

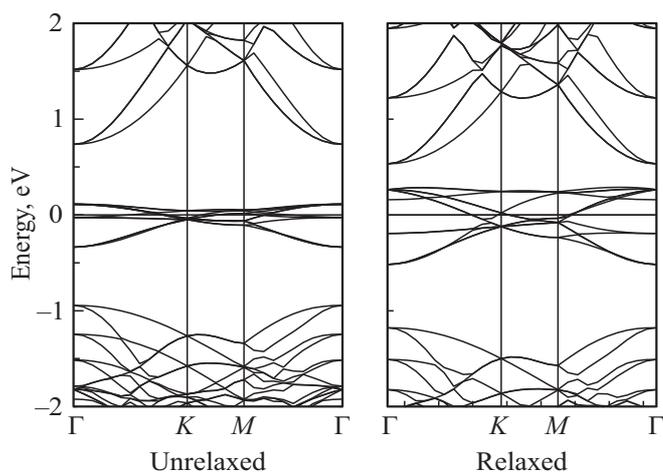


Рис. 5. Зонная структура исходной поверхности.

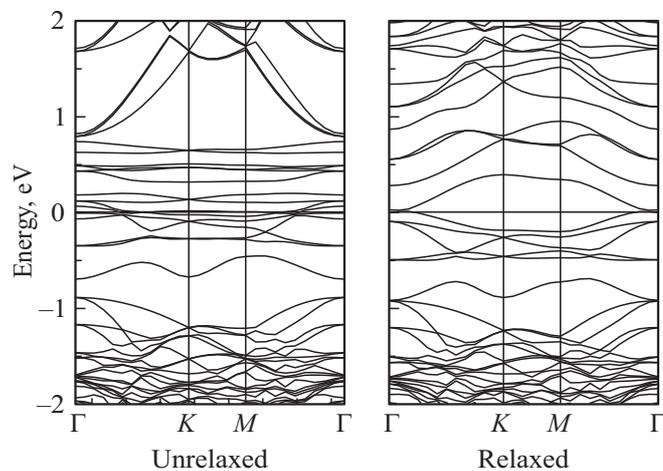


Рис. 6. Зонная структура реконструированной поверхности.

