

CdTe(111) 表面的稳定性研究*

李永平¹⁾²⁾ 张海峰³⁾ 方容川²⁾ 杨凤源²⁾

1) (中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥 230026)

2) (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

3) (中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

(1994年4月5日收到)

利用 Muffin-Tin 轨道线性组合法 (LMTO), 采用 Slab 模型, 不仅计算了 CdTe(111) 表面两类模型四种表面的电子结构, 给出了总态密度, 包括表面态在内的局域及分波态密度, 而且与同步辐射实验结果比较分析了这些模型表面结构的稳定性; 阐明了清洁理想 CdTe(111) 表面存在时, 表层原子可能存在状态, 该结果与 Wu 等的实验结果符合。

PACC: 7320

1 引 言

在 II—VI 族半导体中, CdTe 具有高质量光电性质, 可能成为应用频谱最宽的半导体材料, 它不但在光电器件、集成光学、 γ 射线及红外探测器、多量子阱激光器及太阳能转换装置等方面具有广阔的应用前景^[1-6], 而且还可以作为基底材料掺杂而形成磁性半导体或与 HgTe 混合形成混晶用来制备较宽波段的新颖探测器^[7,8]. 近年来, 人们对 CdTe 的研究逐渐发展了起来, 但对 CdTe 表面、界面电子结构研究并不多见。

材料表面、界面电子结构与体态有很大差别, 而表面、界面又是与其构成的器件的性能密切相关, 因此对 CdTe 表面、界面研究是深入了解其物理、化学性质必不可少。作者曾对 CdTe(111) 表面电子结构作了初步研究, 得到与同步辐射光电子能谱相符合的结果^[9]. 本文进一步采用改进后的 LMTO^[10-12] 方法研究了 CdTe(111) 区别于文献[9]所定义的表面的两类模型四种表面的电子结构, 给出了 Slab 模型中总态密度, 局域及分波态密度, 并分析了表面态及其分波构成, 一方面, 通过对 Fermi 能级附近态密度分布分析了两种模型表面的稳定性, 另一方面, 利用态密度结果与同步辐射光谱比较分析, 得出了与上述相同的表面稳定性结果。

2 模型与方法

闪锌矿结构 CdTe, 晶格常数 $a = 6.487 \text{ \AA}$, 每个初基原胞内含一个 Cd 原子, 一个 Te 原子。在表面电子结构研究中, 一般采用 Slab 模型来近似处理半无穷大晶体(表面),

* 国家自然科学基金资助的课题。

即取一定厚度原子层和一定厚度的真空层在垂直于二维方向上周期重复而得。本文所取两种 *A*, *B* 类 Slab 模型的原子层中原子的排列^[11]示于图 1(a)(b)。从图 1(a), (b) 可以看出, 两类模型总原子数相同, 同种原子个数也相同, 在仅考虑最近邻成键情况下, Slab 内层原子所处环境均相同, 但表层原子环境却有很大区别, *A* 类模型中表层原子 Cd(Te) 与次表层另一类原子 Te(Cd) 成三个键, 具有一个悬挂键, *B* 类模型中表层原子 Cd(Te) 与次表层另一类原子 Te(Cd) 成一个键, 具有三个悬挂键。该模型与文献[9]中的模型相比, 具有很多优越性, 主要表现在, 文献[9]中模型正、背表面均为同类原子, 但具有不同的环境特征。如一个表层原子与三个其它原子成键, 有一个悬挂键, 而另一个表层原子则只与一个其它原子成键, 有三个悬挂键, 这样在考虑原子环境对态密度的统计分析上不易入手, 同时, 文献[9]中模型对研究表面吸附不太适用, 我们认为它对研究清洁表面, 用以区分研究不同原子作为表层原子的表面电子结构是十分有效的。

