

# Локализованные состояния вблизи запрещенной зоны GaAs, обусловленные тетраэдрическими мышьяковыми кластерами

© С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев

Томский государственный университет,  
634050 Томск, Россия

(Получена 13 ноября 1997 г. Принята к печати 29 января 1998 г.)

Методика расширенной элементарной ячейки  $4 \times 4 \times 4$ , разработанная ранее для расчета электронного энергетического спектра арсенида галлия с дефектами, использована для изучения спектра арсенида галлия с простейшими мышьяковыми кластерами тетраэдрической симметрии, содержащими 17 и 35 атомов мышьяка. Вычислены волновые функции и энергии локализованных состояний в окрестности запрещенной зоны; получены карты электронной плотности. Проводится сравнительный анализ энергий и электронной плотности этих состояний для различных кластеров. Показано, что локализованные состояния в окрестности запрещенной зоны можно интерпретировать как результат расщепления за счет взаимодействия с окружением совокупности уровней  $A_1$ , образованных в запрещенной зоне невзаимодействующими антиструктурными дефектами  $As_{Ga}$ , входящими в кластер. Обсуждается заполнение рассматриваемых состояний электронами.

## Введение

Кластерные образования долгое время использовались главным образом для модельного описания свойств кристаллов. В последнее время, особенно после того как были достигнуты успехи в технологии получения кластеров из различных материалов в свободном состоянии, они все в большей степени выступают как самостоятельные объекты [1–9]. Такие кластеры могут быть использованы в качестве элементов при конструировании новых материалов. Наряду со свободными представляют интерес различные кластеры в среде, в частности кластеры, состоящие из собственных дефектов в кристалле. Здесь мы будем рассматривать кластеры из атомов мышьяка в арсениде галлия.

Свойства арсенида галлия, содержащего избыточный мышьяк, определяются способами включения мышьяка в решетку. Поскольку такие способы многообразны и не достаточно изучены, представляется интересным, для начала, рассмотреть наиболее простые кластеры.

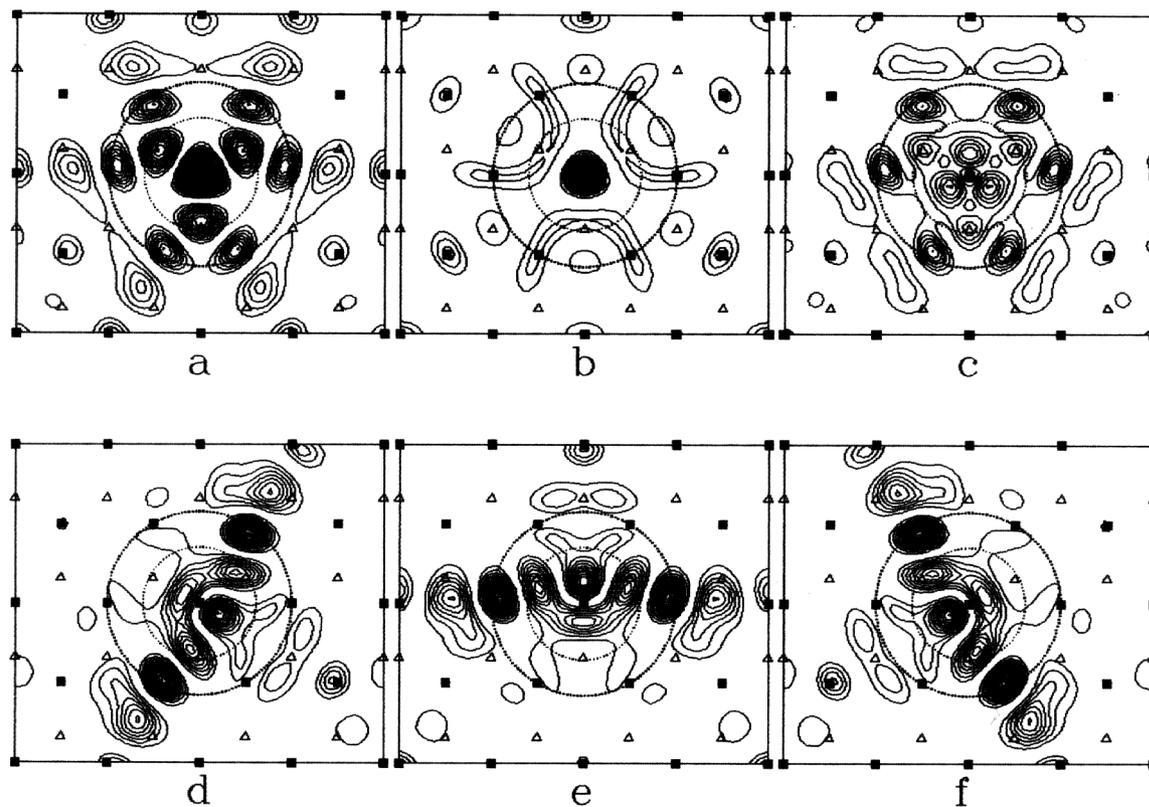
Простейшим таким кластером является кластер из пяти атомов мышьяка, состоящий из антиструктурного дефекта  $As_{Ga}$ , в центре и четырех атомов мышьяка первого слоя. В основном энергетическом состоянии этот кластер устойчив и имеет тетраэдрическую симметрию  $T_d$  [10,11]. Далее, если и весь второй слой будет состоять из антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$ , то все это вместе с атомами третьего слоя будет образовывать кластер из 29 атомов мышьяка с симметрией  $T_d$ . Электронный спектр такого кластера был изучен нами в [12].

