

Атомная и электронная структура поверхности CdTe (111)B – $(2\sqrt{3} \times 4)$ орт.

© В.Л. Бекенев, С.М. Зубкова

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, 03680 Киев, Украина

E-mail: bekenev@ipms.kiev.ua

(Получена 1 марта 2016 г. Принята к печати 29 марта 2016 г.)

Впервые проведены *ab initio* расчеты атомной и электронной структуры четырех вариантов полярной поверхности CdTe (111)B – $(2\sqrt{3} \times 4)$ орт., заканчивающейся Te: идеальной, релаксированной, реконструированной и реконструированной с последующей релаксацией. В приближении слоистой сверхрешетки поверхность моделировали пленкой толщиной 12 атомных слоев и вакуумным промежутком $\sim 16 \text{ \AA}$. Для замыкания оборванных связей Cd на противоположной стороне пленки добавляли 24 фиктивных атома водорода с зарядом 1.5 электрона каждый. *Ab initio* расчеты проводили с использованием программы Quantum Espresso, основанной на теории функционала плотности. Показано, что релаксация приводит к расщеплению верхних четырех слоев. Для четырех вариантов поверхности рассчитаны и проанализированы зонные структуры, а также полные и послойные плотности электронных состояний.

DOI: 10.21883/FTP.2017.01.43991.8226

1. Введение

В последние несколько лет теллурид кадмия благодаря высоким технологическим возможностям вызывает растущий интерес во многих исследовательских группах. Высокое качество монокристаллов и эпитаксиальных слоев, сравнительно большая ширина прямой запрещенной зоны делают его перспективным для создания приборов электронной техники [1,2], в частности высококачественных голубых и ультрафиолетовых (УФ) светодиодов, УФ-фотопроводников и инфракрасных детекторов, контактов и *p-n*-переходов, тонкопленочных микроволновых акустических резонаторов, электролюминесцентных приборов, пьезоэлектрических устройств, плоских катодов в лучевых трубках. Приборы могут достаточно стабильно работать при высоких температурах (в противоположность приборам на основе Si, Ge и GaAs). CdTe обладает необходимыми физическими свойствами для использования в области оптоэлектроники и детектирования радиоактивного излучения. В настоящее время CdTe и $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Te}$ являются основными материалами для детекторов рентгеновского и γ -излучения, широко применяемых в науке, технике и медицине. В свете сказанного роль поверхности, понимание физической природы происходящих в ней процессов, получение однозначной и надежной информации об атомных и электронных свойствах поверхности (зонной структуре, плотности электронных состояний, плотности распределения заряда валентных электронов) являются важным условием обеспечения как правильного функционирования и стабильности оптоэлектронных и детекторных устройств, так и выращивания высококачественных пленок.

CdTe (111) поверхность, как все $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ (111) кристаллические поверхности, полярна, а потому плоскости (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ неэквивалентны (см. рис. 1).

Поверхность (111)A заканчивается катионом, а (111)B — анионом. Доказано, что многие свойства по-

лярных (111)A и B поверхностей существенно различаются [3], например скорость роста и качество эпитаксиальных пленок, геометрия ямок травления. Экспериментально и теоретически было показано, что поверхностные реконструкции полярных поверхностей значительно различаются также на атомном (структурном) уровне. Так, методами ДЭНЭ (дифракция электронов низких энергий), СТМ (сканирующая туннельная микроскопия), ДБЭ (дифракция быстрых электронов на отражение), а также *ab initio* псевдопотенциальным и молекулярно-орбитальными методами и эмпирическим методом сильной связи было установлено, что (111)A поверхность имеет только один вид реконструкции (2×2) . В то же время, как показано в [4], (111)B поверхность имеет несколько реконструкций в зависимости от условий получения поверхности, в том числе, при $T < 300^\circ\text{C}$ наблюдалась $c(8 \times 4)$ (или $(2\sqrt{3} \times 4)$ ортогональная) реконструкция, при $T > 300^\circ\text{C}$ — $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ ре-

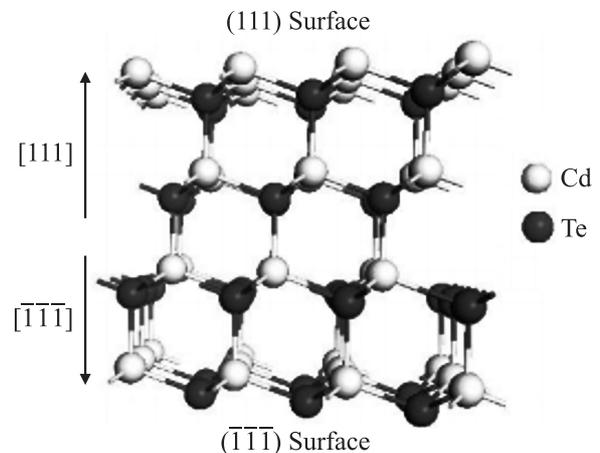


Рис. 1. Кристаллическая структура полярных поверхностей CdTe (111) и CdTe $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$.

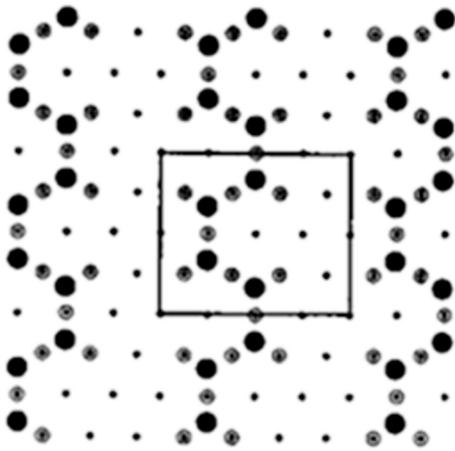


Рис. 2. Модель реконструкции $c(8 \times 4)$ поверхности CdTe (111)B. Большие и малые заполненные кружки обозначают первый и третий слой теллура, кружки среднего размера соответствуют второму слою кадмия.

конструкция. В этой работе поверхность CdTe (111)B исследовалась экспериментальными методами: ДБЭ, РЭС (рентгеновской электронной спектроскопии), РЭД (рентгеновской электронной дифракции). На рис. 2 показана модель $c(8 \times 4)$ реконструкции этой поверхности, заканчивающейся теллуrom.

В работах [5,6] (спустя 10 лет после работы [4]) атомная структура поверхности CdTe (111)B исследовалась методом СТМ. Предложенная в этих работах модель реконструкции совпала с моделью $c(8 \times 4)$ на рис. 2.

В литературе по теоретическому исследованию электронной структуры нереконструированной поверхности CdTe (111) найдено 2 статьи [7,8], а по расчетам электронной структуры реконструированной поверхности CdTe (111)A имеется одна статья [9]. Расчеты электронной структуры поверхности CdTe (111)B нам неизвестны.

В [10–12] методами ДБЭ, СТМ и *ab initio* расчетами полной энергии, а также атомной и электронной структуры поверхностей при различных псевдопотенциалах в формализме проекционных присоединенных волн были исследованы полная энергия, атомные структуры реконструкций и электронные свойства полярных поверхностей CdSe и GaAs (001) и (111)A.

2. Метод расчета

В настоящей работе, опираясь на данные СТМ атомной структуры поверхности CdTe (111)B, проведено теоретическое исследование электронной структуры четырех вариантов поверхности CdTe (111)B, заканчивающейся теллуrom: идеальной, релаксированной, реконструированной и реконструированной с последующей релаксацией. Такой подход позволил проследить влияние релаксации/реконструкции на электронную струк-

туру в каждом конкретном случае. Расчеты проводились *ab initio* методом псевдопотенциала с обменно-корреляционным функционалом в приближении локальной плотности (LDA) с использованием программного пакета Quantum Espresso [13], основанного на теории функционала плотности (DFT). При этом использовалось приближение слоистой сверхрешетки. В этой модели поверхность представляется в виде системы тонких пленок (слэбов), периодически повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками.

