

Глубокие уровни кластеров из атомов галлия в GaAs

© С.Н. Гриняев[¶], В.А. Чалдышев

Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

(Получена 22 мая 2000 г. Принята к печати 25 мая 2000 г.)

Методами псевдопотенциала и расширенной элементарной ячейки ($8 \times 8 \times 8$) изучены локализованные электронные состояния, создаваемые тетраэдрическими кластерами из атомов галлия в запрещенной зоне GaAs. Показано, что с ростом размеров кластеров уровень Ферми (E_F) быстро достигает своего предельного значения, близкого к величине барьера Шоттки для плоской границы металл–полупроводник. Щель между полностью заполненными и пустыми уровнями размерного квантования для наибольшего кластера, содержащего 159 атомов галлия, составляет 0.06 эВ. Положение по энергии и "хвосты" металл-индуцированных состояний в области E_F определяются наиболее внешними слоями из антиструктурных дефектов GaAs.

1. Введение

Кластерные образования из различных дефектов приводят к модификациям свойств полупроводниковых материалов, которые зачастую открывают новые возможности для их применений в электронике. Создание технологий, позволяющих управлять процессом роста кластеров, стимулировало в последние годы всплеск интереса к таким материалам. Ярким примером является арсенид галлия с кластерами из собственных дефектов, вызывающих в нем ряд уникальных свойств [1]. В значительной степени свойства дефектного кристалла определяются особенностями его электронного спектра и характером интерфейсных состояний на гетерогранице кластер–матрица. В реальных материалах содержатся различные многоатомные кластеры, симметрия которых зависит от их размеров и условий роста. Последовательное описание электронных состояний таких кристаллов на основе самосогласованных методов с учетом релаксации атомной структуры, подобно тому как это делается для малых кластеров [2], пока не представляется возможным. В то же время простые модели типа желе [3] и метода эффективной массы [4] для полупроводниковых материалов имеют ограниченную применимость, поскольку они справедливы лишь при достаточно однородной электронной плотности и больших размерах кластеров, при которых состояния объемной зонной структуры уже сформировались. Наиболее эффективными для описания спектров сложных полупроводниковых наноструктур остаются полуэмпирические подходы. Учет микроскопического потенциала в рамках методов сильной связи [5], молекулярных орбиталей [6], эмпирического псевдопотенциала [7] и k - p -метода [8] позволяют достаточно успешно интерпретировать эффекты размерного квантования в спектрах свободных полупроводниковых кластеров и квантовых точек. В [9] для исследования глубоких уровней, связанных с кластерами в полупроводниковой среде, нами был использован подход на основе методов расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) и модельного

псевдопотенциала. Явный учет точечной симметрии дефектного материала позволил рассматривать кластеры, содержащие сотни атомов. Этим методом были изучены локализованные состояния небольших тетраэдрических мышьяковых кластеров в GaAs, кубическая симметрия которых подтверждается структурными исследованиями эпитаксиальных пленок GaAs, выращенных при низкой температуре.

В настоящей работе исследуются глубокие уровни, порождаемые галлиевыми кластерами, получающимися заменой атомов мышьяка на атомы галлия в ближайших координационных сферах GaAs. Основным интерес представляло выяснение природы состояний, формирующих барьер Шоттки на гетерогранице кластер–полупроводник. По сравнению с [9] здесь использована значительно бóльшая РЭЯ ($8 \times 8 \times 8$), что дало возможность установить предельные характеристики электронного спектра в зависимости от размеров кластеров. Для выяснения влияния формы гетерограницы между металлическим включением и окружающей матрицей рассмотрены также электронные состояния сверхрешеток $(\text{GaAs})_n(\text{Ga})_n$, моделирующих плоскую границу металл–полупроводник.

2. Метод расчета

Расчет электронного энергетического спектра арсенида галлия с кластерными дефектами проводился методом локального модельного псевдопотенциала [9]. В РЭЯ ($8 \times 8 \times 8$) содержится 1024 атома, из которых лишь небольшая часть ($\sim 10\%$) заменялась атомами кластера, что позволило пренебречь перекрытием волновых функций из соседних ячеек и получить зону глубоких уровней с относительно небольшой дисперсией. При расчете спектра в разложении волновой функции дефектного кристалла учитывалось 15 нижних зон идеального GaAs, потенциалы атомов галлия во внутренних слоях экранировались на плотность электронов металла, другие детали метода описаны в [9]. Глубокие уровни кластера отождествлялись с состояниями сверхрешетки