В настоящей работе рассматриваются кластеры из 17 и 35 атомов мышьяка, центрированные на одном из атомов As арсенида галлия и имеющие симметрию  $T_d$ . Первый из них состоит из центрального атома, четырех антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  первого слоя и двенадцати атомов второго слоя. Второй кластер, кроме этих атомов, включает еще 12 дефектов  $As_{Ga}$  третьего слоя и 6 атомов мышьяка четвертого слоя. Хотя идеальная

тетраэдрическая конфигурация не является характерной для мышьяка, однако матрица GaAs способствует сохранению кубической симметрии кластера, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

Расчет электронного спектра проводился согласно методике, изложенной в [13], с помощью метода псевдопотенциала с использованием модели расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) [14,15]. Размер элементарной ячейки был выбран равным  $4 \times 4 \times 4$ . В качестве базиса использовались симметричные блоховские функции арсенида галлия. Потенциал дефекта строился в виде разности ионных псевдопотенциалов замещаемых атомов, экранированных с помощью функции Томаса–Ферми с поправками на обмен [12]. При этом для экранировки ионов мышьяка, находящихся внутри кластера, плотность экранирующего электронного газа принималась равной  $10e/\Omega_0$ , где  $\Omega_0$  — объем элементарной ячейки идеального арсенида галлия,  $e$  — заряд электрона. Внешние (граничные) атомы кластера экранировались, как и атомы матрицы GaAs, электронным газом с плотностью равной  $8e/\Omega_0$ . Поправки на спин-орбитальное взаимодействие в расчетах не учитывались. В отличие от [12] в разложении функций дефектного кристалла использовалось не 50, а 30 нижних зон идеального GaAs. Это соответствует учету вклада состояний блоховских электронов до энергий 45–50 эВ (для различных представлений) по сравнению с  $\sim 60$  эВ из работы [12]. Как показывают численные оценки, проведенные для кластера из 29 атомов, качественная структура электронного спектра при учете только 30 зон совпадает с той, которая получена в [12], а изменения в положении отдельных уровней не превышают 0.1–0.2 эВ.

Результаты расчета волновых функций представлены (рис. 1–3) картами плотности электронного заряда в плоскости (111), проходящей через центр кластера. На рисунках карты зарядовой плотности в этой плоскости даны в пределах прямоугольной расширенной элементарной ячейки. Зарядовая плотность электронов дана



**Рис. 1.** Зарядовая плотность в локальных состояниях, расположенных в окрестности запрещенной зоны для кластера из 17 атомов мышьяка. Приведены карты плотности в плоскости (111), проходящей через центр кластера, в пределах расширенной элементарной ячейки. Темные квадраты — положение атомов в этой плоскости, светлые треугольники — проекция положений атомов в ближайшей параллельной плоскости. Минимальный контур соответствует плотности заряда равной 3 в единицах  $e/\Omega$ , шаг между контурами в этих единицах также равен 3. Симметрия состояний и их энергия относительно вершины валентной зоны следующие: *a* — ( $A_1$ ,  $E = 0.58$  эВ), *b* — ( $A_1$ ,  $E = 1.56$  эВ), *c* — ( $T_2$  усредненное,  $E = 1.20$  эВ), *d* — ( $T_{2x}$ ,  $E = 1.20$  эВ), *e* — ( $T_{2y}$ ,  $E = 1.20$  эВ), *f* — ( $T_{2z}$ ,  $E = 1.20$  эВ).