В расчете использовалась модель слэба, предложенная в [14] специально для полярных полупроводниковых поверхностей. В таком слэбе заряд поверхности (111)A, оканчивающейся Cd, нейтрализуется путем насыщения атомами водорода с дробным зарядом. Это позволяет устранить ее влияние на противоположную поверхность слэба (111)B, оканчивающуюся атомами теллура (см. далее). Для расчетов мы выбрали элементарную ячейку с ортогональной реконструкцией $(2\sqrt{3} \times 4)$ орт. (рис. 2). В нашем случае пластина (слэб), моделирующая поверхность, состояла из 12 заполненных слоев и вакуумного промежутка, равного $\sim 16 \text{ \AA}$.

Большая элементарная ячейка в случае реконструкции CdTe (111)– $(2\sqrt{3} \times 4)$ увеличивается в 16 раз и в двух измерениях представляет плоскую прямоугольную решетку с параметрами $2\sqrt{3}$ и 4 в единицах $a\sqrt{2}/2$, где a — параметр решетки кристалла CdTe. В третьем измерении выбирается длинная c -ось, которая проходит в направлении, перпендикулярном поверхности (111)B, и охватывает 12 заполненных слоев и вакуумный промежуток. Чередующиеся атомные слои теллура и кадмия, перпендикулярные этой оси, представляют выше описанную плоскую прямоугольную решетку со сторонами $2\sqrt{3}$ и 4 в единицах $a\sqrt{2}/2$. Благодаря выбору 12 атомных слоев пленка содержит целое число непригодных кристаллических слоев (в данном случае — 2). Нереконструированная суперъячейка $(2\sqrt{3} \times 4)$ из 12 слоев содержит 192 атома Cd и Te (по 16 атомов в каждом слое) плюс 16 фиктивных атомов водорода с зарядом 1.5 электрона каждый,¹ которые добавляются для замыкания оборванных связей Cd — всего 208 атомов. В реконструированной суперъячейке, согласно результатам СТМ, в верхнем слое имеется 4 атома Te, во втором слое — 8 атомов Cd, в остальных десяти слоях содержится по 16 атомов. Таким образом, в реконструированной суперъячейке имеется 172 атома Te и Cd и 16 фиктивных атомов водорода с зарядом 1.5 электрона каждый,² всего 188 атомов.

¹ 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 16 ионов кадмия на поверхности CdTe (111)A, надо присоединить к ней 16 фиктивных атомов водорода с зарядом 1.5 электрона.

² В случае реконструкции $c(8 \times 4)$, эквивалентной по атомному строению реконструкции $(2\sqrt{3} \times 4)$ орт., элементарная суперъячейка содержит в 2 раза больше атомов Te и Cd — 344.

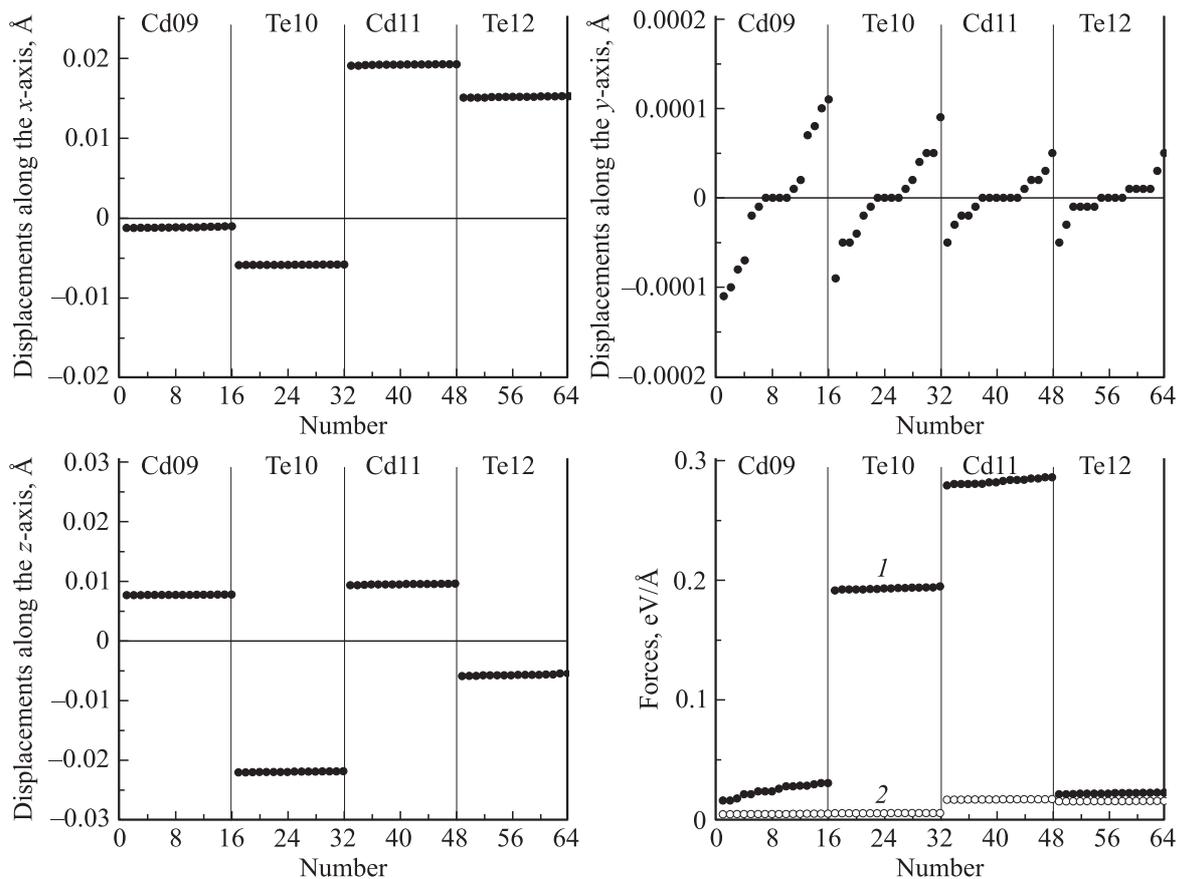


Рис. 3. Смещения атомов в верхних четырех слоях идеального слэба вдоль координатных осей и силы, которые действуют на эти атомы: 1 — до релаксации, 2 — после релаксации.

Самосогласованные расчеты проводились с использованием сетки k -точек $3 \times 3 \times 1$. После ряда тестовых расчетов энергия обрезания была взята равной 275 эВ, что соответствует разложению волновой функции по 97 260 плоским волнам. Оптимизация атомной структуры проводилась только для четырех верхних слоев как в нереконструированной, так и в реконструированной поверхностях. Атомы в остальных слоях занимали свои объемные позиции.

3. Атомная структура поверхности. Релаксация. Реконструкция

Постоянная решетки CdTe со структурой сфалерита взята равной $a = 6.421 \text{ \AA}$ [7]. Для идеальной и релаксированной поверхностей в табл. 1 приведены исходные координаты 64 атомов в верхних четырех слоях в их объемных положениях; оптимизированные координаты этих же атомов после релаксации и изменение координат в результате релаксации. Положения атомов в этих слоях считались полностью релаксированными, когда силы, действующие на атомы, становились меньше 0.02 эВ/\AA .

В табл. 2 приведены координаты атомов четырех верхних слоев реконструированного слэба до и после

релаксации. В табл. 3 приведены силы, действующие на атомы верхних четырех слоев: 1 — без реконструкции, до релаксации; 2 — без реконструкции, после релаксации; 3 — реконструкция, без релаксации; 4 — реконструкция и релаксация. Прочерком отмечены удаленные при реконструкции атомы.

