ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 11, № 3 (2010) С. 558-566

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 11, № 3 (2010) P. 558-566

УДК 621. 315.592

ISSN 1729-4428

Р.М. Балабай, С.С. Піскльонов

Теоретичне дослідження топологічних особливостей і кількісних характеристик функції розподілу електронної густини в твердих розчинах $Cd_xHg_{1-x}Te$

Криворізький державний педагогічний університет, кафедра фізики,
пр. Гагаріна 54, м.Кривий Ріг, 50086, Україна, oks_pol@cabletv.dp.ua

Здійснені розрахунки методом квантово-механічної динаміки Кар-Паррінелло в рамках локального наближення функціоналу електронної густини і псевдопотенціалу із перших принципів на авторському програмному коді для дослідження топологічних особливостей і кількісних характеристик функції розподілу густини валентних електронів в твердих розчинах $Cd_xHg_{1-x}Te$ (з x = 0,17; 0,5; 0,83). Приводяться розподіли зарядової густини у випадках вкорінення Cd в октаедричні порожнини в плівці HgTe; при утворенні вакансій Hg у плівці HgTe. Приводяться густини енергетичних станів для Г-точки зони Бріллюена для різних плівок системи CdTe – HgTe.

Ключові слова: наноплівка, твердий розчин $Cd_xHg_{1-x}Te$, дефекти, розрахунки із перших принципів, електронна густина.

Стаття поступила до редакції 17.02.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ і постановка задачі

$Cd_xHg_{1-x}Te$ на сьогодні лишається основним матеріалом інфрачервоної оптоелектроніки [1-5]. Постійні гратки CdTe і HgTe відрізняються на 0,3%, що дозволяє утворювати тверді розчини $Cd_xHg_{1-x}Te$ для всіх можливих x та вирощувати якісні тонкі плівки цього матеріалу на підкладці CdTe [6]. Змінюючи склад твердого розчину (параметр x), можна спостерігати зміну степені металічності сполук – перехід від напівпровідникових властивостей CdTe до металічних HgTe (напівпровідника з нульовою шириною забороненої зони). Крім практичного інтересу таке дослідження має фундаментальний сенс. До того ж, нанорозмірні структури на основі $Cd_xHg_{1-x}Te$, можуть бути використані при створені інфрачервоних фотодетекторів у вигляді бар'єрів Шоттки, метал-діелектрик-напівпровідникових структур, фотодіодів, інжекційних лазерів [7-11].

Розширенні можливості використання $Cd_xHg_{1-x}Te$ вимагають більш детального якісного і кількісного аналізу електронних властивостей твердих розчинів, точкових дефектів у них. На даний час природа точкових дефектів як у сполуках CdTe, HgTe, так і у твердих розчинах на їх основі до кінця не встановлена. Слабкий зв'язок між атомами у твердих розчинах

$Cd_xHg_{1-x}Te$ обумовлює наявність великої кількості власних дефектів, які впливають на їх властивості [12].

CdTe та HgTe кристалізуються в структурі типу цинкової обманки із параметрами 6,48 Å та 6,46 Å, відповідно, та складаються із шарів Cd (Hg) та Te, що чередуються і розташовані паралельно поверхні (001) кристалу. В об'ємі, кожний із цих шарів формують регулярну квадратну решітку. Степінь іонності по шкалі Філліпса у CdTe – 0,675, у HgTe – 0,650. Неперервний ряд твердих розчинів CdTe – HgTe n- та p - типів утворюється за рахунок механізмів заміщення кадмієм вакансій меркурію або його проникнення в октаедричні порожнини оточення телуру. Параметр кристалічної решітки змінюється при цьому лінійно у залежності від складу розчину. У системі CdTe - HgTe, як і в HgTe акцепторами виступають вакансії меркурію, тому при високих температурах спостерігається p- тип провідності, за n- тип провідності відповідальний міжвузловий атом меркурію. Авторами роботи [12] показано, що при утворені твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ n - типу спостерігається тенденція до зменшення концентрації основних носіїв із збільшенням вмісту CdTe як за механізмом заміщення так і проникнення. При цьому відповідальними за n- тип провідності розчину є вакансії телуру в аніонній підрешітці.

Для твердого розчину p - $Cd_xHg_{1-x}Te$ характерна аналогічна зміна концентрації носіїв струму із збільшенням вмісту CdTe [12]. Тільки за діркову провідність матеріалів відповідальними є вакансії

меркурію. Із збільшенням вмісту CdTe у матеріалі p-$Cd_xHg_{1-x}Te$ іони кадмію спочатку будуть заповнювати вакансії меркурію, концентрація яких із ростом x буде зменшуватись. При наступному зростанні x ($x > 0,4$) іони кадмію можуть вкорінюватися в октаедричні порожнини оточення телуру.

Незважаючи на проведені численні експериментальні та теоретичні дослідження властивостей твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$, більшість авторів наполягають, що оптимальні технологічні рішення для створення і використання розчинів будуть розроблені тільки після однозначних ідентифікацій фізичних механізмів впливів їх атомної конфігурації на його електронні характеристики.

При постановці задачі: дослідити топологічні особливості і кількісні характеристики функції розподілу електронної густини в твердих розчинах $Cd_xHg_{1-x}Te$ – ми керувалися наступними мотивами.

Новітні технології у виробництві мікросхем призвели до того що всупереч «закону» Мура до 2010 року не лише досягнуто, але й перевиконано бар'єр для мінімального топологічного розміру у 50 нанометрів (у 2010 році планується перехід на 32-нанометрову-технологію, у 2011 – на 22-нм-технологію, а до 2020 року розміри елементів щільно наблизяться до розміру атомів).