в единицах  $e/\Omega$ ,  $\Omega$  — объем РЭЯ. В этих единицах минимальный контур и шаг между контурными линиями равняется трем. Положения атомов в плоскости, проходящей через центр кластера, помечены квадратиками, а позиции атомов ближайшей параллельной плоскости обозначены треугольниками. Окружности, изображенные на картах плотности, представляют собой сечения рассматриваемой плоскостью координационных сфер, построенных вокруг центрального атома мышьяка.

### Кластер из 17 атомов мышьяка

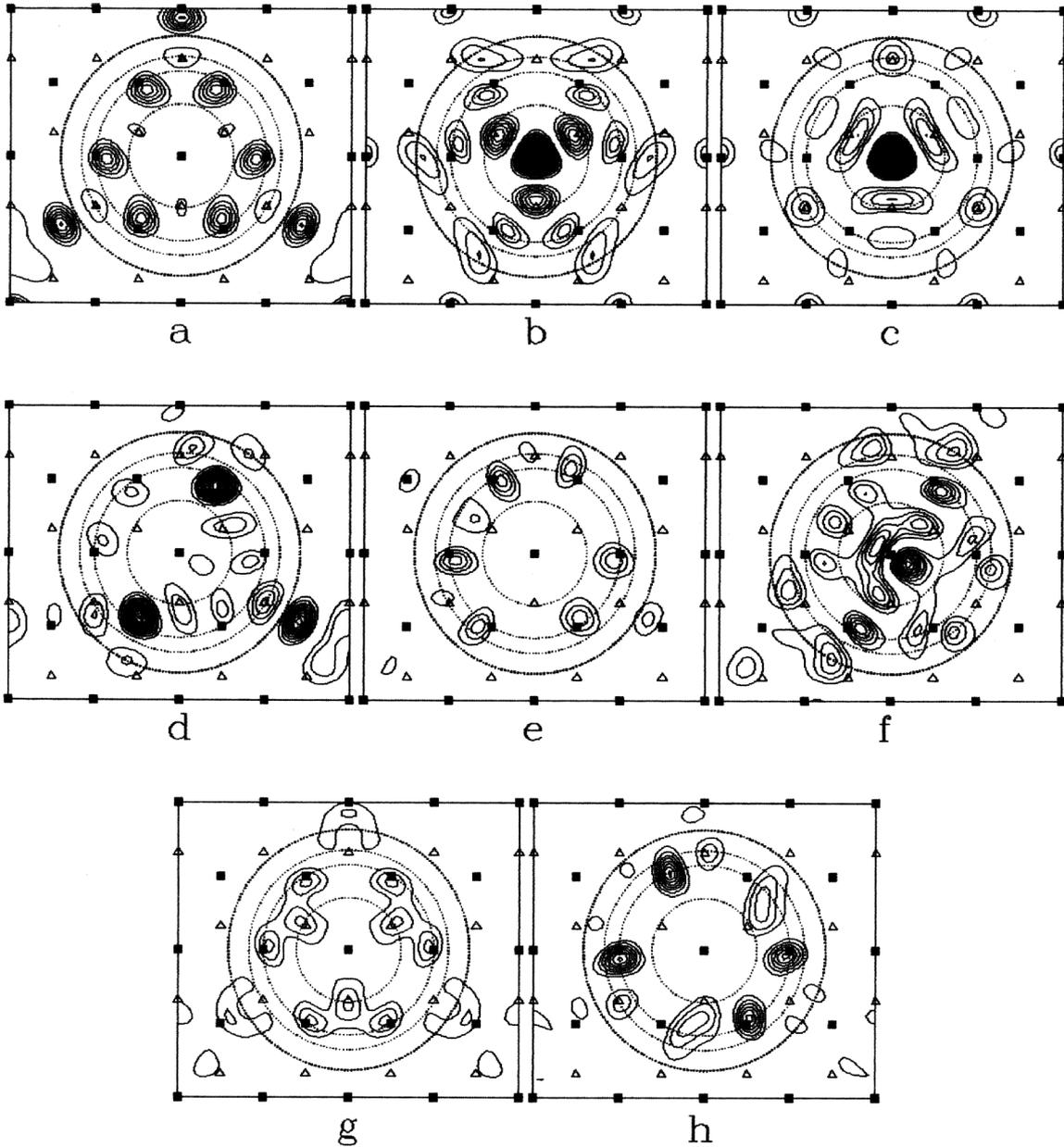
Расчет показал, что для кластера из 17 атомов мышьяка в окрестности запрещенной зоны идеального кристалла возникают три локализованных состояния. Два состояния обладают симметрией  $A_1$  и имеют энергии  $E = 0.58$  и  $1.56$  эВ; третье состояние трехкратно вырождено, имеет симметрию  $T_2$  и и энергию  $E = 1.20$  эВ. Здесь и в дальнейшем будем отсчитывать энергию от вершины валентной зоны. Дно зоны проводимости отвечает энергии  $E_c = 1.53$  эВ. Видно, что в запрещенную

