

CdTe(110)弛豫表面电子态的计算

贾 瑜 范希庆 马丙现

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(1996 年 12 月 6 日收到; 1997 年 1 月 31 日收到修改稿)

利用形式散射理论, 采用次近邻的紧束缚模型计算了 CdTe(110)弛豫表面的电子结构, 给出了总体、局域及分波态密度, 并给出了表面能带. 所得到的结果与实验和第一原理计算结果符合得很好. 通过分析表面态的变化, 指出表面发生弛豫的原因主要是阴阳离子的 p 态电子的相互作用加强所致.

PACC: 7320

1 引 言

CdTe 半导体表面因具有优良的光敏探测及可见光显示特性而受到广泛重视^[1,2]. 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、太阳能转换装置等方面具有广阔的应用前景^[3,4], 而且还可以和 HgTe 混合制成 $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ 合金半导体, 制成较宽波段的新型探测器. 尽管如此, 人们对 CdTe 的研究仍不够深入, 特别是对表面和界面电子结构的研究并不多见^[5,6]. 像 III-V 族半导体和其他 II-VI 族半导体一样, 弛豫 (110) 面的几何结构具有很大相似性. 阴离子 (例如 Te 原子) 相对于理想表面原子位置向外移出, 而阳离子 (例如 Cd 原子) 向里移动. 近年来, 在实验上对 CdTe 表面几何结构进行了很多研究. 如弹性低能电子衍射 (ELEED) 实验^[7,8] X 射线驻波 (XSW) 实验^[9] 给出了大致相同的结果. 理论上, 许多计算所得到的结果也证实了这一点. Yang 和 Duke^[9] 采用了最近邻的紧束缚模型用总能最小计算得到同实验相符的结论. 最近, Kendelewice 等^[10] 用全势的线性丸盒轨道 (FP-LMTO) 方法计算给出了和实验十分符合的表面原子弛豫数据. 这些结果说明 CdTe(110) 的几何结构已基本确定. 然而对 CdTe(110) 表面的电子结构的研究并不多见^[7,9], 特别是能与实验定量比较的计算更为少见. 本文在 Pollmann 等^[11-13] 提出的形式散射理论框架下, 采用紧束缚近似考虑至原子的次近邻相互作用, 来研究弛豫后的 CdTe(110) 表面电子结构. 给出表面原子的总体、局域和分波态密度; 分析表面态及其构成并与实验进行比较, 并据此指出表面弛豫的原因主要是 p 态电子作用加强引起的.

2 理论方法

将表面看成三维周期固体受到一个局域的微扰, 使用格林函数进行问题的研究是非常方便的, 也是直接有效的^[11-13]. 这种方法的具体步骤是: 首先定义一个无微扰完整体

系的哈密顿量 H_0 ; 第二步用一套合适的基矢组表示出 H_0 的本征态, 本文使用文献[14]考虑二近邻的紧束缚哈密顿量描述基体材料, 相应的波函数用原子轨道基矢展开; 第三步引入一个表面势 U^s 和弛豫势 U^{rel} 作为体系所受到的局域微扰, 体系的哈密顿量的本征值可由 Dyson 方程求得. 于是弛豫的表面体系的哈密顿量可写为

$$H_s = H_0 + U^s + U^{rel}. \quad (1)$$

如果认为 U^s 和 U^{rel} 是逐次微扰, 则相应的理想表面和弛豫表面体系的格林函数为

$$G^s = G_0 + G_0 U^s G^s, \quad (2)$$

$$G^{rel} = G^s + G^s U^{rel} G^{rel}. \quad (3)$$

这里 $G_0 = (E - H_0)^{-1}$ 是没有受到微扰时完整晶体体系的格林函数. 对于理想表面和弛豫表面的束缚态分别由如下公式确定:

$$D(E) = \det \| 1 - G_0 U^s \| = 0, \quad (4)$$

$$D(E) = \det \| 1 - G^s U^{rel} \| = 0. \quad (5)$$

总的态密度的变化可通过相移对能量的变分求得,

$$\delta N(E) = -\frac{1}{\pi} \frac{d}{dE} \arctan[\text{Im} D(E)/\text{Re} D(E)]. \quad (6)$$