Кремній починає втрачати своє значення не тільки як опорний і конструкційний матеріал, але й як матеріал для приладобудування, що втрачає свої мікроелектронні властивості. Таким чином це прогнозує перехід від традиційної кремнієвої електроніки, до пост кремнієвої електроніки [13].

У зв'язку з усім вищезгаданим, ми вважаємо актуальним та дуже важливим вивчення напівпровідникових матеріалів AIIBVI та, зокрема, плівок твердих розчинів $Cd_xHg_{1-x}Te$ товщиною порядку нанометра.

I. Моделі та методи обчислення

Були здійснені розрахунки в рамках локального наближення формалізму функціоналу електронної густини. Електронно-іонна взаємодія була обчислена за допомогою зберігаючого норму ab initio псевдопотенціала Бечелета, Хеменна, Шльотера [14]. Основні стани електронно-ядерних систем виявлені за алгоритмом квантово-механічної динаміки Кар-Паррінелло [15], якщо одночасно оптимізувалися змінні електронної та ядерних підсистем, або шляхом діагоналізації матриці Гамільтоніана системи, якщо визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах. Атомний базис примітивної тетрагональної комірки суперрешітки для відтворення нескінченної у двох напрямках плівки $Cd_xHg_{1-x}Te$ у структурі цинкової обманки складався із 3 шарів атомів Te (по два атоми на шар в елементарній комірці) та 3 шарів атомів Cd або Hg (по два атома в шарі), або їх суміші для відтворення розчину з $x = 0,17$, 0,5 або 0,83. В залежності від атомної системи, що досліджувалася, атомний базис містив від 10 до 14 атомів. При цьому параметри комірки були такими, щоб у напрямках X та Y змоделювати нескінченну довжину плівки товщиною 8 Å, а у напрямку Z – вільні полярні поверхні (001) атомів Te та атомів Cd або Hg. У площині, перпендикулярній поверхні, розмір підбирався таким, аби запобігти впливу одна на одну плівок, що трансляційно повторюються.

При аналізі полярних поверхонь стикаються із фундаментальною проблемою, яка виникає із іонної моделі цих поверхонь, при якій потрібно зважати на далекодіючі Кулонівські сили взаємодії. Але у зв'язку з тим, що у даних дослідженнях визначалися тільки електронні змінні при фіксованих атомних остовах, тобто не виконувалися розрахунки сил за алгоритмом молекулярної динаміки, проблема полярних поверхонь не виникала. Кількість валентних електронів для Cd або Hg приймалася 12, з урахуванням 10 d - електронів попередньої оболонки. Використовуючи авторське програмне забезпечення [16], були отримані: електронний спектр для Г – точки зони Бриллюена суперрешітки, просторові розподіли густини валентних електронів та її перетини для різних атомних конфігурацій 6 – шарової системи твердих розчинів CdTe – HgTe, а саме:

- плівки CdTe з поверхнями (100);
- плівки HgTe з поверхнями (100);
- плівки HgTe з вакансіями Hg в концентрації 8.3% (що відповідає 1 вакансії в атомному базисі) та 16.6% (що відповідає 2 вакансіям в атомному базисі), вакансії утворювалися в катіонній підрешітці, але не в поверхневому шарі плівки;
- плівки HgTe з міжвузловими атомами Cd в позиціях октаедричних порожнин одного шару в концентрації 8,3 % та 16,6 %;
- плівки твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ (з $x = 0,17$; 0,5; 0,83), утвореного за механізмом заміщення кадмієм вакансій меркурію.

II. Результати обчислення та їх обговорення

Атомний базис суперкомірки не оптимізувався.

На рис.1 - рис.6 приведені перетини просторової функції розподілу густини валентних електронів (рис.7) для різних атомних композицій, що описані вище. Окрім об'ємного розподілу електронної густини рис.7 дає загальне представлення про розташування атомів у атомному базисі примітивної тетрагональної комірки суперрешітки. Видно, що базис містить дві плівки, інверсно розташовані (наявність інверсної симетрії в атомному базисі необхідно для витримки деталей математичного алгоритму розрахунків), що збільшувало розмір атомного базису в два рази, і вимагало таких розмірів елементарної комірки, щоб уникнути взаємодії між плівками. Контроль відсутності взаємодії між плівками здійснювався наявністю чи відсутністю