зону попадает только нижний из уровней  $A_1$  и уровень  $T_2$ . Второй уровень  $A_1$  попадает в разрешенную зону и является "резонансом". Сравнение числа состояний, лежащих ниже уровня  $E_c$ , с полным числом валентных электронов показывает, что состояния в запрещенной зоне полностью заполнены, а состояние  $A_1$  в зоне проводимости свободно.

На рис. 1 приведены карты зарядовой плотности электронов в этих состояниях. Из этих карт следует, что электронная плотность в основном локализована в геометрических пределах кластера, хотя имеются и заметные "хвосты" за границей.

Карта *a* соответствует состоянию  $A_1$  с энергией  $E = 0.58$  эВ. Из сравнения этого графика с картой электронной плотности антиструктурного дефекта  $As_{Ga}$  (см. [12] рис. 3) видно, что рельеф зарядовой плотности в пределах кластера в основном определяется наложением зарядовых плотностей четырех одиночных дефектов  $As_{Ga}$ , центрированных на атомах Ga первого слоя.

Карта *b* соответствует состоянию  $A_1$  с энергией  $E = 1.56$  эВ, лежащей в зоне проводимости. Наблюдается резкий максимум в центре кластера; основной заряд



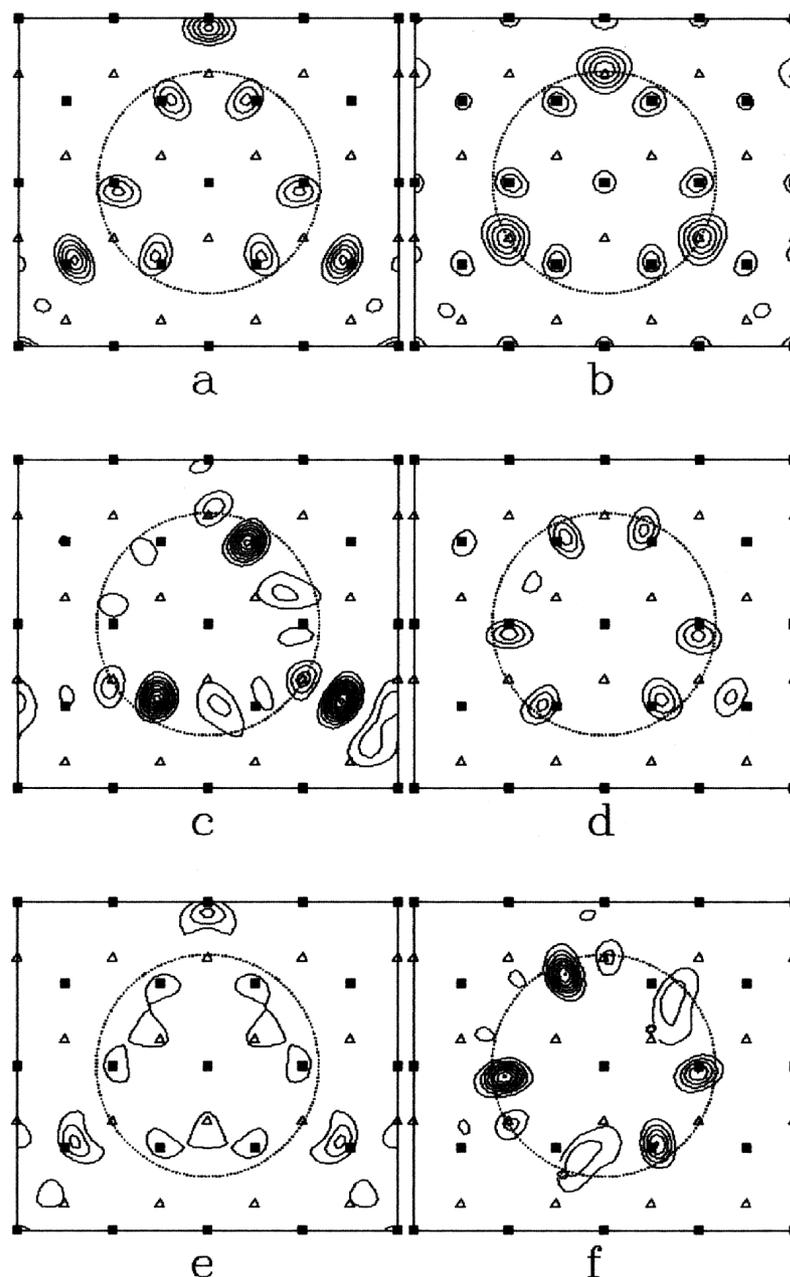
**Рис. 2.** Зарядовая плотность в локальных состояниях, расположенных в окрестности запрещенной зоны для кластера из 35 атомов мышьяка. Приведены карты плотности в плоскости (111), проходящей через центр кластера, в пределах расширенной элементарной ячейки. Темные квадраты — положения атомов в этой плоскости, светлые треугольники — проекция положений атомов в ближайшей параллельной плоскости. Минимальный контур соответствует плотности заряда равной 3 в единицах  $e/\Omega$ , шаг между контурами в этих единицах также равен 3. Симметрия состояний и их энергия относительно вершины валентной зоны следующие: *a* — ( $A_1$ ,  $E = -0.15$  эВ), *b* — ( $A_1$ ,  $E = 0.74$ ), *c* — ( $A_1$ ,  $E = 1.40$  эВ), *d* — ( $T_2$ ,  $E = 0.45$  эВ), *e* — ( $T_2$ ,  $E = 0.95$  эВ), *f* — ( $T_2$ ,  $E = 1.50$  эВ), *g* — ( $E$ ,  $E = 1.33$  эВ), *h* — ( $T_1$ ,  $E = 1.70$  эВ).

электронного газа сосредоточен в окрестности первых и вторых соседей.

