

CdTe(111)表面碱金属吸附 的电子结构特性研究

张海峰

(冶金工业部钢铁研究总院, 北京 100081)

李永平 方容川 班大雁

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(1995 年 6 月 5 日收到; 1995 年 7 月 31 日收到修改稿)

从理论和实验两个方面对 CdTe(111)表面碱金属吸附的电子结构特性进行了研究. 实验结果表明碱金属 K 在 CdTe(111)表面吸附是 Cd 替位吸附, 它影响了 CdTe(111)表面的表面态分布, 产生了费密钉扎现象. 在理论方面, 首先采用线性糕模轨函数(LMTO)方法对 CdTe(111)表面的 K 吸附电子结构特性作了研究, 得出了与实验符合的结果. 对碱金属在 CdTe(111)表面的吸附电子结构特性系统对比研究表明 CdTe(111)表面的碱金属吸附特性不仅受碱金属原子序数的影响, 而且与碱金属原子的内层电子组态有关.

PACC: 7320; 7120; 3120R

1 引 言

对于碱金属单原子层与 Si 及 III-V 族半导体所组成的吸附系统的研究吸引了许多理论和实验工作者的注意力, 其主要原因在于, 它提供给我们一个了解金属/半导体界面演变的模型体系. 对于该类体系的研究, 可以使我们深入了解有关费密钉扎、肖特基势垒形成、电荷转移、半导体金属化等现象产生的微观机理, 这无论在理论还是实验方面都有着重大的意义^[1]. 目前半导体 Si 及 III-V 族化合物碱金属吸附的理论和实验工作有不少, 但它们之间仍有一定分歧^[2]. 不过, 可以想见, 这些分歧将随着实验工作的深入, 理论的完善与发展及对半导体表面碱金属吸附的进一步探讨而逐渐消失.

II-VI 族半导体可用来制造 X 射线及 γ 射线探测器、太阳能电池或采用两种材料组成异质结制作红外探测器等, 成为近年来半导体研究的重点, 专家们曾预言: II-VI 族半导体将成为光电子、光量子及红外探测技术中最有前途的基础材料之一^[3-5]. CdTe 是 II-VI 族化合物中有代表性的半导体材料, 在材料研究和器件应用中倍受青睐, 但对于 II-VI 族界面的研究较 Si 及 III-V 族来说仍然很不深入. 本文在以往工作基础上^[6-8], 首先利用同步辐射光源研究了 CdTe(111)清洁表面及其碱金属 K 吸附表面的光电子能谱, 然后采用线性糕模轨函数(LMTO)方法求解了 CdTe(111)清洁表面及其 K 吸附的表面电子结构, 并与实验作了对比. 最后采用同样的方法, 从理论上系统研究了碱金属吸附的电子结构特性, 指出了不同碱金属吸附时, 电子结构之间的区别和联系, 该方面结果有待实验验证.

2 实验结果

经过机械抛光的样品($\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$)在放入样品室前,先在 2.5 % 的 Br-酒精溶液中浸泡 2.5 min,再用酒精清洗,此方法可消除可见表面缺陷和杂质原子.样品放入样品室后,用 Ar^+ 离子轰击高温退火得到清洁 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}(111)$ 样品,这时绝大多数的 Te 原子已分离出表面.在样品经过上述处理后,便可采用同步辐射光源研究清洁 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}(111)$ 表面的光谱特性,在研究表面吸附特性时,以 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}(111)$ 清洁样品为基底,通过蒸发手段将碱金属蒸发到 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}(111)$ 表面上,采用控制蒸发速度和蒸发时间来控制碱金属的吸附层厚度,在不同吸附层厚度下,均采用同步辐射光源研究其表面吸附的光谱特性.

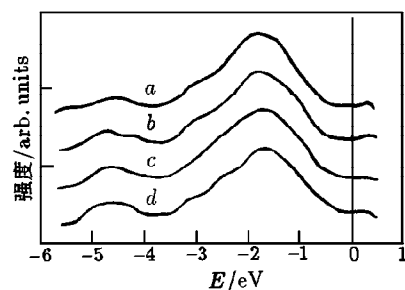


图1 $\text{CdZnTe}(111)$ 表面的光电子能谱

在获得结果后,采用 Voigt 函数来进行数据分析,使用线性函数去除背景的二次电子发射.所得吸附表面在不同时间的光电子能谱示于图 1,其中曲线 a, b, c, d 分别是吸附 6, 8, 10, 13 min 时的结果,对比曲线 a, b, c, d 可以发现,谱线的总体形状变化不大,而位于图 1 中低能端的谱峰位发生了向费密能级移动的现象,在主峰的左面有一肩膀随 K 吸附厚度的增加而逐渐出现.曲线 c 恰为吸附原子厚度为一个单原子层的结果,它的价带顶附近有一较高的包,这是金属原子在态密度中的体现,在