自洽 LMTO-ASA 方法的详细描述, 可以在很多文献中见到^[11], 在此仅说明与本文有关的方面, LMTO-ASA 方法仅适用于密堆积结构, 而对于 CdTe 这样的开放结构一般采用高对称空位加入空球的方法, 在计算 CdTe 晶体电子结构时, 引入了与 Te, Cd 原子数相同的空球, 在研究表面时, 不仅在原子层中加入空球, 而且也采用空球来模拟真空层, 但值得提出的是, 这两类空球有一定区别。

计算过程中, 角动量子数 *l* 取 0、1, 即取 Cd, Te 原子的 *S*, *P* 分波来构成最小基列, 同时采用“冻结芯”近似, 在原子、晶体和表面电子结构计算中均采用 Slater- $X\alpha$ 交换关联势, α 值取为 0.8, 该值使本文晶体 CdTe 计算结果与 LAPW 方法给出的价带宽度一致^[15,16]。

Cd, Te 原子和空球半径均取 $r = 0.159\text{nm}$, 且满足密堆积条件, 在研究体态和表面时布里渊区内 *K* 点分别取为 480 个和 384 个。

3 结果与讨论

图 2 给出了晶体 CdTe 的总态密度, 该结果及分波态密度构成(图中未标出)与 LAPW 结果符合, 详细比较见文献[9], 为了讨论方便, 我们把图 2 中从低能到高能三峰依次定为 *L*, *M*, *H* 峰, 以下表面电子结构讨论中各对应峰也作同样定义。

图 3(a), (b) 分别给出了 *A*, *B* 类所示 Slab 模型的总态密度, 从图中可以看出, 两者与图 2 所示 CdTe 总态密度在外形包络上相似, 但细致结构有一定差别。如图 3(a) 中对应于图 2 中的 *M* 峰已劈裂为两峰, *H* 峰也变锐了许多, 图 3(b) 中 *H* 峰有所展宽, *M* 峰和 *H* 峰之间出现了一个新峰, 且有一部分态存在于对应体态中的禁带内。我们认为这些