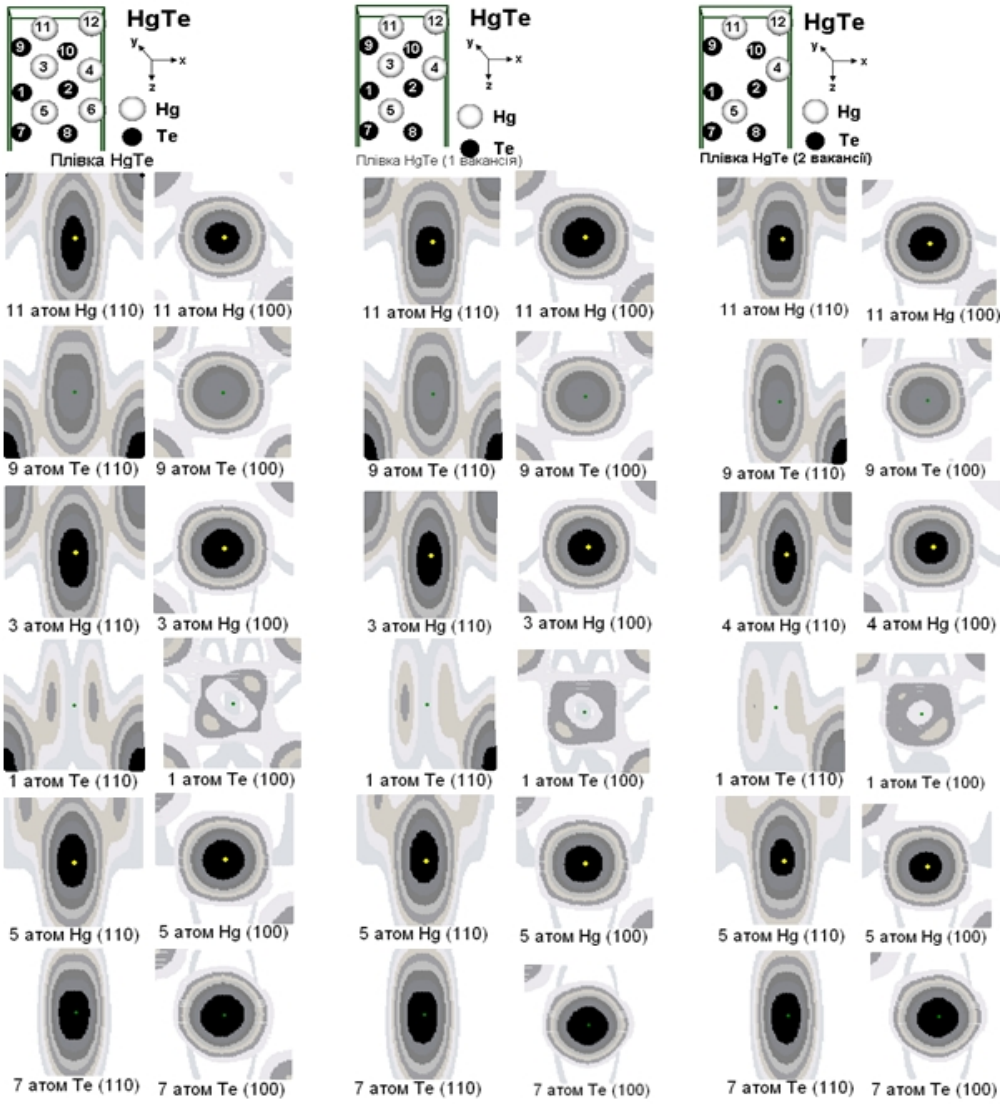

Рис. 1. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів для плівок HgTe (перший стовбець); HgTe з однією вакансією Hg в катіонній підрешітці (другий стовбець) та HgTe з двома вакансіями Hg в катіонній підрешітці (третій стовбець).

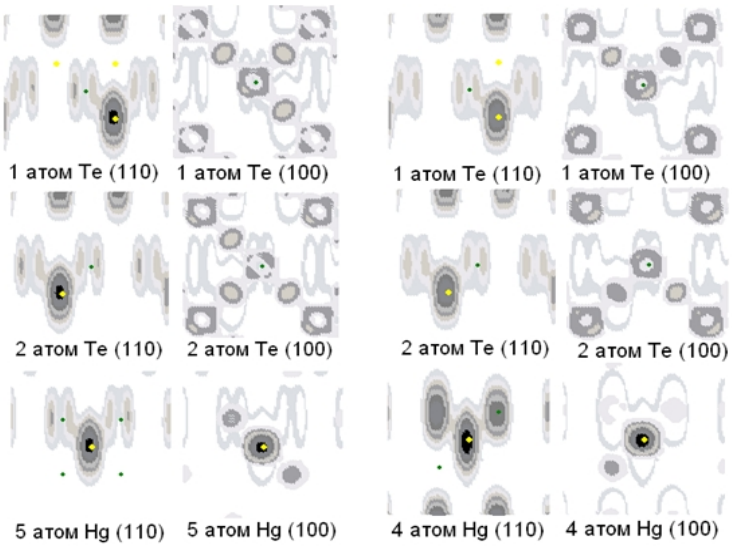

Рис. 2. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів з радіусом огляду 4,2 Å для плівок HgTe з однією вакансією Hg в катіонній підрешітці (перший стовбець) та HgTe з двома вакансіями Hg в катіонній підрешітці (другий стовбець).