[¶] E-mail: gsn@phys.tsu.ru

из периодических кластеров при равном нулю волновом векторе сверхрешетки. Были рассмотрены кластеры, содержащие до 11 координационных сфер и центрированные на анионном узле решетки GaAs. В таких кластерах последовательно находится 5, 29, 47, 87, 123 и 159 атомов, если делать замену всех внутренних атомов As, а граничный слой из атомов Ga с окружающей матрицей из GaAs относить к кластеру. Диаметр наибольшего кластера составляет $\sim 17 \text{ \AA}$. Релаксация и дисторсия решетки, вызванная дефектами, не учитывались. Перестройка атомной структуры изменяет положение отдельных уровней, но в меньшей степени влияет на интегральные характеристики спектра, такие как плотность состояний и высота барьера Шоттки [10]. Расчет спектра GaAs с одиночным антиструктурным дефектом Ga_{As} дал в запрещенной зоне один уровень t_2 с энергией 0.28 эВ (относительно потолка валентной зоны), которая с поправкой на спин-орбитальное расщепление согласуется с экспериментом [11] и нашим предыдущим расчетом [12], выполненным с РЭЯ ($4 \times 4 \times 4$). Зарядовая плотность состояний этого уровня менее локализована на сравнение с плотностью более глубокого состояния A_1 одиночного дефекта As_{Ga} [9], что приводит к большей гибридизации функций соседних дефектов Ga_{As} в кластерах.

3. Результаты расчета и обсуждение

Глубокие уровни GaAs с галлиевыми кластерами формируются из локализованных состояний t_2 и резонансных состояний одиночных антиструктурных дефектов Ga_{As}. Из разложения вырожденного состояния невзаимодействующих дефектов по неприводимым представлениям точечной группы симметрии кластера T_d следует, что большинство уровней кластеров имеет симметрию Γ_{15} и Γ_{25} . На рис. 1 приведена схема глубоких уровней GaAs с наибольшим кластером из 159 атомов, энергии отсчитаны относительно потолка валентной зоны идеального кристалла. Щель между нижним пустым (Γ_{25}) и верхним полностью заполненным (Γ_{15}) состояниями равна 0.06 эВ. Анализ волновых функций глубоких уровней показывает, что они в основном происходят из состояний валентной зоны, вклад от состояний зоны проводимости увеличивается только до $\sim 10\%$ для уровней, близких к дну зоны проводимости. Энергия, симметрия и степень заполнения верхнего заполненного состояния изменяются в зависимости от размеров кластеров. В кластерах из 87 и 123 атомов это состояние имеет симметрию Γ_{25} и полностью заполнено. На рис. 2 показано изменение уровня Ферми (E_F) от числа координационных сфер с дефектами (N) в кластере. Его положение определено как середина щели между последним заполнением и нижним пустым состояниями. Для малых кластеров ($N = 1, 2, 3$) энергия E_F изменяется немонотонно, с дальнейшим ростом N она быстро приближается к предельному значению ~ 0.55 эВ.

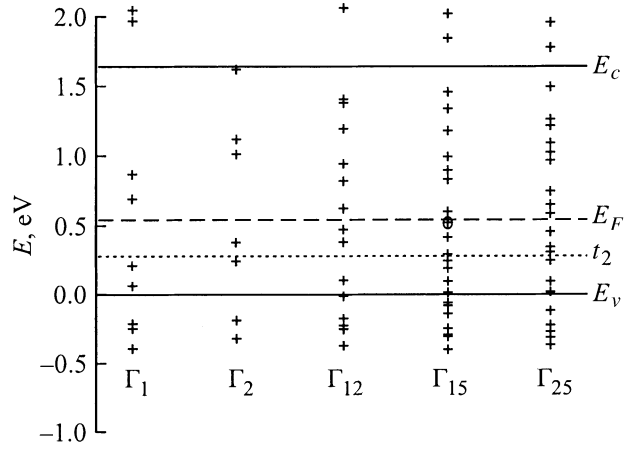


Рис. 1. Схема уровней GaAs с кластерами из 159 атомов галлия. Показано положение уровня t_2 одиночного антиструктурного дефекта Ga_{As}, уровня Ферми E_F дефектного материала и краев запрещенной зоны идеального кристалла GaAs E_c , E_v . Кругом обведен последний заполненный уровень.