计算时, 我们取层轨道表象, 布洛赫波函数为

$$\langle \mathbf{r} | m, \alpha, \mu; \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_{\mathbf{p}_j} e^{i\mathbf{q}(\mathbf{p}_j + \lambda_\mu^m)} \times \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{p}_j - \lambda_\mu^m), \quad (7)$$

式中 $\mathbf{p}_j$ 为表面原胞二维布喇菲格矢, λ_μ^m 为表面原胞中原子的位置矢量, N_2 为二维晶格的布喇菲格点数目, m, α, μ 分别表示表面原子的层数、原子轨道和表面原胞内的原子, $\mathbf{q}$ 为表面布里渊区的倒格矢. 在此表象下, 具有闪锌矿结构的 CdTe(110) 理想表面的格林函数矩阵元是

$$\begin{aligned} \langle m, \alpha, \mu; \mathbf{q} | G_0 | m', \alpha', \mu'; \mathbf{q} \rangle &= \frac{a}{2\sqrt{2}} \int_{-\sqrt{2}/a}^{\sqrt{2}/a} e^{ik_\perp(m-m')\pi a/\sqrt{2}} \\ &\times \{ [E^* - H_0(k_\perp, \mathbf{q})]^{-1} \}_{m, \alpha, \mu; m', \alpha', \mu'} d k_\perp. \end{aligned} \quad (8)$$

Pollmann 等^[11]认为, 产生理想(110)表面相当于将平行于(110)面的原子移去若干层, 以实现两个半无限大晶体的完全退耦. 这等于将被移去层上的原子轨道移至无穷远, 数学上相当于在这些原子的原子轨道上加一无穷大局域微扰. 在层轨道表象中, 产生理想表面的微扰矩阵元可写为

$$\langle l, \mathbf{q} | U^s | l', \mathbf{q} \rangle = \lim_{u \rightarrow \infty} u \delta_{\alpha, \alpha'} \delta_{\mu, \mu'} \delta_{m, m'} \sum_{m''=1}^N \delta_{m, m''}, \quad (9)$$

式中 N 是实现完全退耦的层数; l 是集合指标, 表示 m, α, μ . (9)式中对 m'' 的求和严格限制在被移去的原子层数 N 内. 我们考虑原子的次近邻相互作用, $N=2$. 相对于理想表面, 弛豫的(110)表面不仅原子间距发生了变化, 而且原子的键角也发生了变化. 正是由于键长和键角的变化才使得电子的能带结构发生变化. 在紧束缚方法中, 键长和键角的变化引起电子能带结构发生变化是通过紧束缚参数随键长和键角变化来实现的. 紧束缚参数随键角的改变通过计算键角的方向余弦变化得到, 紧束缚参数随键长的变化可近似由经验标度定则得到^[16],

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{d}{d_0} \right)^{-2}, \tag{10}$$

其中 $V_{\alpha\beta}^0$, $V_{\alpha\beta}$ 分别表示弛豫前后 α 原子轨道与 β 原子轨道的紧束缚相互作用参数, d_0 和 d 分别表示弛豫前后 α 原子和 β 原子之间的距离. 于是在层轨道表象中, 弛豫的相互作用矩阵元为

$$\langle l, \mathbf{q} | U^{\text{rel}} | l', \mathbf{q} \rangle = \langle l, \mathbf{q} | H_s | l', \mathbf{q} \rangle - \langle l, \mathbf{q} | H_0 | l', \mathbf{q} \rangle. \tag{11}$$

3 计算结果

具有闪锌矿结构的 CdTe, 晶格常数为 0.648 2 nm. CdTe(110)表面原胞如图 1 所示, 每个原胞中含有一个 Cd 原子和一个 Te 原子, 计算时考虑 Cd 原子的 4s, 4p 和 Te 原子的 4s, 4p 轨道作为布洛赫波函数展开的基函数. 描述体带的紧束缚参数列在表 1 中, 弛豫后的 CdTe(110)表面的原子移动位置数据列在表 2 中.