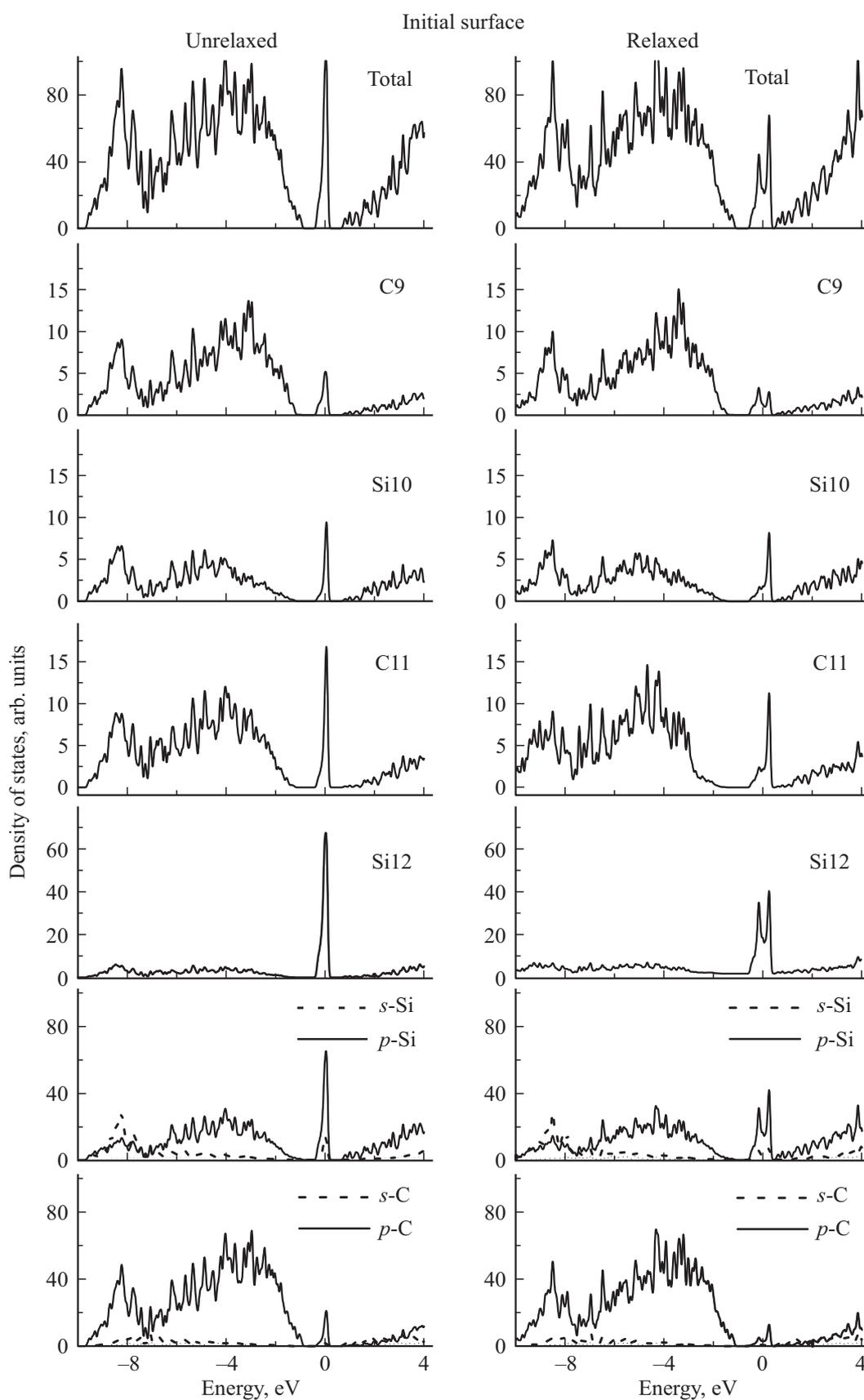


Рис. 7. Полная, послынная и s -, p -плотности состояний кремния и углерода исходной поверхности SiC(111) без учета и с учетом релаксации.

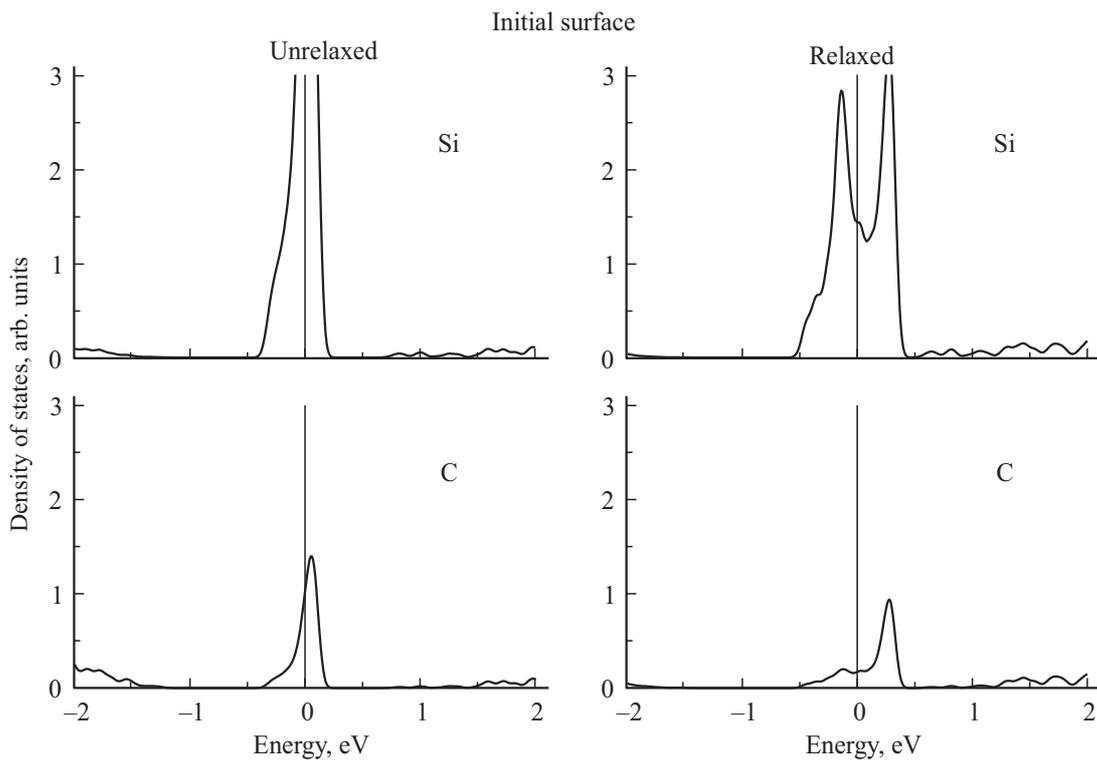


Рис. 8. Вклады в плотность состояний атома кремния (слой Si12,) и атома углерода (слой C11) для исходной поверхности.