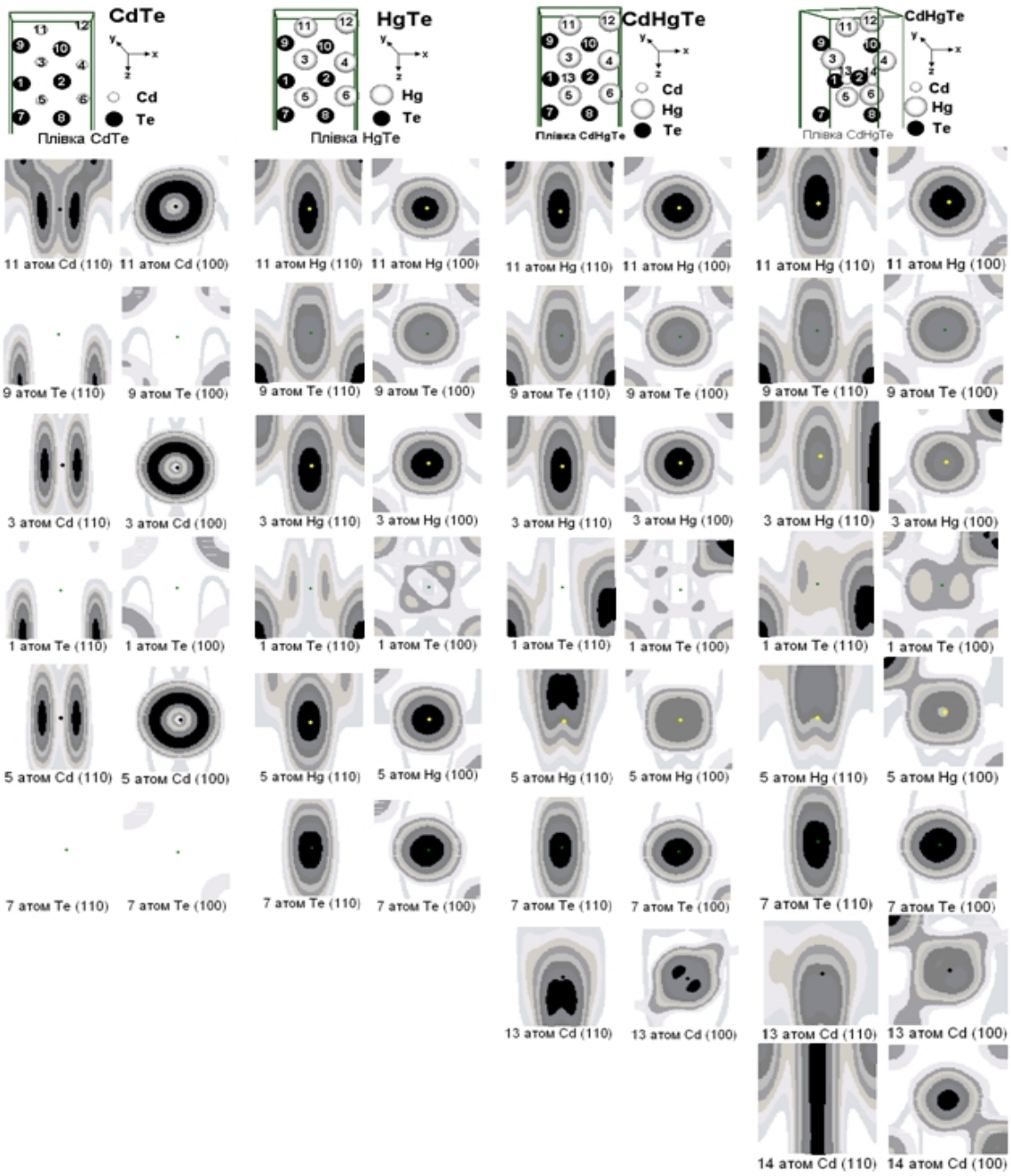

Рис. 3. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів для плівок CdTe (перший стовбець); HgTe (другий стовбець); CdHgTe (проникнення одного атома Cd в октаедричну порожнину оточення телуру) (третій стовбець) та CdHgTe (проникнення двох атомів Cd в октаедричні порожнини оточення телуру) (четвертий стовбець).

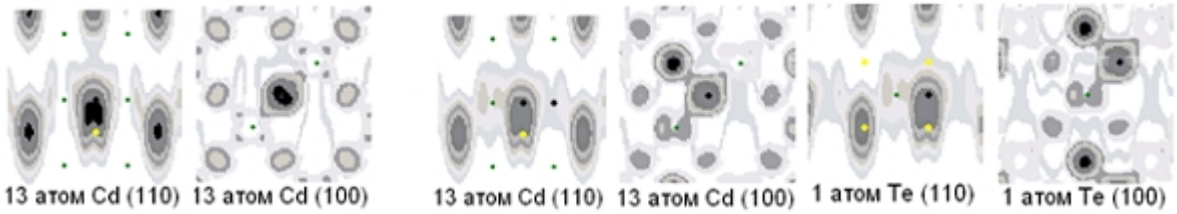

Рис. 4. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів з радіусом огляду 4,2 Å для плівок CdHgTe (проникнення одного атома Cd в октаедричну порожнину оточення телуру) (перший стовбець) та CdHgTe (проникнення двох атомів Cd в октаедричні порожнини оточення телуру) (другий і третій стовбці).