Отметим, что в идеальной суперъячейке максимальная сила, действующая на атом, равна 0.286 эВ/\AA , а после релаксации, как видно из табл. 3, она составляет 0.017 эВ/\AA . Таким образом, релаксация идеального слэба более, чем в 16 раз уменьшила максимальную силу. В случае реконструкции максимальная сила, действующая на атом, равна 0.895 эВ/\AA , а после релаксации она уменьшилась до 0.015 эВ/\AA — почти в 60 раз. Заметим, что во всех четырех вариантах наибольшие силы наблюдаются в подповерхностном слое Cd(11). На рис. 3 приведены очень наглядные и удобные для восприятия графики величин смещений атомов вдоль осей x , y , z в идеальной пленке после релаксации в каждом из 64 атомов верхних четырех слоев. Каждый график состоит из четырех частей: 1) в слое Cd(9) номера атомов 1–16, 2) в слое Te(10) — атомы 17–32, 3) в слое Cd(11) — атомы 33–48, 4) в слое Te(12) — 49–64.

Из рис. 3 видно, что смещения вдоль оси x практически равны в пределах одного слоя, при этом макси-

Таблица 1. Координаты атомов 4 верхних слоев слэба в отсутствие реконструкции

Атом (№ слоя)	До релаксации, Å			После релаксации, Å			Смещение, Å		
	x1	y1	z1	x2	y2	z2	dx = x2 - x1	dy = y2 - y1	dz = z2 - z1
Cd(09)	1.3106	2.2701	14.8286	1.3094	2.2701	14.8363	-0.0012	-0.0000	0.0077
Cd(09)	1.3106	6.8105	14.8286	1.3095	6.8104	14.8363	-0.0011	-0.0000	0.0076
Cd(09)	1.3106	11.3508	14.8286	1.3095	11.3508	14.8363	-0.0011	0.0000	0.0076
Cd(09)	1.3106	15.8911	14.8286	1.3094	15.8911	14.8363	-0.0012	0.0000	0.0077
Cd(09)	5.2427	0.0000	14.8286	5.2415	0.0000	14.8363	-0.0011	0.0000	0.0077
Cd(09)	5.2427	4.5403	14.8286	5.2415	4.5402	14.8363	-0.0011	-0.0001	0.0077
Cd(09)	5.2427	9.0806	14.8286	5.2415	9.0806	14.8363	-0.0011	0.0000	0.0076
Cd(09)	5.2427	13.6209	14.8286	5.2415	13.6211	14.8363	-0.0011	0.0001	0.0077
Cd(09)	9.1747	2.2701	14.8286	9.1736	2.2700	14.8363	-0.0010	-0.0000	0.0076
Cd(09)	9.1747	6.8105	14.8286	9.1737	6.8104	14.8363	-0.0010	-0.0001	0.0076
Cd(09)	9.1747	11.3508	14.8286	9.1737	11.3509	14.8363	-0.0010	0.0001	0.0076
Cd(09)	9.1747	15.8911	14.8286	9.1736	15.8912	14.8363	-0.0010	0.0000	0.0076
Cd(09)	13.1068	0.0000	14.8286	13.1056	0.0000	14.8363	-0.0011	0.0000	0.0076
Cd(09)	13.1068	4.5403	14.8286	13.1056	4.5402	14.8363	-0.0011	-0.0000	0.0076
Cd(09)	13.1068	9.0806	14.8286	13.1057	9.0806	14.8363	-0.0011	0.0000	0.0076
Cd(09)	13.1068	13.6209	14.8286	13.1056	13.6210	14.8363	-0.0011	0.0000	0.0076
Te(10)	2.6213	0.0000	15.7554	2.6155	0.0000	15.7335	-0.0058	0.0000	-0.0219
Te(10)	2.6213	4.5403	15.7554	2.6155	4.5403	15.7334	-0.0058	-0.0000	-0.0220
Te(10)	2.6213	9.0806	15.7554	2.6155	9.0806	15.7334	-0.0058	0.0000	-0.0220
Te(10)	2.6213	13.6209	15.7554	2.6155	13.6210	15.7334	-0.0058	0.0000	-0.0220
Te(10)	6.5534	2.2701	15.7554	6.5476	2.2701	15.7335	-0.0057	-0.0000	-0.0219
Te(10)	6.5534	6.8105	15.7554	6.5476	6.8104	15.7334	-0.0058	-0.0000	-0.0220
Te(10)	6.5534	11.3508	15.7554	6.5476	11.3508	15.7334	-0.0058	0.0000	-0.0220
Te(10)	6.5534	15.8911	15.7554	6.5476	15.8912	15.7335	-0.0057	0.0000	-0.0219
Te(10)	10.4854	0.0000	15.7554	10.4796	0.0000	15.7335	-0.0058	0.0000	-0.0219
Te(10)	10.4854	4.5403	15.7554	10.4796	4.5402	15.7334	-0.0058	-0.0000	-0.0219
Te(10)	10.4854	9.0806	15.7554	10.4796	9.0806	15.7333	-0.0058	0.0000	-0.0220
Te(10)	10.4854	13.6209	15.7554	10.4796	13.6210	15.7334	-0.0058	0.0000	-0.0219
Te(10)	14.4175	2.2701	15.7554	14.4116	2.2701	15.7334	-0.0058	-0.0000	-0.0219
Te(10)	14.4175	6.8105	15.7554	14.4116	6.8104	15.7333	-0.0058	-0.0000	-0.0221
Te(10)	14.4175	11.3508	15.7554	14.4116	11.3508	15.7333	-0.0058	0.0000	-0.0221
Te(10)	14.4175	15.8911	15.7554	14.4116	15.8911	15.7334	-0.0058	0.0000	-0.0219
Cd(11)	2.6213	0.0000	18.5358	2.6405	0.0000	18.5454	0.0191	0.0000	0.0095
Cd(11)	2.6213	4.5403	18.5358	2.6406	4.5403	18.5452	0.0192	0.0000	0.0094
Cd(11)	2.6213	9.0806	18.5358	2.6406	9.0806	18.5452	0.0192	0.0000	0.0094
Cd(11)	2.6213	13.6209	18.5358	2.6406	13.6209	18.5452	0.0192	-0.0000	0.0094
Cd(11)	6.5534	2.2701	18.5358	6.5725	2.2701	18.5453	0.0191	0.0000	0.0095
Cd(11)	6.5534	6.8105	18.5358	6.5726	6.8105	18.5452	0.0192	0.0000	0.0094
Cd(11)	6.5534	11.3508	18.5358	6.5726	11.3508	18.5452	0.0192	-0.0000	0.0094
Cd(11)	6.5534	15.8911	18.5358	6.5725	15.8911	18.5453	0.0191	-0.0000	0.0095
Cd(11)	10.4854	0.0000	18.5358	10.5046	0.0000	18.5453	0.0191	0.0000	0.0095
Cd(11)	10.4854	4.5403	18.5358	10.5047	4.5403	18.5453	0.0192	0.0000	0.0095
Cd(11)	10.4854	9.0806	18.5358	10.5047	9.0806	18.5452	0.0192	0.0000	0.0093
Cd(11)	10.4854	13.6209	18.5358	10.5047	13.6209	18.5453	0.0192	-0.0000	0.0095
Cd(11)	14.4175	2.2701	18.5358	14.4367	2.2702	18.5453	0.0192	0.0000	0.0094
Cd(11)	14.4175	6.8105	18.5358	14.4367	6.8104	18.5451	0.0192	-0.0000	0.0093
Cd(11)	14.4175	11.3508	18.5358	14.4367	11.3508	18.5451	0.0192	0.0000	0.0093
Cd(11)	14.4175	15.8911	18.5358	14.4367	15.8911	18.5453	0.0192	-0.0000	0.0094
Te(12)	0.0000	0.0000	19.4626	0.0151	0.0000	19.4568	0.0151	0.0000	-0.0057
Te(12)	0.0000	4.5403	19.4626	0.0152	4.5403	19.4568	0.0152	0.0000	-0.0058
Te(12)	0.0000	9.0806	19.4626	0.0152	9.0806	19.4566	0.0152	0.0000	-0.0059
Te(12)	0.0000	13.6209	19.4626	0.0152	13.6209	19.4568	0.0152	-0.0000	-0.0058
Te(12)	3.9320	2.2701	19.4626	3.9471	2.2701	19.4571	0.0151	0.0000	-0.0054
Te(12)	3.9320	6.8105	19.4626	3.9472	6.8105	19.4569	0.0152	0.0000	-0.0056
Te(12)	3.9320	11.3508	19.4626	3.9472	11.3508	19.4569	0.0152	-0.0000	-0.0056
Te(12)	3.9320	15.8911	19.4626	3.9471	15.8911	19.4571	0.0151	-0.0000	-0.0054
Te(12)	7.8640	0.0000	19.4626	7.8792	0.0000	19.4568	0.0151	0.0000	-0.0057