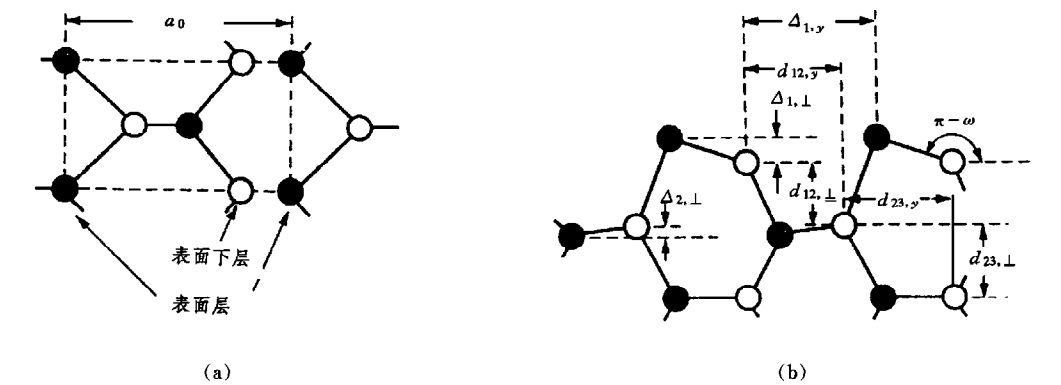


图 1 CdTe(110)表面原胞示意图(a)和侧视图(b) ●代表阴离子,○代表阳离子. a_0 为晶格常数

表 1 CdTe 的紧束缚作用参数(单位: eV)

	E_s	E_p	V_{ssu}^I	V_{spo}^I	V_{ppo}^I	V_{pprc}^I	V_{ssu}^2	V_{spo}^2	V_{ppo}^2	V_{pprc}^2
Te	-8.504	1.052	-1.272	1.1765	2.9125	-0.6701	0.000	0.000	0.1341	0.0127
Cd	-0.967	1.178		1.9062			0.000	0.000	0.1515	-0.0046

表 2 CdTe(110)表面原子弛豫数据^[10]

	$\Delta_{1,\perp}/\text{nm}$	$\Delta_{1,\parallel}/\text{nm}$	$d_{12,\parallel}/\text{nm}$	$d_{12,\perp}/\text{nm}$	$\Delta_{2,\perp}/\text{nm}$	$d_{23,\perp}/\text{nm}$	$\omega/(^{\circ})$
ELEED	0.0127	0.0784	0.0594	0.0241	-0.0028	0.0367	30.5
XSW	0.0120						
FP-LMTO	0.0114	0.0798	0.0573	0.0255	-0.0020	0.0363	29.5

计算得到的总体态密度如图 2 所示. 图 2(d)所对应的就是完整晶体 CdTe 的体态密

度.该结果和 LAPW 所计算的结果符合得很好,也同文献[9]计算的结果一致.总体态密度明显地分为三个峰,分别位于 $0-2.5$ eV, $-2.5-5.0$ eV, $-9.0-11.0$ eV 能区,而从 -5.0 到 -9.0 eV 之间是无能态的分布区.这些结果同 XPS^[9]的测量也是相符的.图 2(a), (b), (c) 分别给出了弛豫表面的表面层和表面下两层的层态密度.从中可以看出,相对于完整晶体态密度而言,弛豫的 CdTe(110) 表面在靠近价带顶 $E = -0.2$ eV 附近有一很尖锐的峰,且该峰所在位置比完整晶体的态密度所在位置对应的值大得多;在 $E = -1.0, -2.5, -4.2, -4.8$ eV 也有这样的峰存在,这些峰的峰值大小随表面下原子层数的增加而急剧衰减.这些峰值所对应的就是表面态的位置,这些态分别是由产生表面和表面原子弛豫引起的.在禁带区,没有表面态存在.这说明 CdTe(110) 弛豫表面表现半导体性质而不表现金属性质.