реконструированного слэба резко уменьшились до ничтожно малых величин. Таким образом, в результате реконструкции/релаксации атомная структура пленки значительно усложнилась. На рис. 4 представлен вид сбоку четырех верхних слоев реконструированной поверхности до и после релаксации.

4. Зонная структура

Зонная структура 12-слойной пленки $3C\text{-SiC}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$ с вакуумным промежутком вычислялась вдоль контура $\Gamma(0, 0) - M(1/2, 0) - K(1/3, 1/3) - \Gamma(0, 0)$ для 29 точек \mathbf{k} в двумерной зоне Бриллюэна. Изменение величины вакуумного промежутка не привело к заметным изменениям в зонной структуре и плотности электронных состояний.

Расчет проведен для законов дисперсии $E(\mathbf{k})$ всех электронов (588 либо 576) и более 50 незанятых состояний в интервале от -8 до 4.35 eV. На рис. 5 и 6 представлены зонные структуры четырех вариантов исследуемой поверхности — исходная, релаксированная, реконструированная и релаксированная после реконструкции в интервале энергий от -2 до 2 eV.

Из рисунков, построенных на основе расчетов в 29 точках поверхностной зоны Бриллюэна в энергетическом промежутке выше уровня Ферми, где находилась фундаментальная щель в объеме кристалле $3C\text{-SiC}$, практически невозможно выделить $E(\mathbf{k})$ оборванной связи и запрещенную зону. Представленные в следующем разделе результаты расчетов плотности состояний,

проведенные в большом числе точек поверхностной зоны Бриллюэна, показали наличие запрещенной зоны в исходной и релаксированной поверхностях.

5. Плотность состояний

Расчеты плотности состояний проводились на сетке точек $\mathbf{k} 8 \times 8 \times 1$, что соответствует 2128 точкам в поверхностной зоне Бриллюэна. Энергетический интервал, в котором построены кривые, включал всю валентную зону, фундаментальную щель, которая сохранилась в исходной и релаксированной поверхностях, и часть незанятых состояний.

На рис. 7 представлены результаты расчетов плотности электронных состояний (DOS) исходного и релаксированного слэбов $3C\text{-SiC}(111)-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$.

Для каждого варианта слэба приведено по 8 графиков. На верхнем графике представлена кривая полной DOS слэба, на следующих четырех графиках приведены DOS 4-х верхних атомных слоев C9, Si10, C11 и Si12, которые будут подвергнуты релаксации. Такое расположение позволяет наглядно проследить постепенное изменение DOS по мере приближения к верхнему поверхностному слою. Мы не будем подробно останавливаться на описании происхождения пиков DOS вдоль всей валентной полосы. Ясность вносят графики 6 и 7, на которых приведены вклады s - и p -состояний валентных электронов в DOS исходного слэба.

На рис. 8 показаны вклады в полную DOS исходного слэба плотности состояний одного атома из слоя Si12