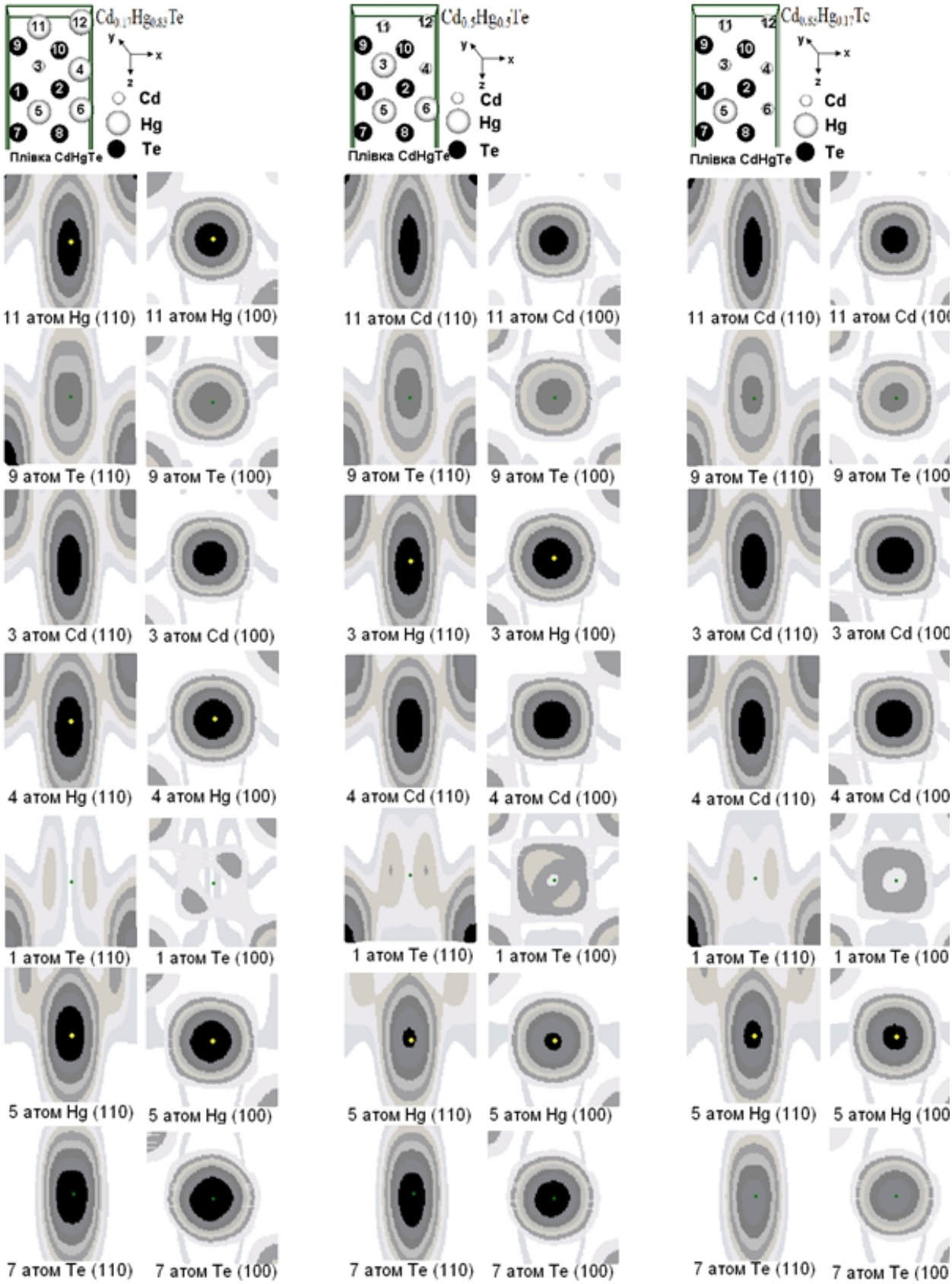

Рис. 5. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів для плівок твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ (x=0.17) (перший стовбець); $Cd_xHg_{1-x}Te$ (x=0.5) (другий стовбець) та $Cd_xHg_{1-x}Te$ (x=0.83) (третій стовбець).

електронної густини в області між плівками. Залишкова електронна густина, що відповідає відносному значенню 0,1 – 0,2 від максимального, і спостерігалася між плівками (див. рис. 7), нами вважалася як похибка обчислень для невзаємодіючих між собою, що далі припускалося, плівок.

На рис. 1, рис. 3, рис. 5 інформація організована таким чином: у верхньому рядку малюнка приводиться атомна будова однієї із двох інверсно розташованих плівок (отримана інформація про другу плівку ідентична першій) з указуванням номерів атомів та їх сорту в базисі, в нижніх рядах зображаються деталі електронної густини біля вказаних атомів у вигляді двох взаємно перпендикулярних перетинів у площинах (110) та (100), що проходять через обраний атом, і охоплюють околицю радіусом в 1,6 Å.