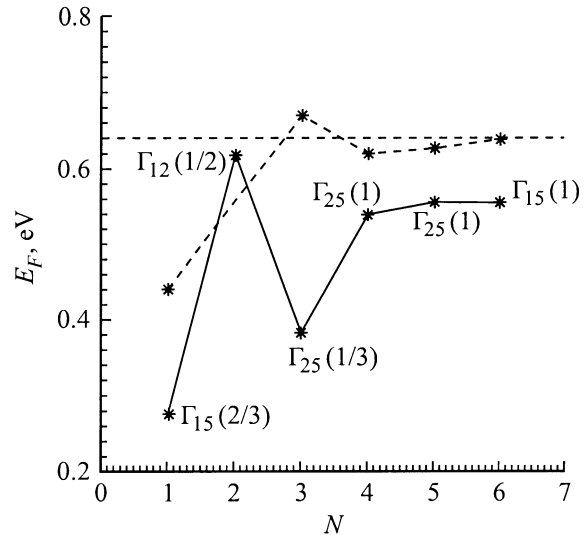


Рис. 2. Зависимость уровня Ферми E_F от числа слоев антиструктурных дефектов N в тетраэдрических кластерах из атомов галлия (сплошная линия) и сверхрешетке $(\text{GaAs})_n(\text{Ga})_n$ (пунктирная линия). Значениями $N = 1, \dots, 6$ соответствуют кластеры из 5, 29, 47, 87, 123 и 159 атомов и сверхрешетки с $n = N$ монослоями. Для кластерного материала указана симметрия последнего заполненного состояния и степень его заполнения (в скобках).

Для анализа природы глубоких уровней было рассчитано распределение плотности заряда для разных состояний. На рис. 3 приведена карта зарядовой плотности в плоскости (111) в пределах блока периодичности РЭЯ для одного из состояний вырожденного уровня Γ_{15} кластера из 159 атомов. Карты плотности для других состояний этого уровня получают поворотами на 120° и 240° . Максимумы суммарной плотности в основном

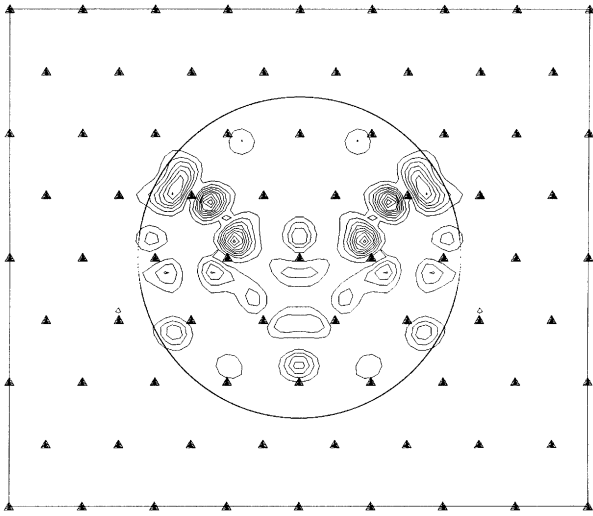


Рис. 3. Зарядовая плотность одного из состояний последнего заполненного уровня с симметрией Γ_{15} GaAs с кластерами из 159 атомов галлия в плоскости (111) в пределах сечения РЭЯ. Контуры плотности с одинаковым значением заряда даны в единицах e/Ω (Ω — объем РЭЯ), минимальный контур и шаг между контурами равен 4. Радиус окружности соответствует положению дефектов в 10-й координационной сфере. Треугольниками показано положение атомов, внутри сферы находятся атомы Ga, вне окружности — атомы As (в данном сечении).

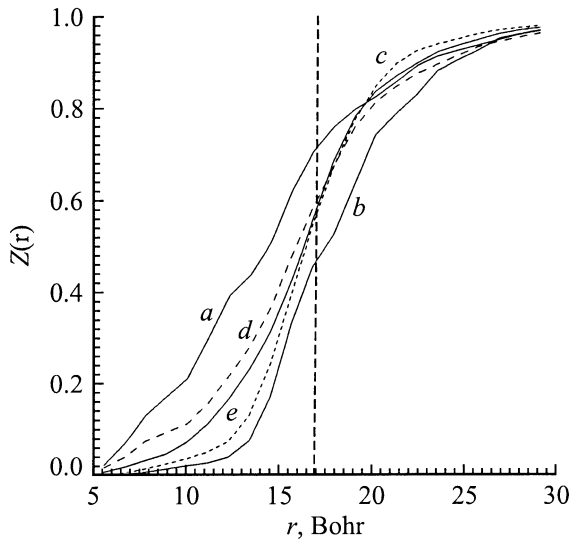


Рис. 4. Изменение величины заряда Z (в единицах $e \cdot m$, m — кратность вырождения уровня) внутри сферы от ее радиуса r для последних заполненных состояний разной симметрии кластера из 159 атомов галлия: a — Γ_1 , b — Γ_2 , c — Γ_{12} , d — Γ_{15} , e — Γ_{25} . Вертикальная пунктирная линия соответствует радиусу 10-й координационной сферы.