Таблица 1 (продолжение)

Атом (№ слоя)	До релаксации, Å			После релаксации, Å			Смещение, Å		
	x1	y1	z1	x2	y2	z2	$dx = x2 - x1$	$dy = y2 - y1$	$dz = z2 - z1$
Te(12)	7.8640	4.5403	19.4626	7.8792	4.5403	19.4568	0.0151	-0.0000	-0.0057
Te(12)	7.8640	9.0806	19.4626	7.8793	9.0806	19.4568	0.0152	0.0000	-0.0057
Te(12)	7.8640	13.6209	19.4626	7.8792	13.6210	19.4568	0.0151	0.0000	-0.0057
Te(12)	11.7961	2.2701	19.4626	11.8113	2.2701	19.4567	0.0151	0.0000	-0.0058
Te(12)	11.7961	6.8105	19.4626	11.8114	6.8105	19.4567	0.0152	0.0000	-0.0058
Te(12)	11.7961	11.3508	19.4626	11.8114	11.3507	19.4567	0.0152	-0.0000	-0.0058
Te(12)	11.7961	15.8911	19.4626	11.8113	15.8911	19.4567	0.0151	-0.0000	-0.0058

Таблица 2. Координаты атомов 4 верхних слоев реконструированного слэба

Атом (№ слоя)	До релаксации, Å			После релаксации, Å			Смещение, Å		
	x1	y1	z1	x2	y2	z2	$dx = x2 - x1$	$dy = y2 - y1$	$dz = z2 - z1$
Cd(09)	1.3106	2.2701	14.8286	1.6264	2.2540	14.8355	0.3158	-0.0160	0.0068
Cd(09)	1.3106	6.8105	14.8286	1.4580	6.6108	14.7894	0.1473	-0.1996	-0.0391
Cd(09)	1.3106	11.3508	14.8286	1.3283	11.6860	14.7728	0.0177	0.3351	-0.0558
Cd(09)	1.3106	15.8911	14.8286	1.2381	15.9263	14.8659	-0.0725	0.0352	0.0372
Cd(09)	5.2427	0.0000	14.8286	4.9674	-0.4557	14.8121	-0.2752	-0.4557	-0.0164
Cd(09)	5.2427	4.5403	14.8286	5.0562	4.4704	14.7982	-0.1865	-0.0699	-0.0303
Cd(09)	5.2427	9.0806	14.8286	5.2549	9.1679	14.7604	0.0122	0.0872	-0.0682
Cd(09)	5.2427	13.6209	14.8286	5.0299	13.8850	14.8370	-0.2127	0.2640	0.0083
Cd(09)	9.1747	2.2701	14.8286	9.1924	1.9349	14.7728	0.0177	-0.3351	-0.0558
Cd(09)	9.1747	6.8105	14.8286	9.3221	7.0101	14.7894	0.1473	0.1996	-0.0391
Cd(09)	9.1747	11.3508	14.8286	9.4905	11.3669	14.8355	0.3158	0.0160	0.0068
Cd(09)	9.1747	15.8911	14.8286	9.1022	15.8559	14.8659	-0.0725	-0.0352	0.0372
Cd(09)	13.1068	0.0000	14.8286	12.8940	-0.2640	14.8370	-0.2127	-0.2640	0.0083
Cd(09)	13.1068	4.5403	14.8286	13.1190	4.4530	14.7604	0.0122	-0.0872	-0.0682
Cd(09)	13.1068	9.0806	14.8286	12.9203	9.1505	14.7982	-0.1865	0.0699	-0.0303
Cd(09)	13.1068	13.6209	14.8286	12.8315	14.0767	14.8121	-0.2752	0.4557	-0.0164
Te(10)	2.6213	0.0000	15.7554	2.5547	-0.0348	15.9865	-0.0666	-0.0348	0.2311
Te(10)	2.6213	4.5403	15.7554	2.6417	4.5346	16.0954	0.0203	-0.0057	0.3400
Te(10)	2.6213	9.0806	15.7554	2.5624	9.1233	15.5598	-0.0589	0.0427	-0.1956
Te(10)	2.6213	13.6209	15.7554	2.5705	13.7150	16.0317	-0.0508	0.0940	0.2762
Te(10)	6.5534	2.2701	15.7554	6.4720	2.1471	15.5308	-0.0813	-0.1229	-0.2246
Te(10)	6.5534	6.8105	15.7554	6.5738	6.8031	15.5251	0.0204	-0.0073	-0.2302
Te(10)	6.5534	11.3508	15.7554	6.6181	11.4801	15.5498	0.0647	0.1293	-0.2055
Te(10)	6.5534	15.8911	15.7554	6.5641	15.8455	15.9796	0.0107	-0.0455	0.2241
Te(10)	10.4854	0.0000	15.7554	10.4345	-0.0940	16.0317	-0.0508	-0.0940	0.2762
Te(10)	10.4854	4.5403	15.7554	10.4265	4.4976	15.5598	-0.0589	-0.0427	-0.1956
Te(10)	10.4854	9.0806	15.7554	10.5057	9.0863	16.0954	0.0203	0.0057	0.3400
Te(10)	10.4854	13.6209	15.7554	10.4188	13.6558	15.9865	-0.0666	0.0348	0.2311
Te(10)	14.4175	2.2701	15.7554	14.4822	2.1408	15.5498	0.0647	-0.1293	-0.2055
Te(10)	14.4175	6.8105	15.7554	14.4379	6.8178	15.5251	0.0204	0.0073	-0.2302
Te(10)	14.4175	11.3508	15.7554	14.3361	11.4738	15.5308	-0.0813	0.1229	-0.2246
Te(10)	14.4175	15.8911	15.7554	14.4282	15.9367	15.9796	0.0107	0.0455	0.2241
Cd(11)	2.6213	9.0806	18.5358	2.6693	8.5482	18.2003	0.0479	-0.5324	-0.3354
Cd(11)	6.5534	2.2701	18.5358	7.4160	3.5174	17.5430	0.8626	1.2472	-0.9928
Cd(11)	6.5534	6.8105	18.5358	6.5770	6.8484	18.2217	0.0236	0.0379	-0.3141
Cd(11)	6.5534	11.3508	18.5358	5.8052	10.2263	17.6937	-0.7481	-1.1244	-0.8421
Cd(11)	10.4854	4.5403	18.5358	10.5334	5.0727	18.2003	0.0479	0.5324	-0.3354
Cd(11)	14.4175	2.2701	18.5358	13.6693	3.3946	17.6937	-0.7481	1.1244	-0.8421
Cd(11)	14.4175	6.8105	18.5358	14.4411	6.7725	18.2217	0.0236	-0.0379	-0.3141
Cd(11)	14.4175	11.3508	18.5358	15.2801	10.1035	17.5430	0.8626	-1.2472	-0.9928
Te(12)	0.0000	9.0806	19.4626	0.2779	8.5812	19.6050	0.2779	-0.4994	0.1424
Te(12)	5.2427	9.0806	19.4626	5.0178	8.6207	19.6628	-0.2248	-0.4599	0.2002
Te(12)	13.1068	4.5403	19.4626	12.8819	5.0002	19.6628	-0.2248	0.4599	0.2002
Te(12)	7.8640	4.5403	19.4626	8.1420	5.0397	19.6050	0.2779	0.4994	0.1424