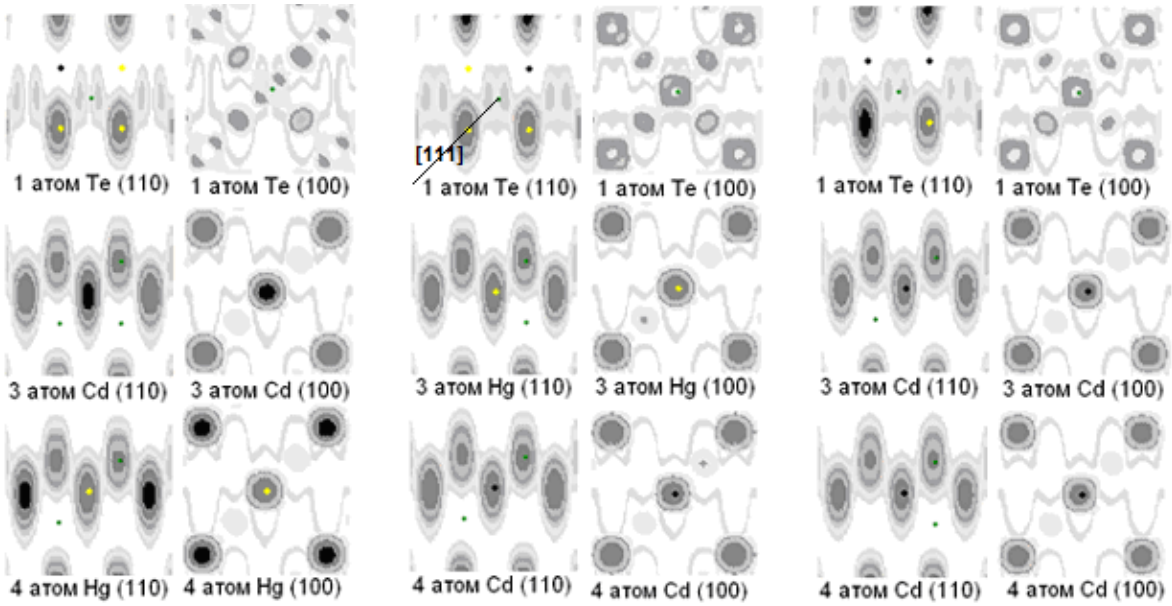

Рис. 6. Перетини просторової густини валентних електронів у взаємно перпендикулярних площинах (110) і (100) в околиці атомів з радіусом огляду 4,2 Å для плівок твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ (x=0.17) (перший стовбець); $Cd_xHg_{1-x}Te$ (x=0.5) (другий стовбець) та $Cd_xHg_{1-x}Te$ (x=0.83) (третій стовбець).

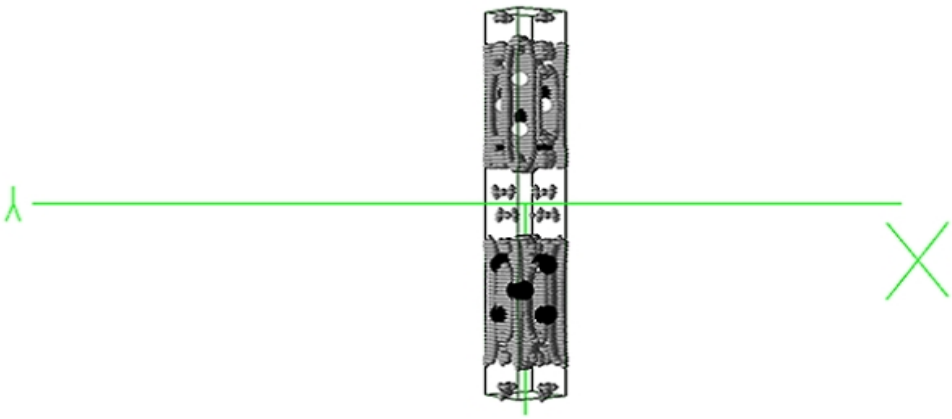

Рис. 7. Просторовий розподіл густини валентних електронів для двох інверсно розташованих плівок з атомним базисом CdTe, що трансляційно повторюються. Зображується електронна густина, що відповідає відносному значенню (0.1-0.2) від максимального значення.

Рис.8. Відповідність інтенсивності сірого кольору до значення долі густини електронного заряду від максимального значення (1-0.9; 0.9-0.8;…0.2-0.1).

На рис. 2, рис.4, рис.6 винесені перетини електронної густини атомних систем, котрі досліджуються, для позицій в плівці, що носять визначне для аналізу значення, наприклад, для плівки HgTe з вакансіями Hg на рис.4 приводяться топологічні деталі електронної густини поблизу вакансій для атомів, номера та положення яких можна встановити з рис.3, при цьому охоплюється більша околиця - радіусом 4,2 Å.

Для визначення чисельних значень електронного заряду на рис. 8 приводиться відповідність інтенсивності сірого кольору до значення долі густини електронного заряду від максимального значення.