-1.76 eV 处有一较宽的峰,在该峰左侧 -3.02 eV 处还有一个肩膀,同时在 -4.72 eV 有一个峰,其右侧有一肩膀,转折点在 -4.42 eV .从芯能级结果分析发现,随着 K 吸附厚度的增加,Cd 的 4d 芯能级能谱峰形发生了很大变化,如果仍按清洁表面分析时所采用的体态和表面态两套谱去拟合,不能达到拟合精度,考虑到金属态的 4d 芯能级贡献时才能达到拟合精度.因此我们推断是 K 的 Cd 替位吸附.这种现象在 Ti/CdTe 研究中也出现过^[9].与此相对应的 Te 的芯能级随 K 吸附变化不明显.由此我们不难得到,当碱金属在样品表面吸附一个单原子层以下时(所谓一个单原子层以下是指吸附的 K 原子数较原来表面单层原子数少的情况),表现为对表层原子替位并与次层原子成键的形式,被替位的 Cd 以原子状态游离在表面,而且随着吸附的增多而增加,直到一个单原子层.这个过程是一替位过程;当原子超过一个单原子层时,碱金属原子对 Cd 孤立原子数的影响不大,这是一个碱金属原子在表面积累的过程,可发展为半导体/金属界面的问题.在进行理论研究之前,首先说明两个问题,因为样品中 Zn 的含量较少,在理论研究中不考虑它的影响;因为实验中仅发现碱金属对 Cd 原子的替位,理论模型仅考虑 Cd 替位情况.

3 理论结果

有关模型和所使用的方法可参见文献[7,8],在此不再详述,但为了讨论方便起见,仍然将所采用的两类模型示于图 2(a), (b),分别为模型 A, B,在定义层数时,分别以吸附位

置为第一层原子, 向 Slab 层内依次为第二层, 第三层……

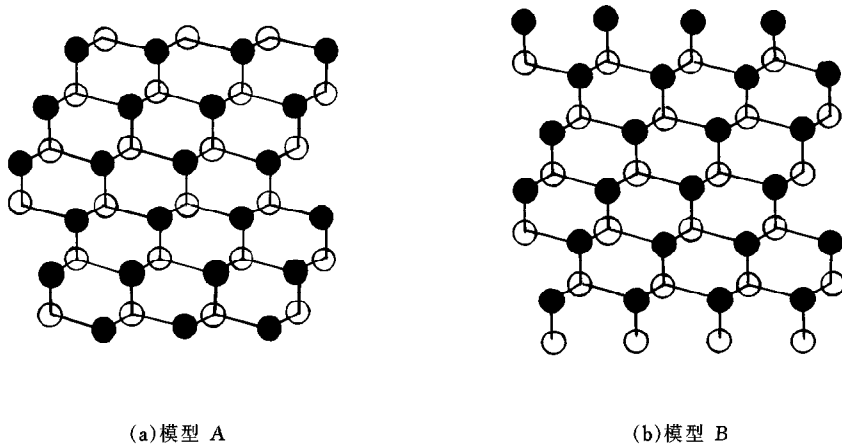


图 2 CdTe(111)表面的 Slab 模型

虽然在文献[7]中, 我们已得到表层原子与次层原子成三键而有一悬挂键的情况(模型 A)要比表层原子与次层原子成一键而有三悬挂键的情况(模型 B)稳定, 但由于 ZnS 结构的化合物沿(111)方向的反对称性, 我们仍将这两种情况的以 Cd 原子为表层原子的表面替位吸附结果同时给出, 后面讨论中也将发现它们在实验中是同等重要的.