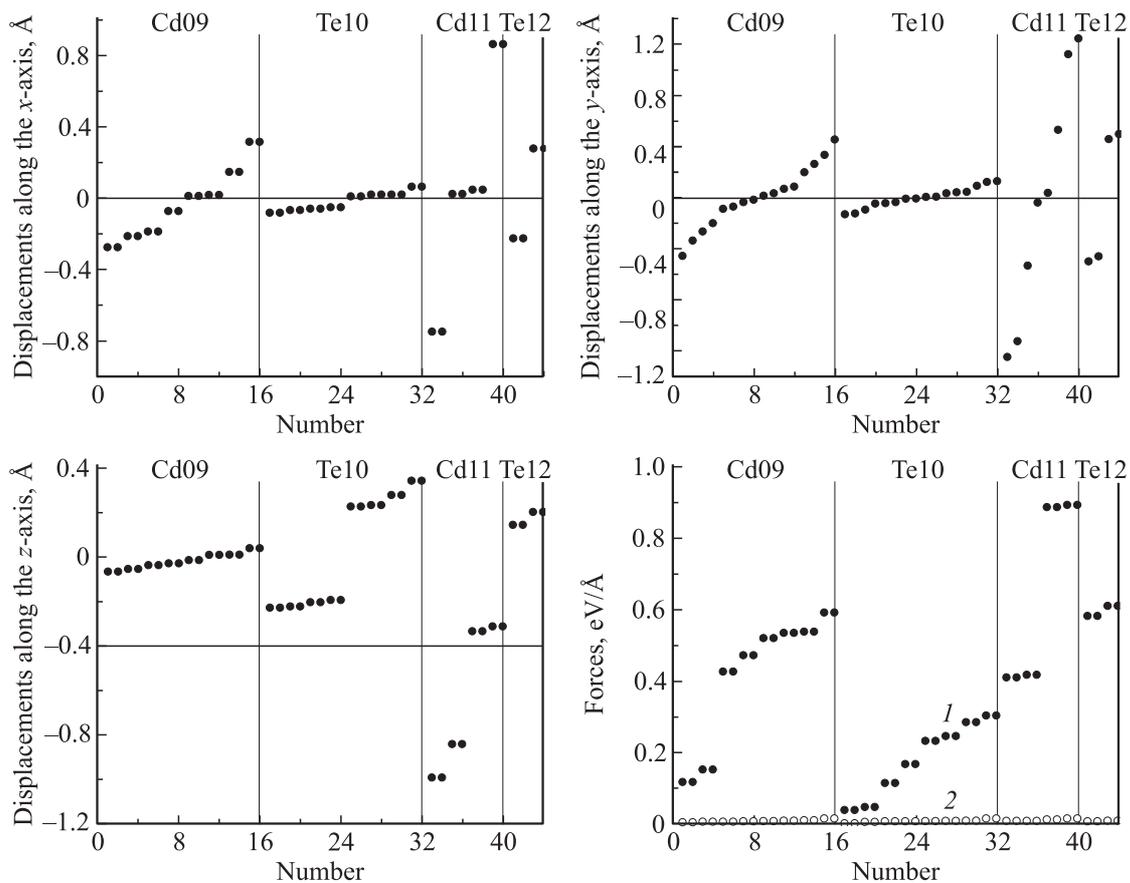


Рис. 4. Смещения атомов в верхних четырех слоях реконструированного слэба вдоль координатных осей и силы, которые действуют на эти атомы: 1 — до релаксации, 2 — после релаксации.

мальные смещения имеют место в подповерхностном слое Cd(11). Вдоль оси y смещения на 2 порядка меньше и растут с ростом номера атома, например в Cd(9) и Te(10) четыре средних атома не смещаются, 6 первых по счету атомов и 6 последних смещаются в противоположных направлениях.

Вдоль оси z смещения в пределах каждого слоя практически одинаковые для всех атомов, при этом расстояние между слоями увеличивается, так как 9 и 11 слои смещаются вверх по оси z , а 10 и 12 слои — вниз. На рис. 3 также показаны силы, действующие на атомы до и после релаксации. Как видно, после релаксации силы резко уменьшаются и становятся равными по величине в 9 и 10, а также в 11 и 12 слоях. Отметим, что на величину сил в поверхностном слое, где расположены атомы с оборванными связями, релаксация оказывает ничтожно малое влияние, уменьшая силы до 0.007 эВ/Å.

На рис. 4 приведены графики величин смещений атомов в реконструированной пленке после релаксации для каждого из 44 атомов верхних четырех слоев.

Графики построены по тому же принципу, что и на рис. 3. Для каждого из графиков на рис. 4 смещения имеют свои наглядно видимые особенности. В плоскости xy часть атомов остается на месте, часть смещается в противоположных направлениях. Вдоль оси z все

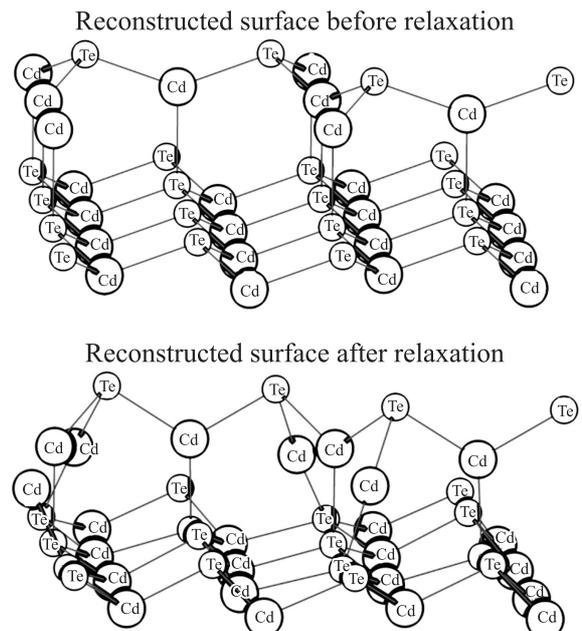


Рис. 5. Вид сбоку четырех верхних слоев реконструированного слэба до и после релаксации.