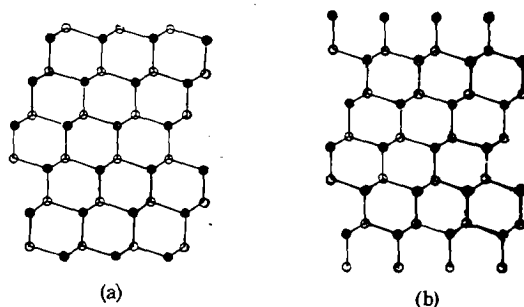


图 1 CdTe (111) 表面的两类模型 ●为 Cd; ○为 Te
(a) *A* 类 (b) *B* 类

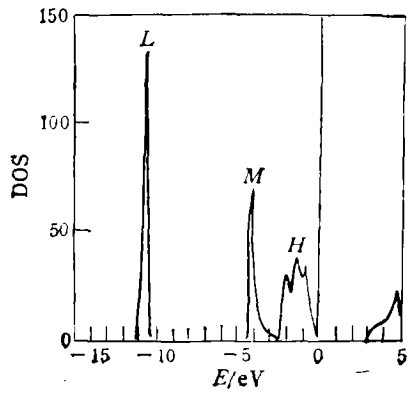


图2 晶体 CdTe 总态密度

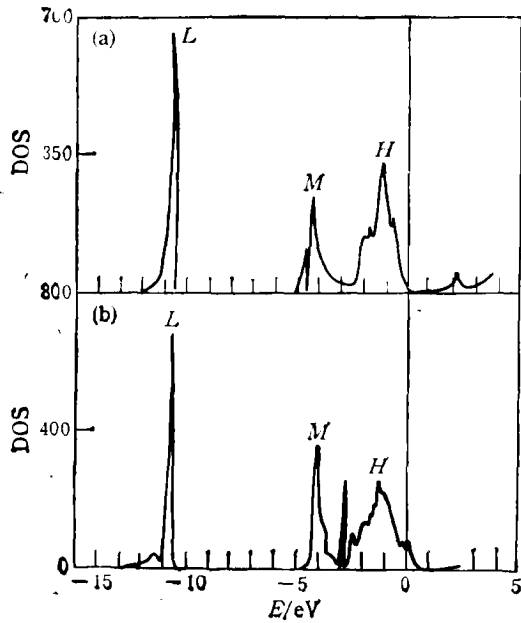
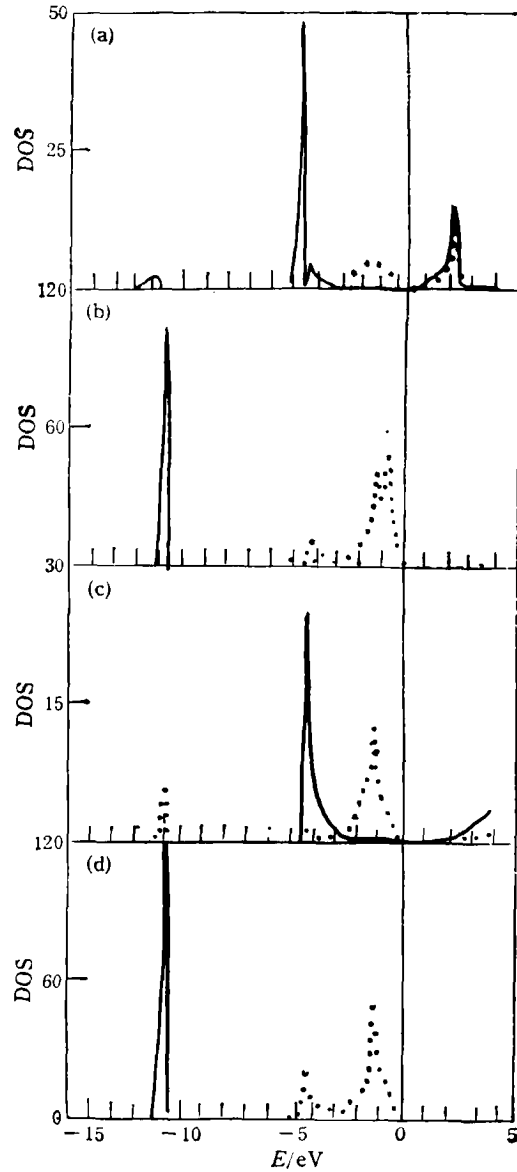
图3 两类 Slab 模型的表面总态密度
(a) A类 (b) B类

图4 A类 Slab 模型的表层及内层 Cd, Te 原子的局域及分波态密度 (a) Cd 表层原子(第1层) (b) Te 表层原子(第12层) (c) Cd 内层原子(第7层) (d) Te 内层原子(第6层) 层数由下向上取

区别产生的原因在于 A, B 类 Slab 两种模型的结构不同, 特别是表层原子所处的环境不同而造成的。A 类模型中表层原子只有一悬挂键, 而 B 类模型中有三个悬挂键。通过比较, 可以看出, 图 3(a), (b) 所示的两态密度图在费密能级上态密度值不相同 (A 类模型的小于 B 类模型的), 根据结构稳定性与费密能级上的态密度值关系, 高的费密能级上的态密度对应于不稳定结构, 因而从图 3(a), (b) 不难发现 A 类模型较 B 类模型所代表的

表面结构稳定,该结果与 Wu 等^[13]的观点一致。

图 4(a),(b),(c),(d) 给出了 A 类模型 Cd, Te 表层及内层原子的局域和分波态密度, (图 4 中实线 S 分波, 虚线 P 分波, 下图同), 图 4(a),(b),(c),(d) 与图 3(a) 比较, 可以发现, M 峰的劈裂主要由于表面原子 Cd 的 S 分波与体内 Cd 的 S 分波的所处能量位置不同而造成的, L 峰主要由 Te 的 S 分波贡献, 表面存在对此峰位置和形状影响不大,