локализованы вблизи гетерограницы. На рис. 4 показана зависимость величины заряда $Z(r)$ внутри сферы от ее радиуса r для последних заполненных состояний разной симметрии того же кластера. С наибольшей

вероятностью внутри кластера находятся состояния с симметрией Γ_1 , с наименьшей — состояния с симметрией Γ_2 . У вырожденных состояний ($\Gamma_{12}, \Gamma_{15}, \Gamma_{25}$) производная $\partial Z(r)/\partial r$, описывающая радиальное распределение плотности, максимальна вблизи гетерограницы. На рис. 5 для состояний с симметрией Γ_{12} и Γ_{15} показана радиальная плотность в расчете на единицу площади сферы S_r , характеризующая среднюю плотность на единицу объема на расстоянии r от центра кластера. Внутри кластера эта плотность осциллирует, ее максимумы несколько смещены из положений координационных сфер за счет перекрывания хвостов дефектных потенциалов. Декремент затухания плотности в область GaAs составляет $\sim 3.5 \text{ \AA}$ и определяется средней величиной мнимой части волнового вектора наименьшей петли в комплексной зонной структуре GaAs при энергии, равной энергии глубокого уровня.

Для выяснения происхождения локализованных состояний, расположенных вблизи уровня Ферми, был проведен расчет глубоких уровней кластера, в котором сделана замена атомов Ga на атомы As только в 10-й координационной сфере (24 дефекта). Последнее полностью заполненное состояние этого кластера преобразуется по представлению Γ_{12} и имеет энергию, почти совпадающую с энергией состояния Γ_{15} кластера из 159 атомов. Уровни Ферми этих двух кластеров также близки, а усредненные плотности зарядов для состояний одинаковой симметрии в окрестности гетерограницы подобны (рис. 5). Некоторые отличия в энергиях соответствующих уровней кластеров приводят к согласованным сдвигам их зарядовых плотностей. У со-

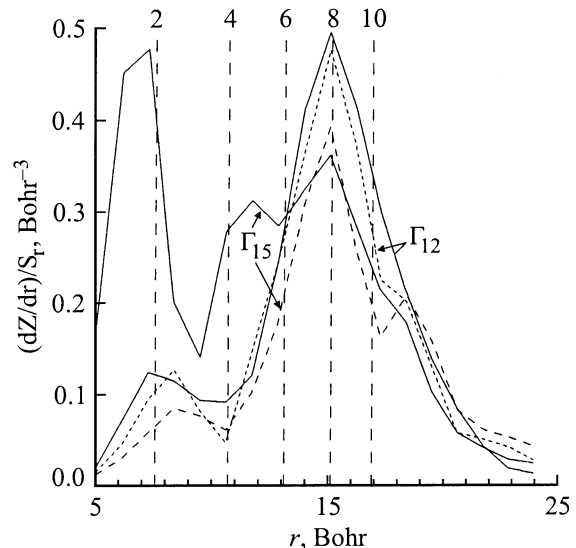


Рис. 5. Радиальная зарядовая плотность внешних заполненных состояний кластеров из 159 атомов галлия (сплошная линия) и 24 антиструктурных дефектов Ga_{As} в 10-й координационной сфере (пунктирная линия). Вертикальные штриховые линии соответствуют значениям радиусов координационных сфер (2, 4, 6, 8, 10) с дефектами.