为了便于对比和讨论, 我们首先给出两模型 K 替位吸附时的总态密度结果并示于图 3(a), (b), 此处所示态密度并非整个 Slab 层状结构的总态密度, 而是针对实验中所用的 96 eV 的光子能量来考虑的. 在这种光子能量下, 光电子能谱仅能反应 5—6 个原子层厚度的信息, 因而此处总态密度是靠近吸附原子 6 个原子层的局域态密度的叠加, 可以想见, 这样的结果要比取整个 Slab 的总态密度更易于与实验结果对比. 观察图 3(a), (b), 可以发现, 两者在总体形状上相似, 但在 $-5.0-0.0$ eV 之间的态密度细微结构上有一定区别. 如图 3(a)在 -2.0 eV 处有一小峰, 在 -0.69 eV 处有一锐峰, 左右两边各有一个肩膀; 在图 3(b)中 -1.0 eV 处有一峰, 且峰右边较平滑, 无伴峰, 左边有一伴峰在 -2.0 eV, 但两者都有一明显特征, 即有态伸入禁带中, 这正是碱金属吸附的费密钉扎现象. 为了清楚地看出两者的区别和便于与实验比较, 图 4

(a), (b), (c), (d)和图5(a), (b), (c), (d)分别给出了对应于图 3(a), (b)两模型的局域态密度, 依次为(a)第一层原子 K(吸附原子), (b)第二层原子(Te), (c)第三层原子(Cd), (d)第六层原子(Te)的局域态密度. 比较图 4(b)和(d)可以发现, 由于表面吸附, 第二层原子(Te)的局域态密度较内部的 Te 原子有很大区别. 通过观察第一层原子(K)的局域态密度可知, 这种区别的原因在于第二层 Te 与第一层 K 相互结

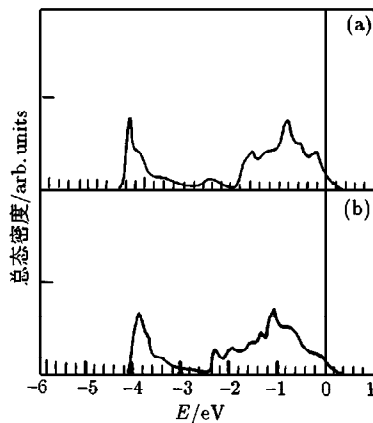


图 3 CdTe(111)表面 K 原子吸附总态密度 (a)模型 A; (b)模型 B

合成键造成的,图4中除 -4.0 eV 外,还有两明显的杂化峰,一个位于 -2.0 eV ,一个恰在费密能级上,前者在图3(a)中表现为一小峰,后者表现为一个肩膀.将图4(c),(d)与文献[6]中体态的Cd,Te局域态密度相比,可以发现均有小的区别,这一方面证实了表面对材料物性的影响,同时也说明12层的Slab模型仍有些薄,如果条件允许可用更厚的Slab模型,理想情况应为内层原子的局域态密度与体态完全相同.通过对模型分析,我们既可以认为上述结果是模型A的Cd表面K原子替位吸附,也可以认为是模型B的Te表面K直接吸附.这种影响可用成键特性、悬挂键规律以及Cd原子与K原子的最外层价电子的不同来讨论,因为涉及较多文献间的图谱对比,本处不再详细讨论.对于图5也可作类似

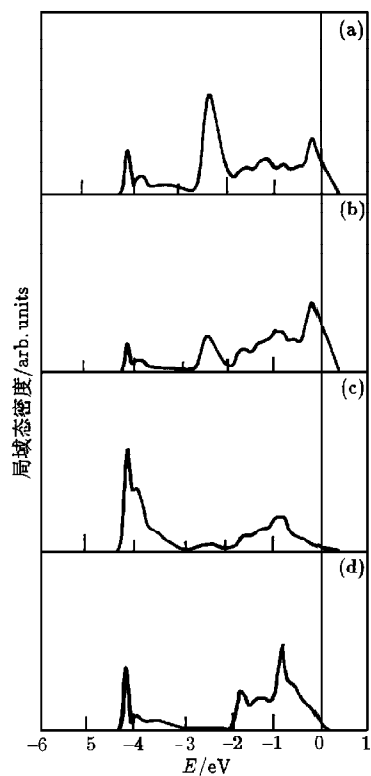


图4 模型A的CdTe(111)表面K原子吸附局域态密度 (a)第一层原子(K);(b)第二层原子(Te);(c)第三层原子(Cd);(d)第四层原子(Te)