Карты *c*, *d*, *e*, *f* изображают зарядовые плотности, относящиеся к трехкратно вырожденному уровню  $T_2$  с энергией  $E = 1.20$  эВ. На карте *c* показана средняя по компонентам  $x$ ,  $y$ ,  $z$  представления  $T_2$  плотность заряда. На картах *d*, *e*, *f* приведены парциальные плотности по этим компонентам соответственно. Карты зарядовой

плотности для компонент переводятся друг в друга при повороте на  $\pm 120^\circ$ .

Электронная зарядовая плотность, относящаяся к уровню  $T_2$  в основном определяется, как и в случае *a*, комбинацией волновых функций антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$ . Действительно, гипотетический четырехкратно вырожденный уровень  $E_{AD} = 1.10$  эВ, образованный четырьмя локализованными состояниями  $A_1$  неавто-



**Рис. 3.** Зарядовая плотность в локальных состояниях, расположенных в окрестности запрещенной зоны для кластеров из 31 атомов мышьяка. Приведены карты плотности в плоскости (111), проходящей через центр кластера, в пределах расширенной элементарной ячейки. Темные квадраты — положения атомов в этой плоскости, светлые треугольники — проекция положений атомов в ближайшей параллельной плоскости. Минимальный контур соответствует плотности заряда равной 3 в единицах  $e/\Omega$ , шаг между контурами в этих единицах также равен 3. Симметрия состояний и их энергия относительно вершины валентной зоны следующие: *a* — ( $A_1$ ,  $E = 0.10$  эВ), *b* — ( $A_1$ ,  $E = 1.46$  эВ), *c* — ( $T_2$ ,  $E = 0.79$  эВ), *d* — ( $T_2$ ,  $E = 1.94$  эВ), *e* — ( $E$ ,  $E = 1.57$  эВ), *f* — ( $T_1$ ,  $E = 1.84$  эВ).