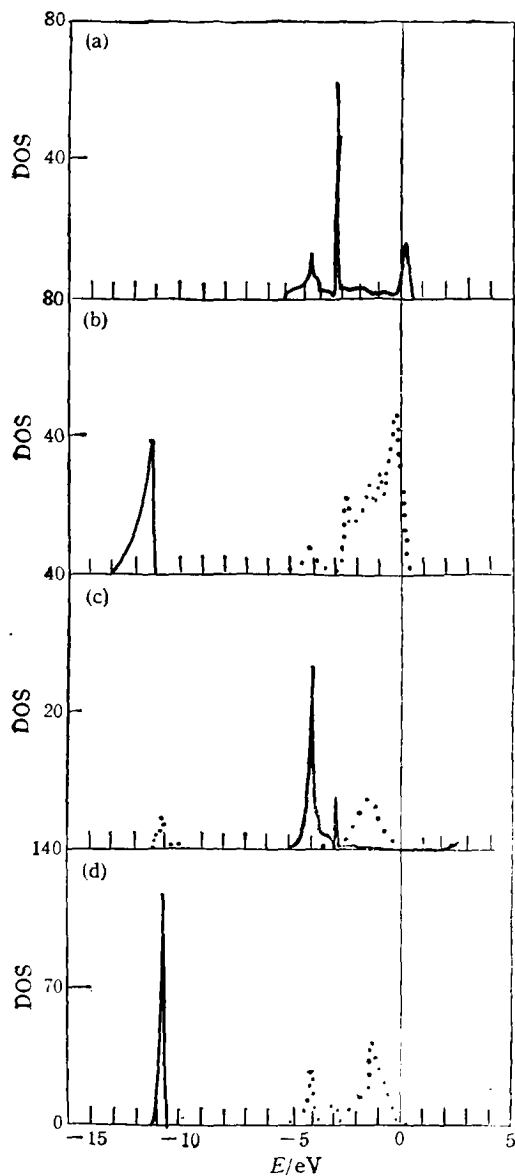


图5 B类 Slab 模型表层及内层 Cd, Te 原子的局域及分波态密度 (a) Cd 表层原子(第12层) (b) Te 表层原子(第1层) (c) Cd 内层原子(第6层) (d) Te 内层原子(第7层)

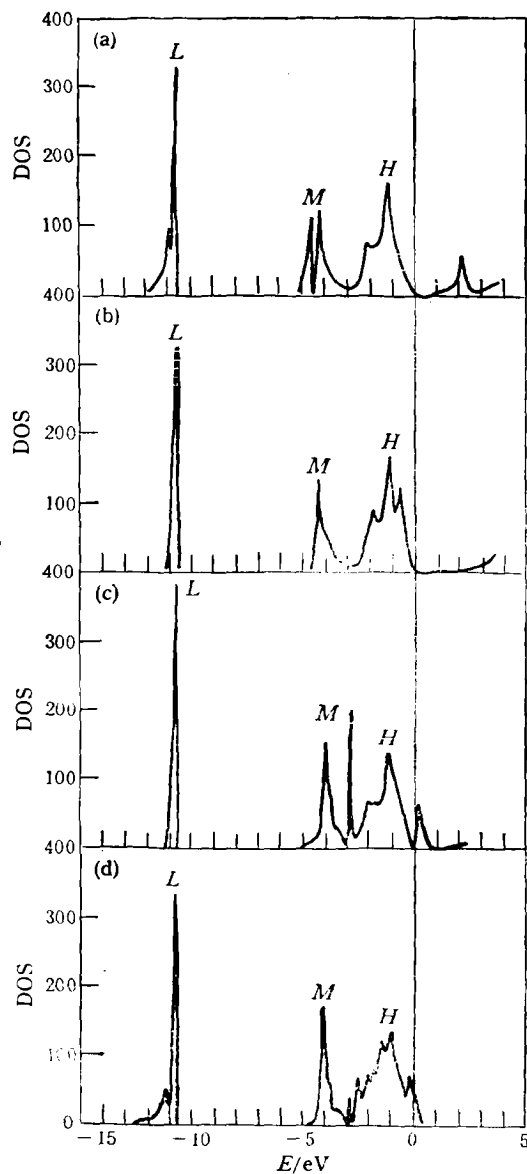


图6 A, B 两类模型 Cd, Te 表面的总态密度 (a) A 类模型 Cd 表面 (b) A 类模型 Te 表面 (c) B 类模型 Cd 表面 (d) B 类模型 Te 表面