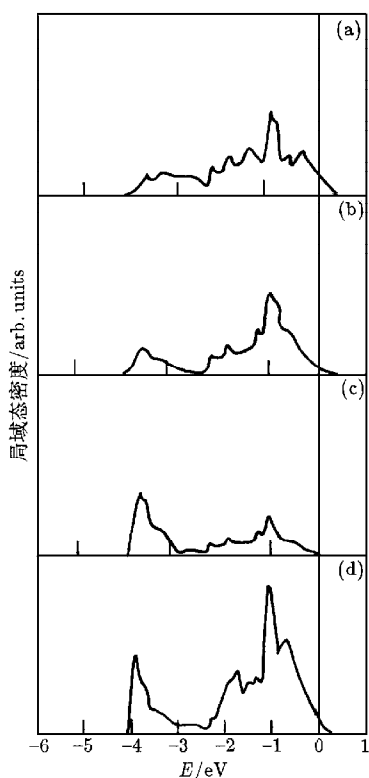


图5 模型B的CdTe(111)表面K原子吸附局域态密度 (a)第一层原子(K);(b)第二层原子(Te);(c)第三层原子(Cd);(d)第四层原子(Te)

讨论.比较图4与图5可以看出,图5(b)和图5(d)较图4(b)和图4(d)要接近,这种区别产生的原因可以从两类模型的结构上看出,图4所对应的模型每个Te原子与三个K原子成键,而图5则是每个Te原子与1个K原子成键,前者的相互作用较后者大,从图4(a),(b)和图5(a),(b)可以看出前者具有较多的K和Te的杂化峰,而后者较少(仅有一明显杂化峰,在 -0.9 eV 处).不仅如此,我们从图4(a)和图5(a)还可以看出K的局

域态密度也有较大区别, 这是与第二层 Te 原子不同的相互作用造成的.

在把理论计算与实验结果比较之前, 我们不妨先分析一下 A, B 两类表面的原子排布特征, 通过观察图 2(a), (b), 我们知道 A 类, B 类表面是在选取模型时平移了一个单原子层, 也就是说将 A 类表面下表面去掉一层原子就是 B 类表面下表面的原子排布特征. 但无论如何, 从下表面去掉多少层原子也不可能得到上表面的原子排布特征. 反之亦然. 由此我们便可以得出实验中选取哪一个 (111) 面做对结果的影响是相当大的. 比较图 3(a), (b) 和图 1 曲线 c, 可以发现图 3(b) 与图 1 曲线 c 更加接近, 也就是说实验中所测的结果应为模型 B 所对应的 Cd 表面的 K 替位吸附情况, 这个结论得到了实验的验证. 对比图 3(b) 与图 1 曲线 c 可以发现两者在峰位的具体数值上有差别, 对应于图 1 曲线 c 的图 3(b) 中的几个峰依次为 -1.05 , -2.33 , -3.90 eV, 其中 -3.90 eV 处峰的右端有一肩膀, 其转折点在 -3.61 eV, 两者之间的差依次为 0.71 , 0.669 , 0.82 , 0.81 eV, 由前两峰的差值可知, 两者之间的系统误差约为 0.70 eV, 这是由于实验所定价带顶与理论 Fermi 能级差所致, 但后一峰与转折点却相差 0.81 eV 左右, 我们认为这是由于实验中在 -6.0 eV 处还有一较高的峰对他们的影响所致.