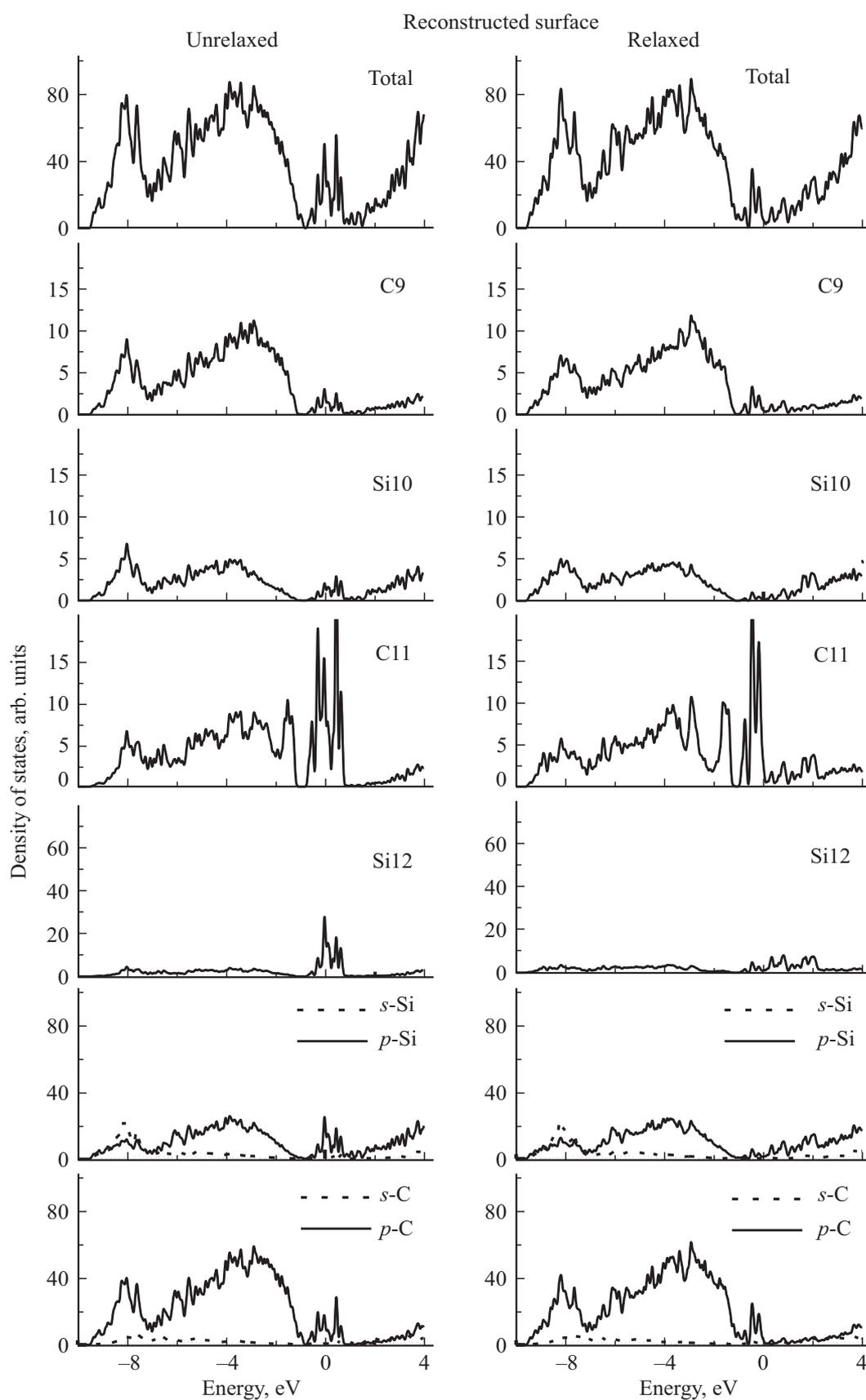


Рис. 9. Полная, послойная и s -, p -плотности состояний атомов кремния и углерода реконструированной поверхности SiC(111) без учета и с учетом релаксации.