H 峰主要由 Te 的 P 分波贡献,该峰形状改变主要由于表面 Te 原子存在引起。

图 5(a),(b),(c),(d) 给出了 B 类 Slab 模型 CdTe 表面及内层原子局域态密度,图 5(a),(b),(c),(d) 与图 3(b) 比较,不难看出, M 峰与 H 峰之间新峰是由于表面 Cd 原子的 S 分波造成的,而伸入禁带的态也主要是表面原子 Cd 的 S 分波贡献,但其中含有 Te 原子部分波与其杂化贡献,同时 Te 的 S 分波峰在表层原子中有所宽化,这在图 3(b) 中主要表现在 L 峰有一很小伴峰出现。通过观察图 5(b) 可以发现,该类模型表面态密度中 H 峰中有许多小峰存在主要由于表层 Te 原子的 P 分波造成的,是 Te 表面产生的表面态在态密度图中的体现。

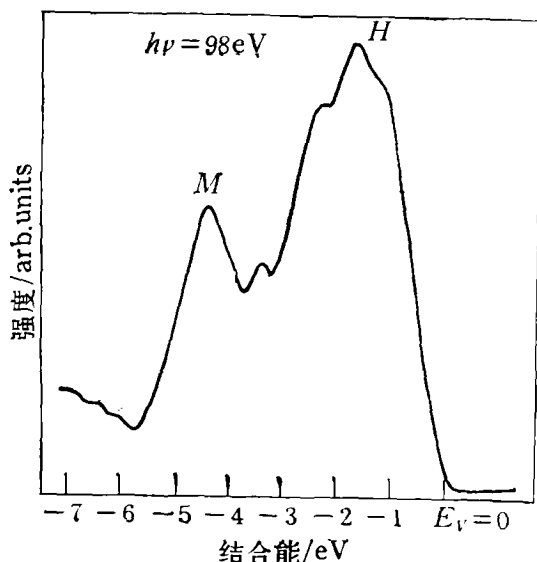


图 7 同步辐射 CdZnTe (111) 表面光电子能谱

最后,我们定义 A 类 Slab 模型中正表面第 1 层取到第 6 层原子的态密度总和为 A 类模型的 Cd 表面总态密度,而从第 7 层取到第 12 层(背表面)原子态密度总和为 A 类模型的 Te 表面总态密度,此外对层数的定义,是取每一原子层面为一层,见图 1。对 B 类表面也可作同样定义,但因在模型中上下表面最外层原子种类与 A 类模型相反,所以 B 类模型的 Cd 表面总体态密度为从第 7 层取到第 12 层(背表面)原子态密度总和,而 B 类模型的 Te 表面总体态密度为正表面第 1 层取到第 6 层原子态密度总和,这样选取主要是因为实验所用同步辐射光源能量为 98 eV,射入晶体表面深度一般可认为是 5 到 6 个原子层所致。图 6(a),(b),(c),(d) 分别给出了在上述定义下 A , B 类模型的 Cd, Te 表面的总态密度,比较图 6(a),(c) 两种模型的 Cd 表面总态密度,可以发现两者有较大区别,其中图 6(a) 的 M 峰劈裂和图 4(b) 的 M 峰 H 峰之间新峰出现及有一峰出现在禁带的特征均在图 3(a),(b) 中有所体现,而图 3(a),(b) 的 H 峰的峰形特征则主要由 Te 表面的局域态密度特征决定。杨等利用同步辐射加速器研究了 $\text{Cd}_{0.9}\text{Zn}_{0.05}\text{Te}(111)$ 表面的芯能级位移及价带光电子能谱^[17],其价带光电子能谱结果示于图 7。从芯能级分析知道,原子 Cd 占有相当大的比例,价带谱也由原来的两峰变为三峰,新产生的峰居于 M 峰和 H 峰之间,且强度远小于 M , H 峰强度。通过比较图 7 与图 6(a),(c) 两类 Cd 表面总态密度,同时考虑到我们在文献[9]中对价带谱峰的位置的讨论,即实验所测 M , H 峰分别位于 -1.76 eV 和 -3.43 eV ,与理论所得 -1.74 eV 及 -3.28 eV 一致,而实验所测新峰位置为 -2.46 eV ,图 6(c) 所示 B 类模型 Cd 表面 M 与 H 之间峰位为 -2.78 eV ,因此我们认为新峰由 B 类模型 Cd 表面产生,实验中表面以 B 类模型的 Cd 种表面含量(几率)为少,这正说明了该类表面较另一类 Cd 表面不稳定。对于 Te 类表面,没有相应实验,但通过分析不难得出 A 类模型的 Te 类表面稳定, B 类模型的 Te 类表面不稳定类似结论。即以 $\text{Cd}(\text{Te})$ 为表层原子的表面,若 $\text{Cd}(\text{Te})$ 原子与 $\text{Te}(\text{Cd})$ 原