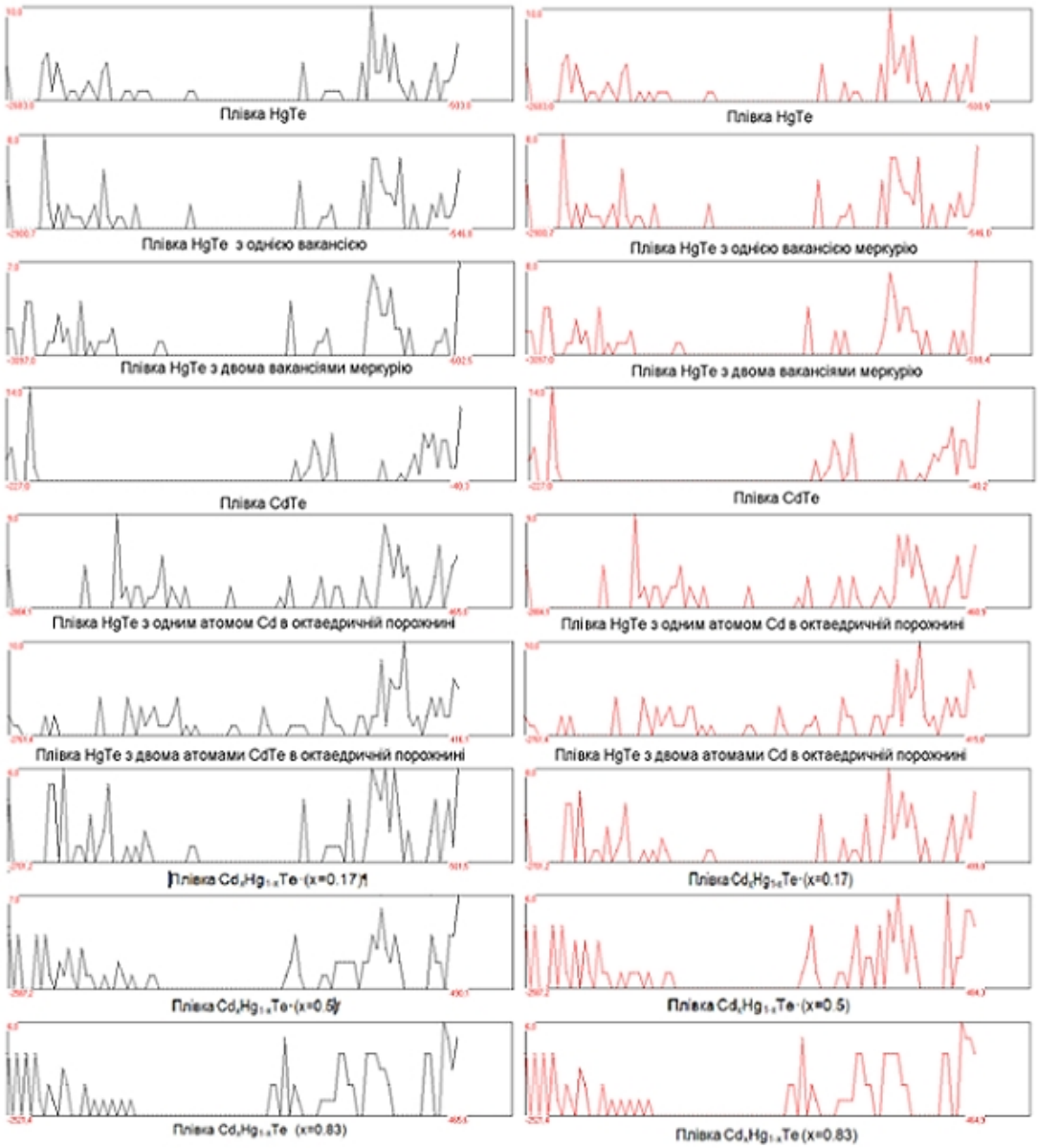

Рис. 9. Густина станів для Г – точки зони Бріллюена для різних плівок при T=0 K. Тільки зайняті стани (ліворуч), найнижчі зайняті стани разом з наступним незаповненим станом (праворуч). По горизонталі відкладена енергія в атомних одиницях, по вертикалі - кількість станів.

Висновки

Огляд просторового розподілу валентних електронів та їх перетинів дозволяє зробити наступні висновки:

1. Характер зв’язків атомів в сполуках CdTe , HgTe носить, як відомо, змішаний характер – іонно-ковалентний, з більшою долею іонності – це видно із сполучення на малюнках сферичних зарядових областей навколо атомних остовів та областей розташованих уздовж напрямків [111], характерних для алмазоподібних сполук, при цьому на ці чотири

направлені зв'язки відволікаються не однакові за формою електронні області (див. рис. 1, рис. 3, рис. 5). Також, видно яку участь у зв'язку приймають d - електрони попередньої оболонки: можна стверджувати, що у Hg вони лишаються при атомному остові, тоді як для Cd спостерігається їх перебудова (порівняй рис. 1, перетин біля 11-го, 3-го атомів Hg та рис.3, перетин біля 11-го, 3-го атомів Cd);

2. При наявності двох поверхневих шарів різної полярності, на аніонному поверхневому шарі (Te) відбуваються більші електронні перебудови ніж на катіонному (Cd, Hg), (див. рис.1, рис.3);

3. При утворені у плівці HgTe вакансій меркурію, спостерігається електронна перебудова навколо атомних остовів, які лежать у найближчих сусідніх шарах (рис.1, перетин біля 1-го атому Te, другий і третій стовбці малюнка). На більш віддалених відстанях навколо атомних остовів перебудови майже не виникають, це свідчить про локальні зміни функції розподілу електронної густини. І із того, що перебудови носять локальний характер, ми робимо висновок про те, що вакансії меркурію нейтральні;

4. При збільшенні концентрації атомів Cd в твердому розчині $Cd_xHg_{1-x}Te$, ми спостерігали перебудову розподілу електронної густини у спосіб, який ілюструє збільшення іонної складової у зв'язках. Так із рис.6 другий та третій стовбці, де наводиться електронна густина для прошарку Te, що оточений, для випадку третього стовпця, більшою кількістю атомів Cd, видно зменшення долі зарядової густини у напрямку [111] у порівнянні з випадками, що ілюструють стовбець два та один;

5. При проникнені Cd в октаедричні порожнини оточення телуру спостерігається перебудова електронної густини в сусідніх шарах: навколо атомів Te вона збільшується, тоді як навколо атомів Hg – зменшується, тобто збільшується степінь іонності (порівняй електоронну густину на Рис.3, 1-й атом Te і 5-й атом Hg у другому третьому та четвертому стовбцях); самі ж атоми Cd формують ситуацію розподілу електронної густини, подібну до появи квантових дротів (дивись канал максимальної зарядової густини, що сформувався біля 14-го атома Cd рис.3, четвертий стовбець).

Густина енергетичних станів для Г-точки зони Бріллюена для плівок, будова яких обговорювалася вище, наводиться на рис. 9. Для можливості визначення наявності і положення забороненої енергетичної зони приводяться окремо або тільки найнижчі зайняті стани або найнижчі зайняті плюс наступний дозволений стан. Присутність поверхонь в системах, що досліджуються, приводить до появи додаткових станів, що затрудняє виявлення станів від точкових дефектів. Але, все рівно, можна визначити активний вплив атомів Cd на появу додаткових станів в системі станів плівки HgTe, і коли ці атоми заміщують вакансії і коли вкорінюються в порожнини.