Таблица 3. Силы, действующие на атомы верхних 4 слоев: 1 — без реконструкции, до релаксации; 2 — без реконструкции, после релаксации; 3 — реконструкция, без релаксации; 4 — реконструкция и релаксация. Прочерком отмечены удаленные при реконструкции атомы

Атом (№ слоя)	Силы, эВ/Å			
	1	2	3	4
Cd(09)	0.0160	0.0045	0.1836	0.0039
Cd(09)	0.0235	0.0044	0.5358	0.0055
Cd(09)	0.0235	0.0044	0.4269	0.0086
Cd(09)	0.0160	0.0045	0.5928	0.0145
Cd(09)	0.0176	0.0048	0.1520	0.0075
Cd(09)	0.0283	0.0046	0.5207	0.0094
Cd(09)	0.0258	0.0045	0.4730	0.0069
Cd(09)	0.0283	0.0046	0.1168	0.0054
Cd(09)	0.0212	0.0049	0.5390	0.0086
Cd(09)	0.0277	0.0049	0.5928	0.0055
Cd(09)	0.0277	0.0049	0.4269	0.0039
Cd(09)	0.0212	0.0049	0.5358	0.0145
Cd(09)	0.0236	0.0045	0.1520	0.0054
Cd(09)	0.0306	0.0046	0.5390	0.0069
Cd(09)	0.0295	0.0047	0.1168	0.0094
Cd(09)	0.0306	0.0046	0.4730	0.0075
Te(10)	0.1917	0.0053	0.1676	0.0068
Te(10)	0.1925	0.0053	0.2322	0.0074
Te(10)	0.1934	0.0052	0.0471	0.0084
Te(10)	0.1925	0.0053	0.2463	0.0066
Te(10)	0.1930	0.0053	0.3037	0.0145
Te(10)	0.1940	0.0052	0.0385	0.0011
Te(10)	0.1940	0.0052	0.2847	0.0080
Te(10)	0.1930	0.0053	0.1141	0.0049
Te(10)	0.1934	0.0053	0.2463	0.0066
Te(10)	0.1942	0.0053	0.0471	0.0084
Te(10)	0.1950	0.0053	0.2322	0.0074
Te(10)	0.1942	0.0053	0.1676	0.0068
Te(10)	0.1926	0.0054	0.2847	0.0080
Te(10)	0.1938	0.0054	0.0385	0.0011
Te(10)	0.1938	0.0054	0.3037	0.0145
Te(10)	0.1926	0.0054	0.1141	0.0049
Cd(11)	0.2843	0.0170	—	—
Cd(11)	0.2863	0.0169	—	—
Cd(11)	0.2833	0.0170	0.4178	0.0149
Cd(11)	0.2863	0.0169	—	—
Cd(11)	0.2822	0.0167	0.8946	0.0078
Cd(11)	0.2808	0.0168	0.4107	0.0076
Cd(11)	0.2808	0.0168	0.8883	0.0119
Cd(11)	0.2822	0.0167	—	—
Cd(11)	0.2808	0.0166	—	—
Cd(11)	0.2809	0.0167	0.4178	0.0149
Cd(11)	0.2796	0.0168	—	—
Cd(11)	0.2809	0.0167	—	—
Cd(11)	0.2854	0.0170	0.8883	0.0119
Cd(11)	0.2842	0.0169	0.4107	0.0076
Cd(11)	0.2842	0.0169	0.8946	0.0078
Cd(11)	0.2854	0.0170	—	—
Te(12)	0.0222	0.0154	—	—
Te(12)	0.0224	0.0153	0.5829	0.0083
Te(12)	0.0222	0.0154	0.6114	0.0068
Te(12)	0.0224	0.0153	—	—

Таблица 3 (продолжение)

Атом (№ слоя)	Силы, эВ/Å			
	1	2	3	4
Te(12)	0.0221	0.0155	—	—
Te(12)	0.0224	0.0155	—	—
Te(12)	0.0224	0.0155	—	—
Te(12)	0.0221	0.0155	—	—
Te(12)	0.0216	0.0155	—	—
Te(12)	0.0216	0.0154	0.6114	0.0068
Te(12)	0.0213	0.0154	0.5829	0.0083
Te(12)	0.0216	0.0154	—	—
Te(12)	0.0217	0.0154	—	—
Te(12)	0.0212	0.0153	—	—
Te(12)	0.0212	0.0153	—	—
Te(12)	0.0217	0.0154	—	—

4 верхних слоя, подвергнутых релаксации, расщепились. Так, слой Cd(9) и Te(10) расщепились на 8 слоев, по 2 атома в каждом слое. Каждому слою 9 и 10 соответствует 8 групп межатомных сил, по 2 значения в каждой группе. Слой Cd(11), в котором недостает 8 атомов, расщепился на 4 слоя, по 2 атома в каждом слое, ему соответствуют 4 группы межатомных сил по 2 значения в каждой группе. Наконец, поверхностный слой Te(12), содержащий 4 атома, расщепился на 2 слоя. Величины сил, действующих на атомы после проведения релаксации реконструированного слэба, резко уменьшились и находятся в пределах 0.015–0.001 эВ/Å. Таким образом, в результате реконструкции/релаксации атомная структура пленки значительно усложнилась: 4 верхних атомных слоя расщепились на 22 слоя, по 2 атома в каждом слое, при этом расстояния между образовавшимися в результате расщепления слоями меняются от 0.006 Å в слое Cd(9) до 0.507 Å в поверхностном слое Te(12). На рис. 5 представлен вид четырех верхних слоев реконструированной поверхности до и после релаксации.

4. Зонная структура

Зонная структура 12-слойных пленок CdTe с вакуумными промежутками вычислялась вдоль контура $\Gamma(0, 0) - X(1/2, 0) - Y(0, 1/2) - \Gamma(0, 0)$ в двумерной зоне Бриллюэна. Расчеты проводились по всей ширине валентной зоны от -11.5 до 6.9 эВ.

Изменение величины вакуумного промежутка в пределах одной-двух 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)B $-(2\sqrt{3} \times 4)$ орт.: идеальной, релаксированной, реконструированной, а также релаксированной после реконструкции.

На рис. 6 представлены зонные структуры этих поверхностей.

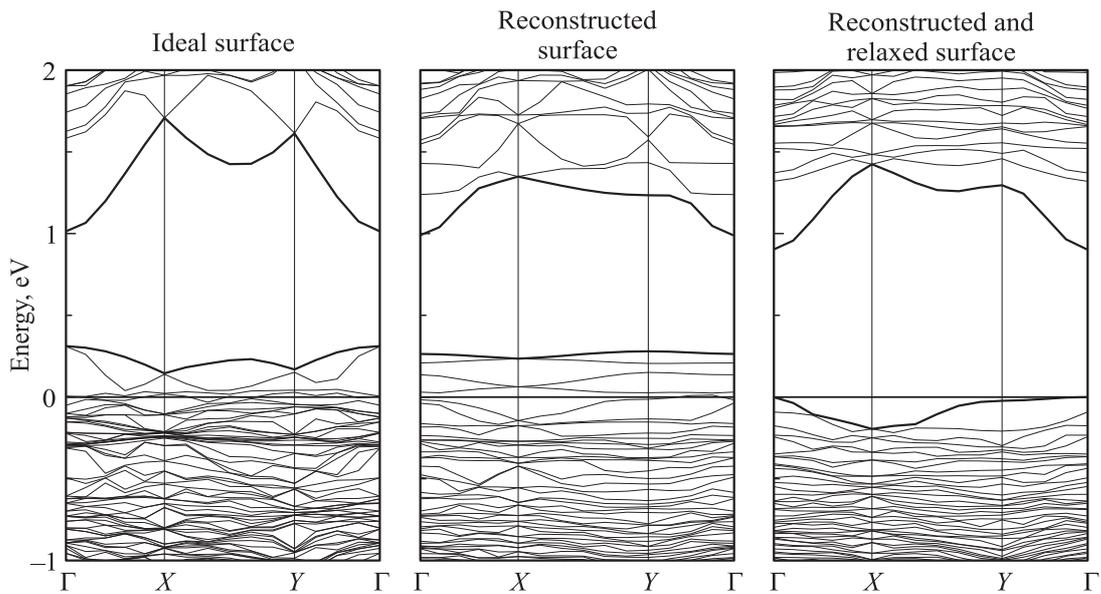


Рис. 6. Зонная структура идеальной и реконструированной поверхностей $\text{CdTe}(111)B-(2\sqrt{3} \times 4)$ орт без учета и с учетом релаксации.