子成三键,而有一悬挂键,则较稳定(示于图 1(a)),反之,则不稳定(示于图 1(b))。

4 结 论

通过研究 CdTe (111) 表面两种模型四类表面的电子结构,不仅给出了各类表面的总态密度,局域及分波态密度,分析了各表面态及分波态密度构成,而且与实验比较研究了四类表面的稳定性。结果表明:表层原子与其它原子成三键而有一悬挂键的要比表层原子仅与其它原子成一键而有二悬挂键的表面稳定,该结论与 Wu 等的实验结果一致。本文的研究同时为 CdTe (111) 表面吸附与 CdTe 有关的界面问题的研究作了准备。

- [1] E. Symposium, Properties of II-VI Semiconductors: Bulk Crystals, Epitaxial Films, Quantum Well Structures and Dilute Magnetic Systems (American Materials Research Society, Nov. 27—Dec. 1, 1989).
- [2] M. A. Haase, J. Qiu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59** (1991), 1272.
- [3] Z. Yu, J. Ren *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61** (1992), 1266.
- [4] D. A. Scribner *et al.*, *Proc. IEEE Circuits and Devices*, **79** (1991), 66.
- [5] J. Britt and C. Ferekides *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993), 2851.
- [6] S. Y. Wang, G. Horsburgh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63** (1993), 857.
- [7] N. Mikami, C. Nagao *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991), 433.
- [8] P. M. Young and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, **B43** (1991), 12057.
- [9] 张海峰、李永平等,物理学报 **44**(1995).
- [10] 张海峰、李永平、黄新堂,物理学报 **43**(1994),622.
- [11] 李永平、张海峰、潘必才,物理学报 **43**(1994),803.
- [12] 张海峰、李永平,量子电子学, **10**(1993),243.
- [13] Y. S. Wu, C. R. Becker *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44** (1991), 8904.
- [14] O. K. Anderson, *Phys. Rev.*, **B12** (1975), 3060.
- [15] Su—Huai Wei and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 2340.
- [16] I. M. Tsidilkovski, Band Structure of Semiconductors Pergamon (Oxford, 1982).
- [17] F. Y. Yang, R. C. Fang, *Chinese Physics Lett.*, **11** (1994), 642.

A STUDY ON THE STRUCTURAL STABILITY OF CdTe (111)

LI YONG-PING¹⁾²⁾ ZHANG HAI-FENG³⁾ FANG RONG-CHUAN²⁾ YANG FENG-YUAN²⁾

1) (*Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

2) (*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

3) (*Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

(Received 5 April 1994)

ABSTRACT

By using the Linear Muffin-Tin Orbital method (LMTO), the electronic structure of A and B CdTe(111) slab model with four kind of surfaces are calculated, the total, local and partial density of states for these models are presented. The structural stability is discussed by comparing with the results from synchrotron radiation experiment and inferred the possible structure for the surface atom on clean CdTe (111) which agree well with Wu's results.

PACC: 7320