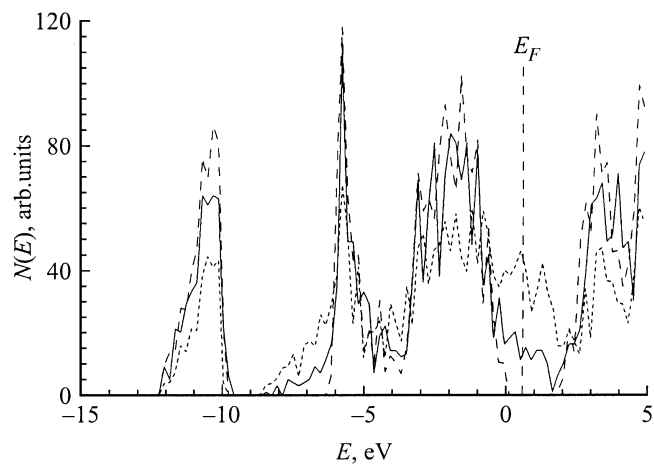


Рис. 6. Плотность электронных состояний идеального кристалла GaAs (крупные штрихи), сверхрешетки $(\text{GaAs})_6(\text{Ga})_6$ (мелкие штрихи) и арсенида галлия с кластерами из 159 атомов галлия (сплошная линия).

стояний с симметрией Γ_{12} основной заряд расположен вблизи границы металл–полупроводник. Таким образом, глубокие уровни, формирующие барьер Шоттки, определяются состояниями, порожденными внешним слоем из антиструктурных дефектов Ga_{As} . Закрепление уровня Ферми ультратонкими плоскими металлическими слоями (порядка одного монослоя) было установлено ранее в [13]. За счет взаимодействия состояний 10-й координационной сферы с состояниями кластера из 123 атомов происходят сдвиги уровней и изменяется симметрия последнего заполненного состояния, однако разность чисел состояний, вытолкнутых выше и опустившихся ниже уровня E_F , совпадает с дефицитом валентных электронов в последнем дефектном слое, поэтому положение уровня Ферми оказывается неизменным. Отметим, что зарядовые плотности кластерных состояний, связанных с внешним дефектным слоем, наиболее симметричны относительно гетерограницы и имеют наименьший дипольный момент, что, в несколько другой трактовке, нашло свое выражение в модели нулевого диполя Терзоффа [14], используемой для определения высоты барьера Шоттки.

Очевидно, что с ростом размеров кластеров и при достаточно больших РЭЯ уровень Ферми должен стремиться к некоторому предельному значению, соответствующему контакту металл–полупроводник с плоской границей. Для тетраэдрических кластеров этому пределу отвечает поверхность с бесконечными индексами Мюллера. Для хорошо изученных границ (001) и (110) высоты барьеров Шоттки для GaAs довольно близки [15,16], что, можно ожидать, имеет место и для других ориентаций границы. Была изучена зависимость энергии E_F от толщины слоя металла в сверхрешетках $(\text{GaAs})_n(\text{Ga})_n$ (001), n — число монослоев ($n = 1, \dots, 6$). Металлические слои рассматривались в структуре цинковой обманки и получались добавлением

к GaAs плоскостей из антиструктурных дефектов Ga_{As} . Рассчитанная зависимость энергии последнего заполненного состояния от толщины слоев сверхрешетки приведена на рис. 1. Основное изменение E_F происходит на первых 2–3 монослоях, при которых взаимодействие состояний дефектов, находящихся на противоположных границах, еще существенно. При числе монослоев $n = 6$ энергия Ферми равна 0.64 эВ, что с учетом поправки на спин-орбитальное расщепление валентной зоны GaAs согласуется с экспериментальными данными по высоте барьера Шоттки для плоской границы GaAs–Ga(110) 0.56(0.59) эВ для $p(n)$ -типа легирования GaAs [16]. Отметим, что стабилизация уровня Ферми GaAs с тетраэдрическими кластерами и металлическими слоями достигается примерно при одном и том же числе (плоских или сферических) слоев антиструктурных дефектов Ga_{As} , когда взаимодействие состояний внешних слоев становится пренебрежимым. Некоторое отличие их предельных значений E_F можно объяснить влиянием кривизны поверхности и увеличением роли гибридизации состояний больших кластеров из соседних ячеек. На рис. 6 приведены гистограммы плотности состояний кластера из 159 атомов и сверхрешетки при $n = 6$, построенные с шагом по энергии 0.15 эВ. Видно, что, несмотря на разницу в форме металлических включений, их плотности состояний во многом подобны и в основном отличаются на множитель, пропорциональный отношению плотностей дефектов в двух материалах.

Таким образом, арсенид галлия с небольшими кластерами из атомов галлия является узкощелевым полупроводником с эффективной запрещенной зоной < 0.1 эВ, что при достаточной плотности таких кластеров может определить применение данного материала в приборах инфракрасного диапазона. Галлиевые кластеры выступают квантовыми ямами для электронов и дырок. Подобные результаты можно ожидать и для других металлических микровключений (например, Al, In), у которых атомные потенциалы и высоты барьеров Шоттки близки.