В идеальном слэбе с учетом d -электронов Cd и 24 электронов 16 фиктивных атомов водорода содержится 1752 валентных электрона, что соответствует 876 валентным зонам. Нижайшая валентная полоса в интервале от -11.60 до -9.80 эВ заполнена s -электронами Te — 96 валентных зон. Следующая полоса от -8.60 до -7.0 эВ заполнена d -электронами Cd — 480 валентных зон. Далее от -4.60 до -3.40 эВ следует s -полоса Cd, состоящая из 96 валентных зон. Наконец, верхняя валентная зона (от -4.70 до -0.01 эВ) состоит из 192 валентных зон, образованных p -электронами Te. Отметим, что 12 валентных зон, происходящих от 24 электронов фиктивных атомов водорода, разбросаны по всей ширине валентной зоны в виде очень узких полос.

Из рис. 6 видно, что в идеальной пленке две валентные зоны поднялись в точке Γ на 0.31 эВ над уровнем Ферми, пересекая третью валентную зону. Поэтому часть занятых состояний попадает в запрещенную зону. Для релаксированной поверхности структура зон очень похожа на предыдущий случай, поэтому график законов дисперсии $E(\mathbf{k})$ не приводится. Реконструкция поверхности, когда в верхнем поверхностном слое находится всего 4 атома Te вместо 16, а в подповерхностном слое — 8 атомов Cd вместо 16, существенно повлияла на зонную структуру пленки $\text{CdTe}(111)B-(2\sqrt{3} \times 4)$. В этом случае 4 валентные зоны поднялись в точке Γ на 0.26 эВ над уровнем Ферми, который теперь пересекает пятую валентную зону.

В случае реальной поверхности, т.е. реконструированной и релаксированной, имеем типичный полупроводник с шириной прямой запрещенной зоны 0.9 эВ, что заметно больше рассчитанной $E_g = 0.62$ эВ в кристалле. В недавней работе [15] измеренная оптическими методами $E_g = 1.47-1.48$ эВ.

5. Плотность состояний

На рис. 7, 8 представлены результаты расчетов плотности электронных состояний (DOS) четырех вышеупомянутых вариантов слэбов $\text{CdTe}(111)B-(2\sqrt{3} \times 4)$. Расчеты проводились на сетке точек $\mathbf{k} 3 \times 3 \times 1$. Предварительные тестовые расчеты в одной точке Γ показали, что величины DOS при прочих равных условиях заметно отличаются от результатов на сетке точек $\mathbf{k} 3 \times 3 \times 1$. 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 представлена кривая полной DOS слэба, на остальных четырех графиках приведены DOS 4 верхних слоев — Cd(9), Te(10), Cd(11) и Te(12), которые подверглись релаксации. Такое расположение позволяет наглядно проследить постепенное изменение DOS по мере приближения к верхнему поверхностному слою. Отметим, что плотность состояний двух центральных молекулярных слоев Te(5) + Cd(6) и Te(7) + Cd(8), отделенных четырьмя атомными слоями от обеих поверхностей пленки, приближается к объемной, и ее можно рассматривать как проекцию объемной DOS на (111) плоскость. Кратко обсудим плотности состояний, представленные на этих рисунках.

На рис. 7 представлены полная и послойная DOS идеального слэба с объемными положениями атомов и релаксированного слэба. В первом случае вблизи дна валентной зоны между -12 и -10 эВ расположены два пика высотой 4.9 и 1.7 arb. units, происходящие от s -электронов Te. Далее в окрестности -8 эВ расположен самый большой пик с максимумом 18 arb. units,

происходящий от d -электронов Cd. Далее в интервале от -4.7 до 0.47 эВ вблизи вершины валентной зоны расположена поверхностная структура с 12 пиками, наибольший из которых равен 1.9 arb. units. Она происходит от p -электронов Te. Эти поверхностные состояния относятся к так называемым обратным состояниям (back-bonding states), соответствующим химической связи между атомами подповерхностных слоев Cd и Te.

В окрестности уровня Ферми, заходя на 0.47 эВ в запрещенную зону, выделяется пик, соответствующий оборванной связи Te — 1.5 arb. units. Ширина запрещенной зоны равна 1.26 эВ. Сравнительно большие пики, соответствующие s -электронам фиктивного водорода, встречаются по всей ширине валентной зоны: при -8.7 эВ — 2.6 arb. units, при -5.2 эВ — 3.5 arb. units, при -3.3 эВ — 1.4 arb. units. Величина пиков в слоях Cd(9) и Cd(11) постепенно растет с приближением к поверхностному слою.

В слое Te(12) пики поверхностной структуры резко возрастают и появляется ранее упомянутый мощный поверхностный уровень оборванной связи Te, равный 1 arb. units.

В релаксированном слэбе (рис. 7) расположение пиков на кривых плотности состояний подобно идеальному слэбу, при этом релаксация на доли arb. units меняет величину и положение пиков на шкале энергий. Пик оборванной связи Te в окрестности вершины валентной

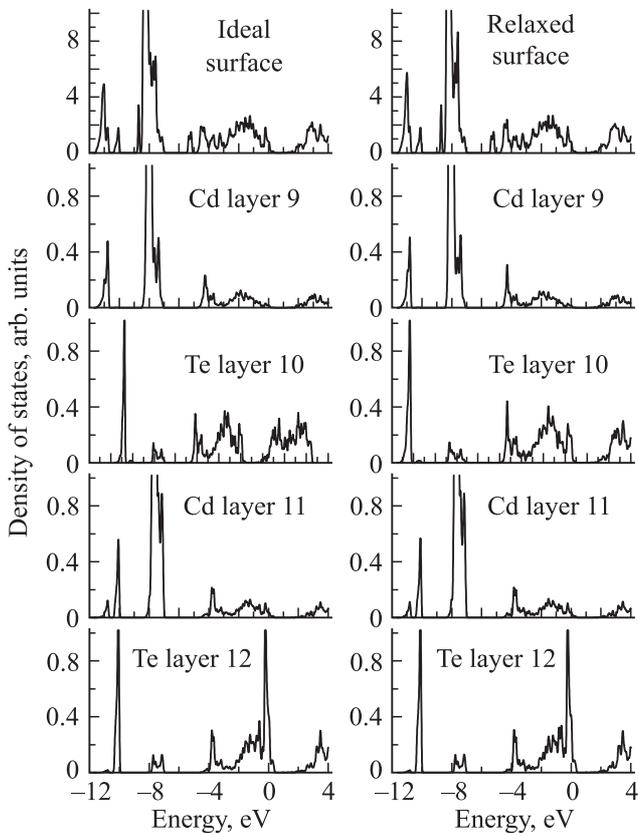


Рис. 7. Полная и послойная DOS идеальной и релаксированной поверхностей CdTe (111)B-($2\sqrt{3} \times 4$) орт.