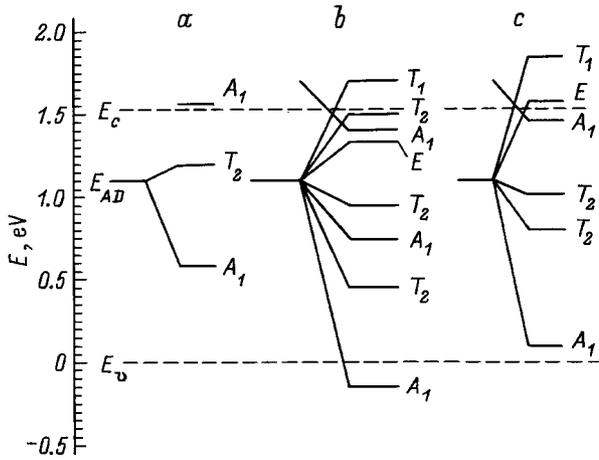
действующих антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  первого слоя, под действием взаимодействия со всем окружением расщепляется так:

$$4AD = A_1 + T_2,$$

поскольку кластер имеет симметрию  $T_d$ . Здесь  $A_1$  соответствует энергии  $E = 0.58$  эВ, а  $T_2$  — состоянию

с энергией  $E = 1.20$  эВ. Происхождение уровня с энергией  $E = 1.56$  эВ возможно связано с резонансными уровнями одиночного антиструктурного дефекта.

Положение рассматриваемых уровней относительно краев запрещенной зоны показано на рис. 4, *a*. Отметим, что 17-атомный кластер в арсениде галлия может выступать как многозарядный донор, поскольку в основном



**Рис. 4.** Схема локализованных состояний вблизи запрещенной зоны: *a* — 17 атомный кластер, *b* — 35 атомный кластер, *c* — кластер из 31 атома мышьяка, образованный заменой атомов Ga третьего слоя на As. Показано происхождение этих состояний из изолированных антиструктурных дефектов.

состоянии уровни  $T_2$  и  $A_1$ , лежащие в запрещенной зоне, полностью заняты, а уровень  $A_1$ , расположенный выше дна зоны проводимости, свободен.

### Кластер из 35 атомов мышьяка

Для этого кластера в окрестности запрещенной зоны арсенида галлия возникают следующие состояния: три уровня типа  $A_1$  с энергиями  $E = -0.15, 0.74, 1.40$  эВ; три трехкратно вырожденных уровня типа  $T_2$  с энергиями  $E = 0.45, 0.95, 1.50$  эВ; один двукратно вырожденный уровень типа  $E$  с энергией  $E = 1.33$  эВ; один трехкратный уровень типа  $T_1$  с энергией  $E = 1.70$  эВ. Первый из уровней  $A_1$  с энергией  $E = -0.15$  эВ лежит ниже края валентной зоны, а трехкратный уровень  $T_1$  располагается в зоне проводимости.

Как в предыдущем разделе и работе [12], сопоставим энергетические уровни, расположенные вблизи запрещенной зоны, уровням, полученным расщеплением 16-кратного уровня, образованного антиструктурными дефектами  $As_{Ga}$  первого и третьего слоя,

$$16AD = 2A_1 + E + T_1 + 3T_2.$$

Положение этих уровней показано на рис. 4, *b*. Видно, что один из уровней симметрии  $A_1$  ( $E = 1.40$  эВ) не входит в эту связку и имеет другое происхождение.

Для анализа природы состояний будем рассматривать карты электронной плотности для 35-атомного кластера (рис. 2). Карты *a, b, c* соответствуют состояниям симметрии  $A_1$ , *d, e, f* — симметрии  $T_2$  с энергиями, взятыми в порядке возрастания. Карты *g* и *h* соответствуют представлениям  $E$  и  $T_1$ . Для трехмерных представлений приводятся карты плотности только для первой компоненты. Остальные могут быть получены

поворотом на  $120^\circ$ . Двухмерные представления  $E$  дает в плоскости (111) одинаковые карты плотности для обеих компонент.