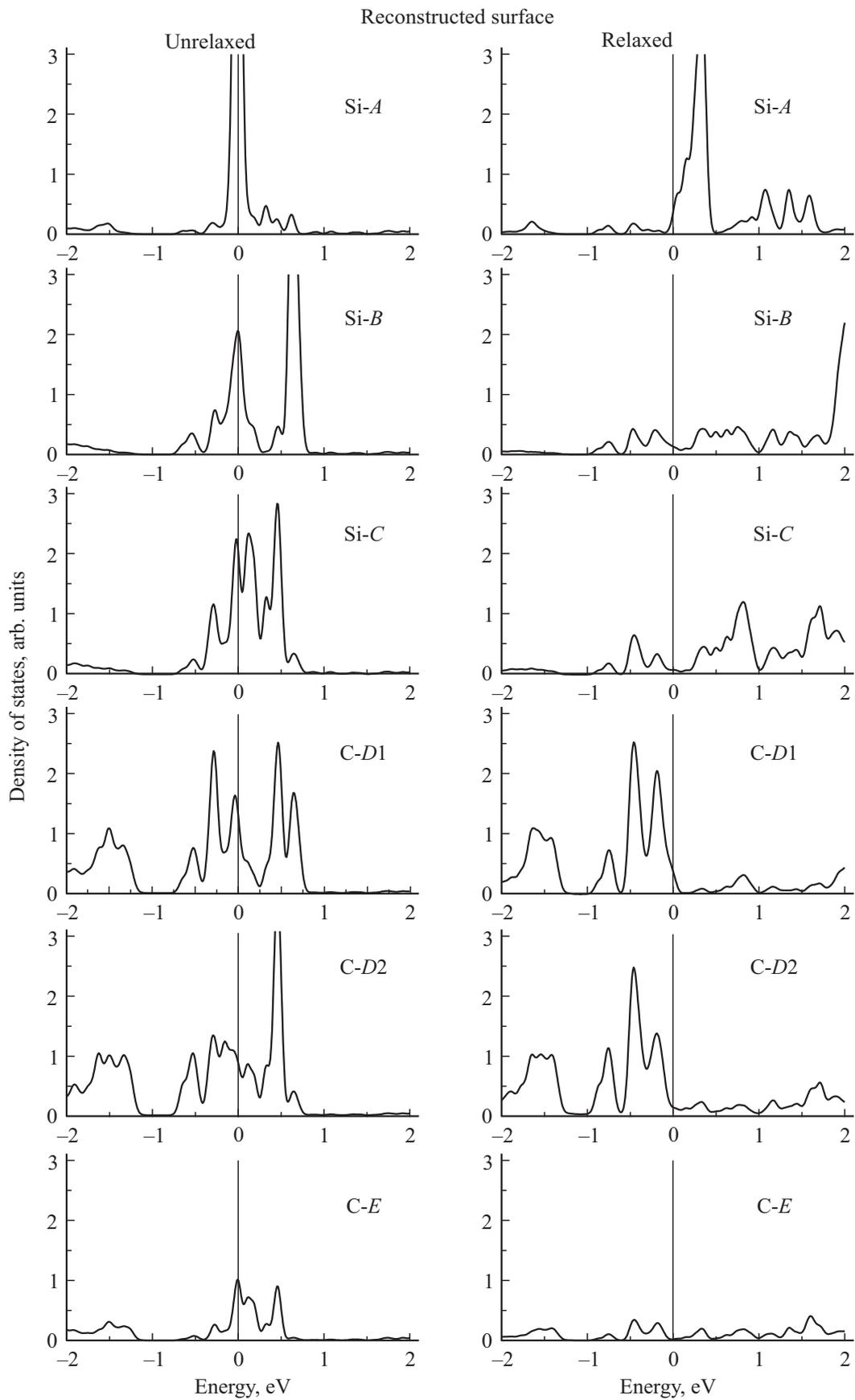


Рис. 10. Вклады в полную DOS слэба плотности состояний каждого из атомов типа *A*, *B*, *C* из слоя Si12 и каждого из атомов типа *D1*, *D2* и *E* из слоя C11.

и одного атома из слоя C11. В исходном слэбе и в верхнем поверхностном слое Si12 внутри запрещенной зоны, имеющей ширину 1.46 eV, почти симметрично по отношению к уровню Ферми имеются гигантские пики оборванной связи, равные 104 и 67.3 arb. units соответственно. Такое классическое положение пика оборванной связи внутри фундаментальной щели наблюдалось еще в начале 70-х годов прошлого века на поверхности монокристалла кремния (см., например, [8]). В правом столбце на рис. 7 представлены плотности состояний в релаксированном слэбе. Запрещенная зона по-прежнему существует и равна 1.51 eV, основание пика оборванной связи увеличилось, а на высоте, соответствующей 21.1 arb. units, пик разделяется на 2 пика 44.3 и 67.5 arb. units. Подробная информация наглядно видна на остальных графиках второго столбца.

На рис. 9 представлены результаты расчетов DOS реконструированного и релаксированного после реконструкции слэбов 3C-SiC(111)-(2√3 × 2√3)-R30°. В случае реконструкции три атома Si „выбрасываются“ из поверхностного слоя Si12, а оставшиеся 9 атомов делятся на 3 типа A, B, C (см. табл. 1, 2) в соответствии с их ближайшим окружением атомами углерода слоя C11. В свою очередь, в слое C11, как видно из рис. 1 и табл. 1, 2 также можно выделить 3 типа атомов углерода D1, D2 и E, различающихся расстоянием до ближайших соседей из слоев Si10 и Si12. На рис. 10 приведены вклады в полную DOS слэба плотности состояний каждого из атомов типа A, B, C из слоя Si12 и каждого из атомов типа D1, D2 и E из слоя C11.