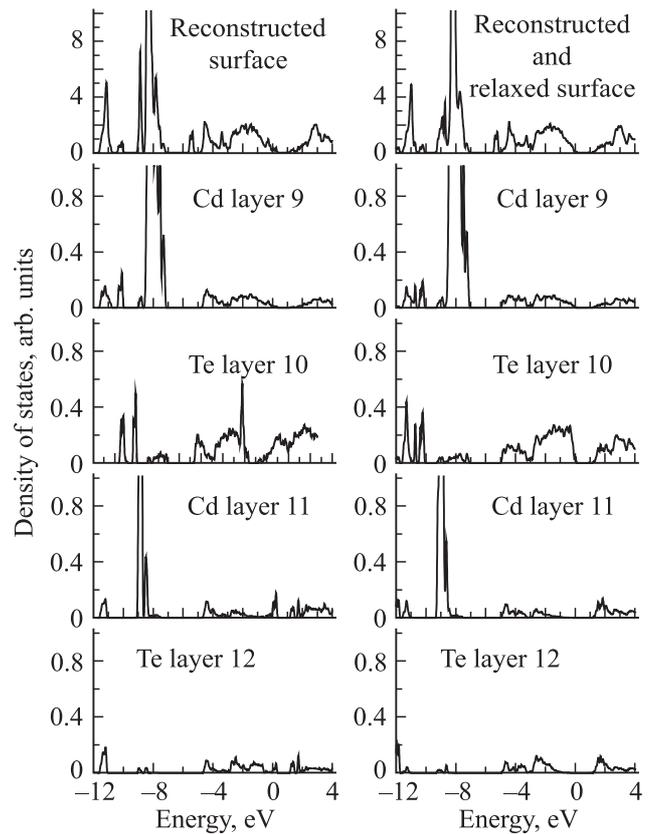


Рис. 8. Полная и послойная DOS реконструированной поверхности CdTe (111)B-($2\sqrt{3} \times 4$) орт. без учета и с учетом релаксации.

зоны практически не изменился по величине, сдвинувшись влево на 0.043 эВ.

На рис. 8 представлены плотности состояний реконструированного и релаксированного после реконструкции слэбов. В поверхностном и подповерхностном слоях 11 и 12 обоих слэбов под влиянием реконструкции пики кривых плотности состояний резко уменьшаются, не превышая 0.2 arb. units. В релаксированном слэбе в слое Te(10) выделился типичной back-bonding пик 0.53 arb. units., соответствующий химической связи между атомными слоями 11 и 12. В слое Te(12) пик оборванной связи по сравнению с идеальной пленкой уменьшился на порядок.

6. Заключение

Используя данные сканирующей туннельной микроскопии [5,6], впервые проведено теоретическое исследование и *ab initio* расчеты электронной структуры 4 вариантов полярной поверхности CdTe (111)B-($2\sqrt{3} \times 4$) орт., заканчивающейся Te: идеальной, релаксированной, реконструированной и реконструированной/релаксированной. В приближении слоистой сверхрешетки поверхность моделировалась системой тонких пленок (слэбов) толщиной 12 атомных слоев, периоди-

чески повторяющихся в направлении, перпендикулярном поверхности, и разделенных вакуумными промежутками $\sim 16 \text{ \AA}$.

Для замыкания оборванных связей Cd на противоположной стороне пленки добавляются 16 фиктивных атомов водорода с зарядом 1.5 электрона каждый [14].

Ab initio расчеты проводились с использованием программы Quantum Espresso, основанной на DFT-LDA. В каждом из вариантов определены оптимальные межатомные силы и равновесные координаты атомов Cd и Te верхних „отпущенных“ четырех слоев. Положения атомов считаются полностью релаксированными, если силы, действующие на атомы, не превышают 0.02 \AA .

Показано, что реконструкция расщепляет 4 верхних „отпущенных“ слоя на 22 слоя, по 2 атома в каждом слое. При этом каждый из исходных слоев Cd(9) и Te(10) расщепляется на 8 слоев, слой Cd(11) — на 4 слоя, а Te(12) — на 2 слоя. Расстояние между расщепленными слоями варьируется от 0.006 до 0.507 \AA , возрастая к поверхностному слою. Таким образом, достаточно сложная реконструкция с последующей релаксацией привели к сверхтонкому расщеплению атомных слоев.

Расчитаны зонные структуры 4 вариантов слэба и проанализировано влияние релаксаций и реконструкции на особенности поведения зон проводимости и валентной и положение уровня Ферми. В случае реальной (релаксация/реконструкция) поверхности получился типичный полупроводник с шириной прямой запрещенной зоны 0.9 эВ , что заметно больше рассчитанной $E_g = 0.62 \text{ эВ}$ в кристалле.

Расчитаны полные и послойные (для 4 верхних слоев Cd(9), Te(10), Cd(11) и Te(12)) плотности электронных состояний. Наглядно продемонстрировано постепенное изменение величины и расположения поверхностных структур на шкале энергий при переходе от слоя к слою и от одного вида поверхности к другому.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что чем сложнее реконструкция, тем сильнее ее влияние на атомную и электронную структуры поверхностной пленки.

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

Список литературы

- [1] Э. Зенгуил. *Физика поверхности* (М., Мир, 1990) гл. 4, с. 69 [Пер. с англ.: A. Zangwill. *Physics at surfaces* (Cambridge, University Press, 1988)].
- [2] К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. *Введение в физику поверхности* (М., Наука, 2006) гл. 3–6, с. 67 [Пер. с англ.: K. Oura, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, A.V. Zotov, M. Katayama. *Surface science* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2003)].
- [3] G.P. Srivastava. *Theoretical modeling of semiconductor surfaces* (Singapore–New Jersey–London–Hong Kong, World Scientific, 1999), Chap. 8, p. 201.
- [4] R. Duszak, S. Tatarenko, J. Cibert, K. Saminadayar, C. Deshayes. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **9** (6), 3025 (1991).
- [5] C.K. Egan. *Morphology, structure, electronic properties of CdTe surfaces studied by scanning tunneling microscopy*. Durham theses (Durham University, 2011).
- [6] C.K. Egan, Q.Z. Jiang, A.W. Brinkman. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **29** (1), 011021 (2011).
- [7] J. Li, J. Gayles, N. Kioussis, Z. Zhang, C. Grein, F. Aqariden. *J. Electron. Mater.*, **41** (10), 2745 (2012).
- [8] С.М. Зубкова, Л.Н. Русина. Докл. НАНУ, № 1, 72 (2014).
- [9] В.Л. Бекенев, С.М. Зубкова. ФТТ, **57**, 1830 (2015).
- [10] L. Zhu, K.L. Yao, Z.L. Liu, Y.B. Li. *J. Phys.: Condens Matter*, **21** (9), 095001 (2009).
- [11] A. Ohtake, J. Nakamura, T. Komura, T. Hanada, T. Yao, H. Kuramochi, M. Ozeki. *Phys. Rev. B*, **64** (4), 045318 (2001).
- [12] О.Е. Терещенко, К.В. Торопецкий, С.В. Еремеев, С.Е. Кулькова. Письма ЖЭТФ, **89** (4), 209 (2009).
- [13] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G.L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. DalCorso, 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.: Condens Matter*, **21** (39), 395502 (2009).
- [14] K. Shiraiishi. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59** (10), 3455 (1990).
- [15] Л.А. Косяченко, В.М. Склярчук, О.В. Склярчук, О.Л. Маслянчук. ФТП, **45** (10), 1323 (2011).

Редактор Г.А. Оганесян

Atomic and electronic structure of CdTe (111)B – $(2\sqrt{3} \times 4)$ rect. surface

V.L. Bekenev, S.M. Zubkova

Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy Sciences of Ukraine, 03680 Kiev, Ukraine

Abstract For the first time *ab initio* calculations of the atomic and electronic structure of four variants of the polar surface Te-terminated CdTe (111)B – $(2\sqrt{3} \times 4)$ rect.: ideal, relaxed, reconstructed and reconstructed with the subsequent relaxation have been performed. In the approximation of a layered superlattice film surface is modeled thickness of 12 atomic layers and the vacuum gap $\sim 16 \text{ \AA}$. To close the Cd dangling bonds on the opposite side of the film was added 24 fictitious hydrogen atom with a charge of 1.5 electron each. *Ab initio* calculations have been performed using the program Quantum Espresso based on the density functional theory. It is shown that relaxation leads to the splitting of the upper four layers. Band structures as well as full and layered electronic densities of states have been calculated and analyzed for 4 surface variants.