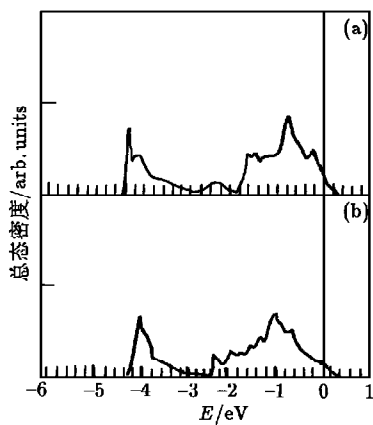


图 6 CdTe(111) 表面 Na 原子吸附总态密度
(a) 模型 A 的 Na 原子吸附; (b) 模型 B 的 Na 原子吸附

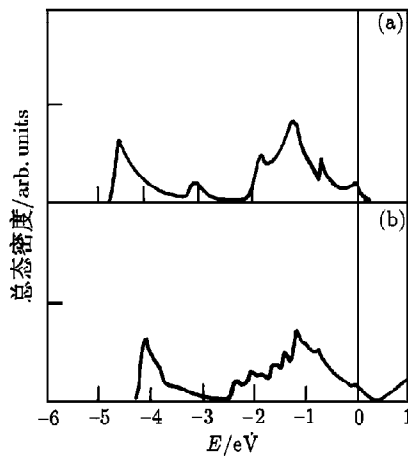


图 7 CdTe(111) 表面 Cs 原子吸附总态密度
(a) 模型 A 的 Cs 原子吸附; (b) 模型 B 的 Cs 原子吸附

图 6(a), (b) 和图 7(a), (b) 分别给出了模型 A, B 碱金属 Na 和 Cs 的替位吸附时的结果. 比较图 3(a), (b) 与图 6(a), (b) 及图 7(a), (b), 可以发现, K, Na 的吸附特性在 A 类表面几乎相同, B 类表面有一定区别, 这是由于 A 类表面只有一个吸附原子与 Te 成键, 对 Slab 内原子影响较小, 而 B 类表面有三个吸附原子与 Te 成键, 对 Slab 内原子影响较大所致. K, Na 与 Cs 的吸附特性从态密度的峰形、峰位上来看就有很大的区别, 峰位整体向低能移动了 0.50 eV, 表明 Cs 的作用要比 K, Na 的大得多, Cs 与 Te 成键作用更强. 而且通过对 Cs 吸附时的局域态密度分析, 我们发现在 A 类模型 Cs 吸附时第一、二层之间明显地存在着成键、反键与非键峰, B 类模型只有成键和反键峰. 这些特征均与 K, Na 吸附时不

相同. 综合以上结果可作如下分析: K, Na 的吸附特征相似, Cs 与前两者有很大区别, 它们的价电子数又是相同的, 究其原因应该这是由于内层电子的组态造成的, Na, K 内层有 s, p 电子, Cs 内层除了有 s, p 电子外还有 d 电子, 我们认为这正是上述差别产生的原因之所在. 这样一来, Li 内层只有 s 电子, Na, K 内层有 s, p 电子, Cs 内层还有 d 电子, Fr 还有 f 电子存在, 可将碱金属 $CdTe(111)$ 表面吸附的电子结构特性分为四类.

对比图 3(b) 与文献[8]图 6(b), (c) 可以发现, 前者低能端的峰较后者的 M 峰更靠近费密能级, 同时前者中的 -2.33 eV 峰是后者没有的. 这恰与碱金属 K 随覆盖度增加而在实验光电子能谱中所体现出的变化规律相符.

4 结 论

通过以上研究, 我们不难得出如下结论: 两类模型 A, B 的选取是与实验比较所必须的, 缺一不可, 它使我们更深刻认识到 ZnS 结构半导体在 (111) 方向上的反对称性对实验结果的影响, 为我们进一步研究界面体系奠定了基础; $CdTe(111)$ 表面的 K 吸附结果的理论与实验相符合, 证明了替位模型的正确性; 对 $CdTe(111)$ 表面碱金属的系列对比研究, 显示出了电子结构特性不仅与吸附表面的种类有关, 而且与碱金属内层电子的组态有关.

- [1] Shiwu Gao and Dingsheng Wang, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 8812.
- [2] H. P. Bonzel, A. M. Bradshaw and G. Ertl, *Physics and Chemistry of Alkali Metal Adsorption* (Elsevier, New York, 1989).
- [3] E. Symposium, *Properties of II-VI Semiconductors: Bulk Crystals, Epitaxial Films, Quantum Well Structures and Dilute Magnetic Systems*. Nov. 27—Dec. 1, (1989), American Materials Research Society.
- [4] M. A. Haase, J. Qiu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1272.
- [5] Z. Yu, J. Ren *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1266.
- [6] 张海峰、李永平等, 物理学报, **44**(1995), 280.
- [7] 张海峰、李永平等, 半导体学报, **16**(1995), 811.
- [8] 李永平、张海峰等, 物理学报, **44**(1995), 788.
- [9] B. M. Trefas, H. F. Meyer III *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**(1990), 2055.

ELECTRONIC STRUCTURE OF ALKALI-METALS ADSORBED ON CdTe(111) SURFACES

ZHANG HAI-FENG

(*Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081*)

LI YONG-PING FANG RONG-CHUAN BAN DA-YAN

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

(Received 5 June 1995; revised manuscript received 31 July 1995)

ABSTRACT

The electronic structure of CdTe(111) surfaces with adsorbed alkali metals has been explored by synchrotron radiation and LMTO method. The experimental results showed that the surface states were redistributed when K-adsorbed and Fermi-pinning phenomena appeared. Theoretical calculations of K adsorbed on CdTe(111) surfaces agree well with the experiment. A systematic study of alkali metals adsorbed on CdTe(111) surfaces showed that the electronic structure characteristics not only depend on the atomic number of the alkali metals, but are also related to the core electron configurations.

PACC: 7320; 7120; 3120R