Балабай Р. М. - кандидат фізико-математичних наук, кафедри фізики Криворізького державного педагогічного університету.
Піскльонов С. С. - аспірант кафедри фізики Криворізького державного педагогічного університету.

[1] J. Gutowski, H. Heinke, D. Hommel and P. Micher (eds.). Proceedings of the Tenth International Conference on II-VI Compounds // *Phys. Stat. Sol.(b)*, **220**(1-2) (2002).

[2] А.И. Власенко, З.К. Власенко. Особенности спектров фотопроводимости эпитаксиальных варизонных гетеро систем CdTe/CdHgTe // *Физика и техника полупроводников*, **40**(1), сс. 52-56 (2006).

[3] Л.А. Косяченко, В.В. Кульчинский, С.Ю. Паранич., В.М. Склярчук. Электрические характеристики CdHgTe-фотодиодов для длин волн 1.3 и 1.5 μm // *Журнал технической физики*, **76**(9), сс. 88-93 (2006).

[4] И.Н. Горбатюк, А.В. Марков, С.Э. Остапов, И.М. Раренко. $Hg_{1-x-y-z}Cd_xMn_yZn_zTe$: новая альтернатива $Hg_{1-x}Cd_xTe$ // *Физика и техника полупроводников*, **38**(12), сс. 1414-1418 (2004).

[5] В.Г. Дейбук, С.Г. Дремлюженко, С.Э. Остапов. Термодинамическая устойчивость объемных и эпитаксиальных твердых растворов CdHgTe, ZnHgTe, MnHgTe // *Физика и техника полупроводников*, **39**(10), с. 1153-1158 (2005).

[6] Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук, Є.В.Корбут, М.М. Борисюк. *Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості*. Іван Федоров, К. (2000).

[7] S.Y. Paranchich, Y.S. Paranchich, M.D. Andriichuk, V.N. Makogonenko, O.S. Romanyuk. Growth and Properties of V-Doped $Cd_xHg_{1-x}Te$ Crystals // *Inorganic Materials*, **37**(6), pp. 564-566 (2001).

[8] А.А. Андронов, Ю.Н. Ноздрин, А.В. Окомельков, А.А. Бабенко, В.С. Варавин, Д.Г. Икусов, Р.Н. Смирнов. Стимулированное и спонтанное излучение из пленок $Cd_xHg_{1-x}Te$ на GaAs- и Si-подложках при оптической накачке // *Прикладная физика*, **5**, сс. 98 – 102 (2008).

[9] N.N. Berchenko, V.V. Bogoboyashchyy, I.I. Izhnin, K.R. Kurbanov, A.P. Vlasov, V.A. Yudenkov. Conductivity type conversion in p-$Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Opto-electronics review*, **11**(2) pp. 93-98 (2003).

[10] Н.Д. Исмайлов, Э.К. Гусейнов, И.С. Гасанов, С.А. Гейдаров. P-n- переходы на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$, полученные облучением низкоэнергетичными ионами индия и аргона // *Прикладная физика*, **1**, сс. 74-76 (2008).

[11] A. Krotkus, G. Molis and E. Šatkovskis. Terahertz radiation from $Cd_xHg_{1-x}Te$ photoexcited by femtosecond laser pulses // *Journal of Luminescence*, **113**(3-4), pp. 301-304 (2005).

[12] Л.Й. Межиловська, А.М. Дмитрів, Д.М. Фреїк, П.В. Жуковскі. Точкові дефекти твердого розчину $Cd_xHg_{1-x}Te$ // *Фізика і хімія твердого тіла*, **5**(4), сс. 792-798 (2004).
[13] Д.И.Левинзон. Полупроводниковый кремний: тенденции, перспекивы, проблемы // *Стенограма пленарної доповіді на IV Українській науковій конференції з фізики напівпровідників.* Україна, Запоріжжя, (15-19 вересня 2009).
[14] G. B. Bachelet et al. Pseudopotentials that work: from H to Pu // *Phys.Rev. B,* **26**(8), pp. 4199-4228 (1982).
[15] D. Marx, J. in "*Modern methods and algorithms of quantum chemistry*", ed. J. Grotendorst (John von Neuman Institute for computing, Julich, NIC Series, v. 1, ISBN 3-00-005618-1, 2000), pp. 301-449 (2009).
[16] R.M. Balabai. *First principles calculation methods in condensed matter physics: a quantum-mechanical molecular dynamic.* (Krivii Rig: Vidavnichi dim), 123 p. (2009).

R. Balabai, S. Pisklonov

Theoretical Research of Topological Features and Quantitative Characteristics of тhe Distribution Function of Electron Density in Solid Solutions $Cd_xHg_{1-x}Te$

State Pedagogical University, Department of Physics,
54 Prospect Gagarina, Krivoi Rog, 50086, Ukraine, oks_pol@cabletv.dp.ua

Calculations by quantum-mechanical Car-Parinello molecular dynamic within framework of local approximation of density functional theory and ab-initio pseudopotential were performed. Auctorial program code was used. The topological features and quantitative characteristics of the distribution function of electron density in solid solutions $Cd_xHg_{1-x}Te$ (with x = 0,17; 0,5; 0,83) were examined. We give the charge density distributions in the case of establishment of Cd in octahedral cavities in the film of HgTe; in the formation of Hg vacancies in the film of HgTe. We give the density of energy states for the G-point Brillouin zone for various films of CdTe - HgTe.

Key words: nanofilms, solid solution $Cd_xHg_{1-x}Te$, defects, ab-initio, electron density.