Основные „события“ происходят в энергетическом интервале вокруг уровня Ферми. На графике полной DOS слэба видна сложная поверхностная структура, состоящая из 5 пиков: 55.6, 50.4, 31.6, 30.4, 11.5 arb. units. Как видно из графиков левого столбца рис. 9, наибольший вклад вносят атомы поверхностного Si12 и подповерхностного C11 слоев, среди которых 3 атома кремния типа A дают самый заметный вклад в виде узкого одиночного пика, почти симметричного относительно уровня Ферми (рис. 10). В правых столбцах рис. 9, 10, где представлены графики плотности состояний реконструированного слэба после релаксации, картина существенно изменилась. Пики DOS в окрестности уровня Ферми изменили форму и весьма уменьшились по величине в среднем на 47%. Укажем также, что в результате структурной перестройки (см. раздел 3), значительно уменьшились все виды вкладов в плотность состояний, что хорошо видно на рис. 7 и 9.

Таким образом, реальная поверхность 3C-SiC(111)-(2√3 × 2√3)-R30° имеет металлическую проводимость.

6. Заключение

Используя данные [1,2], проведено теоретическое исследование и *ab initio* расчеты атомной и электронной

структуры 4-х вариантов поверхности 3C-SiC(111)-(2√3 × 2√3)-R30°, заканчивающейся кремнием: исходной, релаксированной, реконструированной и релаксированной после реконструкции. В приближении слоистой сверхрешетки поверхность моделировалась системой тонких пленок (слэбов) толщиной 12 атомных слоев, периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками ~ 16 Å.

Для замыкания оборванных связей углерода на противоположной стороне пленки добавляются 12 атомов водорода с зарядом электрона, равным 1.

Ab initio расчеты проводились с использованием программы QUANTUM ESPRESSO, основанной на DFT-LDA. В каждом из вариантов определены равновесные координаты атомов Si и C верхних „отпущенных“ четырех слоев. Положения атомов считались полностью релаксированными, если силы, действующие на атомы, не превышали 0.02 eV/Å.

Показано, что реконструкция расщепляет каждый из 3 верхних „отпущенных“ слоев C9, Si10 и C11 на 3 слоя, содержащих 6, 3 и 3 атома. Расстояние между расщепившимися слоями весьма мало и увеличивается с приближением к поверхностному слою. Поверхностный слой Si12, в котором недостает трех атомов, тоже расщепился на 3 слоя, содержащих 6, 2 и 1 атом, и сместился вниз от исходного положения на величину, почти на три порядка большую, чем расщепление в слоях 9, 10 и 11. Наши предыдущие результаты и экспериментальные данные показали, что подобные расщепления присущи реконструкциям поверхности (111) в кристаллах со структурой сфалерита.

Рассчитаны зонные структуры 4-х вариантов слэба и проанализировано влияние релаксаций и реконструкции на особенности поведения зон проводимости и валентной и на положение уровня Ферми. Реальная поверхность (реконструкция/релаксация) в силу особенностей реконструкции, о чем авторы писали выше, имеет металлическую проводимость.

Рассчитаны полные и послойные для 4-х верхних слоев 9, 10, 11, 12 плотности состояний валентных электронов. Приведенные рисунки наглядно демонстрируют постепенное изменение величины и расположения поверхностных структур на шкале энергий при переходе от слоя к слою и от одного вида поверхности к другому.

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

Список литературы

- [1] J. Yang, X. Wang, G. Zhai, N. Cue, X. Wang. Surf. Sci. **476**, 1–2, 1 (2001).
- [2] X. Peng, X. Wang, L. Ye. Surf. Sci. **501**, 1–2, 125 (2002).
- [3] J.I. Pascual, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro. Surf. Sci. **397**, 1–3, 1267 (1998).

- [4] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A.D. 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. Mazza-rello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A.P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R.M. Wentzcovitch. *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 39, 395502 (2009).
- [5] K. Shiraishi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 10, 3455 (1990).
- [6] Landolt-Börnstein / Ed. O. Madelung. New Series III. 17 c. Springer, Berlin (1982).
- [7] В.Л. Бекенев, С.М. Зубкова. *ФТП* **51**, 1, 26 (2017).
- [8] M. Schluter, J.R. Chelicowsky, S.G. Louie, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, **12**, 10, 4200 (1975).

Редактор Ю.Э. Китаев