Показано, что закрепление уровня Ферми и формирование барьера Шоттки на плоской границе металл–полупроводник и границе металлический кластер–полупроводник обусловлено состояниями, порожденными антиструктурными дефектами Ga_{As} интерфейсных слоев. Эти состояния одновременно выступают и как щелевые металл-индуцированные состояния и как “перенормированные” за счет взаимодействия состояния глубоких уровней одиночных дефектов Ga_{As} . С этой точки зрения, модели Хейне [17] и Спайсера [18] являются не альтернативными, как обычно полагают [14–16,19], а тесно связанными и взаимодополняющими.

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

Список литературы

- [1] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, **32**, 513 (1998).
- [2] J.-Y. Yi. Phys. Rev. B, **61**, 7277 (2000); I. Vasiliev, S. Ogut, J.R. Chelikowsky. Phys. Rev. B, **60**, R8477 (1999); A. Rubio, J.A. Alonso, X. Blase, L.C. Balbas, S.G. Louie. Phys. Rev. Lett., **77**, 247 (1996); D. Nehete, V. Shah, D.G. Kanhere. Phys. Rev. B, **53** 2126 (1996); U. Rothlisberger, W. Andreoni, M. Parrinello. Phys. Rev. Lett., **72**, 665 (1994); J.-Y. Yi, D.J. Oh, J. Bernholc. Phys. Rev. Lett., **67**, 1594 (1991).
- [3] E. Koch. Phys. Rev. Lett., **76**, 2678 (1996); W. Ekardt. Phys. Rev. B, **31**, 6360 (1985).
- [4] Y. Wang, N. Herron. Phys. Rev. B, **42**, 7253 (1990).
- [5] P.E. Lippens, M. Lannoo. Phys. Rev. B, **39**, 10935 (1989).
- [6] A.M. Mazzone. Phys. Rev. B, **54**, 5970 (1996).
- [7] M.V. Ramakrishna, R.A. Friesner. Phys. Rev. Lett., **67**, 629 (1991).
- [8] L.W. Wang, A. Zunger. Phys. Rev. B, **54**, 11 417 (1996).
- [9] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. ФТП, **30**, 88 (1996); **32**, 1094 (1998).
- [10] C. Berthod, N. Binggeeli, A. Baldereschi. Phys. Rev. B, **57**, 9757 (1998).
- [11] C. Corbel, F. Pierre, K. Saarinen, P. Hautojarvi. Phys. Rev. B, **45**, 3386 (1992).
- [12] С.Н. Гриняев, В.А. Чалдышев. Изв. вузов. Физика, **39**, 13 (1996).
- [13] P.R. Skeath, I. Lindau, P. Pianetta, P.W. Chye, C.Y. Su, W.E. Spicer. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., **17**, 259 (1979).
- [14] J. Tersoff. Phys. Rev. B, **30**, 4874 (1984).
- [15] Ф. Бехшгедт, Р. Эндерлайн. *Поверхности и границы раздела полупроводников* (М., Мир, 1990).
- [16] F. Flores, C. Tejedor. J. Phys. C, **20**, 145 (1987).
- [17] V. Heine. Phys. Rev., **138**, 1689 (1965).
- [18] W.E. Spicer, P.W. Chye, P.R. Skeatch, C.Y. Su, L. Lindau. J. Vac. Sci. Technol., **16**, 1422 (1979).
- [19] P. Phatak, N. Newman, P. Dreszer, E.R. Weber. Phys. Rev., B, **51**, 18 003 (1995).

Редактор В.В. Чалдышев

Deep levels of clusters from gallium atoms in GaAs

S.N. Grinyaev, V.A. Chaldyshev

Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract Localized electronic states created by tetrahedral clusters from gallium atoms in band gap of GaAs are studied by methods of pseudopotential and large unit cell ($8 \times 8 \times 8$). It is shown that Fermi level (E_F) reaches fast its limit value, which is close to Shottky barrier for plane metal–semiconductor interface, with growing cluster size. The band gap between filled and empty quantum confinement levels is equal to 0.06 eV for the biggest cluster of 159 gallium atoms. The energy and "tails" of metal-induced states near E_F are mostly determined by external layers of antisite defects Ga_{As} .