Для сравнения был проведен расчет кластера из 31 атома мышьяка, образованного путем замены атомов Ga на As только в третьем слое. Полученные уровни для окрестности запрещенной зоны приведены на рис. 4, *c*, а соответствующие им карты электронной плотности — на рис. 3. По сравнению со схемой *b* эти уровни сдвинуты несколько вверх, отсутствуют состояния  $A_1$  между двумя нижними уровнями  $T_2$  и состояние  $T_2$  вблизи дна зоны проводимости. В остальном порядок следования уровней сохранился. Расщепление уровня невзаимодействующих антиструктурных дефектов третьего слоя дается соотношением

$$12AD = A_1 + E + T_1 + 2T_2.$$

Отсюда следует, что второй уровень  $A_1$  с энергией  $E = 1.46$  эВ не входит в это разложение и имеет другую природу.

Рассматривая карты электронной плотности для кластеров из 17 и 35 атомов (рис. 1, *a, d* и рис. 2, *b, f*), видим, что отсутствующие на схеме *c* состояния 35-атомного кластера порождены дефектами первого слоя и несколько смещены за счет взаимодействия с дефектами третьего слоя. Остальные состояния кластера из 35 атомов мышьяка порождаются антиструктурными дефектами третьего слоя. Это хорошо видно из сравнения карт *a, d, e, g, h* на рис. 2 с картами *a, c, d, e, h* на рис. 3. В состоянии  $A_1$  с энергией  $E = 140$  эВ дают вклад верхние уровни типа  $A_1$  первого и второго слоя, происходящие из зоны проводимости (см. рис. 1, *b, 3, a* и 2, *c*).

В основном состоянии все уровни, лежащие в запрещенной зоне, заняты, а уровень  $T_1$ , расположенный в зоне проводимости, заполнен на  $2/3$ . За счет перехода электронов с этого уровня в зону проводимости происходит ионизация этого уровня и "металлизация" арсенида галлия.

Работа выполнена в рамках программы "Фуллерены и атомные кластеры" и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

### Список литературы

- [1] G. Benedek, T.P. Martin, C. Pacchioni. *Elemental and Molecular Clusters* (Heidelberg, Springer, 1988).
- [2] P. Jena, S.N. Khana, B.K. Rao. *Physics and Chemistry of Finite Systems: Clusters to Crystals* (Dordrecht, Kluwer, 1992).
- [3] H. Haberland. *Clusters of Atoms and Molecules* (Berlin, Springer, 1994).
- [4] G. Onida, L. Rening, R.W. Godby, R. Del Sole, W. Andreoni. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 818 (1995).
- [5] N. Binggeli, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 493 (1995).
- [6] A.K. Ray, B.K. Rao. *J. Phys.: Cond. Matter.*, **9**, 2859 (1997).
- [7] Л.И. Куркина, О.В. Фарберович. *ФТТ*, **38**, 1416 (1996).
- [8] J.C. Grossman, L. Mitas. *Phys. Rev. B*, **52**, 16 735 (1995).

- [9] S.N. Khana, P. Jena. Phys. Rev. B, **51**, 13 705 (1995).
- [10] D.J. Chadi, K.J. Chang. Phys. Rev. Lett., **60**, 2187 (1988).
- [11] J. Dabrowsky, M. Scheffler. Phys. Rev. B, **40**, 1039 (1989).
- [12] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. ФТП, **30**, 2195 (1996).
- [13] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика, **39**, № 8, 13 (1996).
- [14] Р.А. Эварестов. *Квантово-химические методы в теории твердого тела* (Л., Изд-во ЛГУ, 1982).
- [15] R.A. Evarestov, V.P. Smirnov. J. Phys.: Cond. Matter., **9**, 3023 (1997).

Редактор В.В. Чалдышев

## **Licalized states near the GaAs band gap associated with tetrahedral arsenic clusters**

S.N. Grinyaev, V.A. Chaldyshev

Tomsk State University,  
634050 Tomsk, Russia