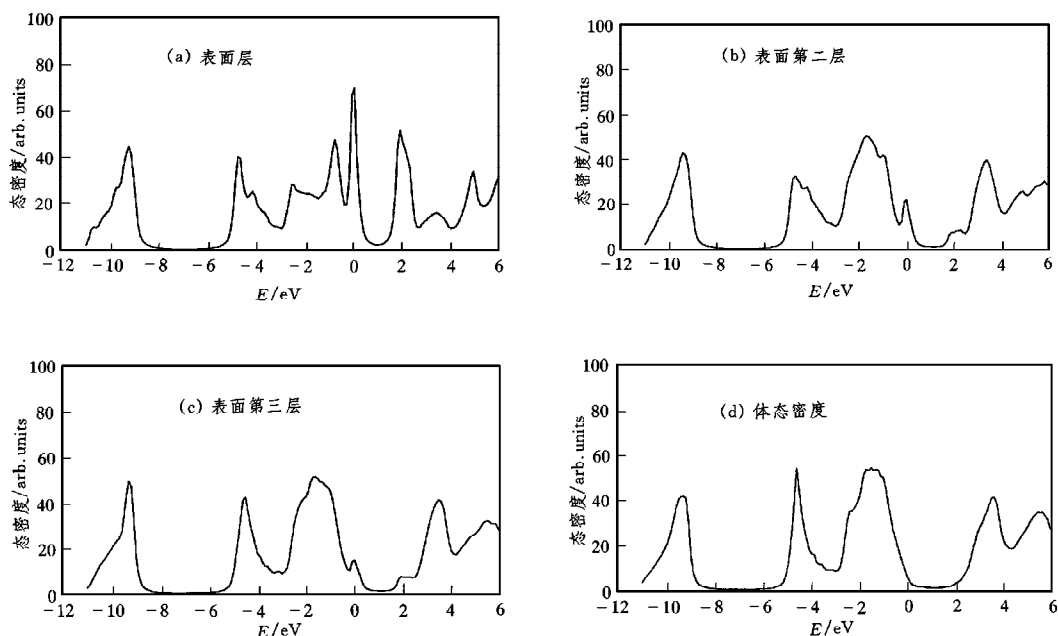


图 2 CdTe(110) 表面层态密度 (a) 表面层层态密度, (b) 表面第二层层态密度, (c) 表面第三层层态密度, (d) 总体态密度

图 3(a), (b) 给出了完整晶体 Cd 和 Te 原子的分波态密度, 图中实线对应于 Te 原子的 s 和 p 分波态密度, 虚线对应于 Cd 原子 s 和 p 分波态密度. 由此可知, 价带总态密度的主要特征是由 Te 原子的态密度特征体现的, 这与 CdTe 中每一个 Te 原子提供 6 个价电子和每个 Cd 原子提供 2 个价电子相符. 也和 LMTO 方法计算结果一致^[15]. 从分波图中可以看出价带谱中能态较低的峰主要是 Te 原子的 s 分波的贡献, 而 Cd 原子的 s 分波和 p 分波对该峰的贡献很小. 在能区 $-5.0-2.8$ eV 范围内, 主要是 Cd 原子的 s 分波和 Te 原子的 p 分波共同贡献. 在能区 $0-6$ eV 范围内, 主要是 Cd 原子的 p 分波和 Te 原子的 p 分波共同贡献. 这个结论同文献[17]一致. 图 3(c), (d) 给出了表面层 Cd 和 Te 原子的分波态密度, 将它们和图 2(a) 相比较可以看出: $E = -0.1$ eV 表面态主要是 Te 原子的 p 态电子成分; $E = -1.0, -2.5$ eV 的表

面态主要是 Cd 原子和 Te 原子的 p 态电子成分; $E = -4.2, -4.8$ eV 处的表面态则含有 Cd 原子的 s 态电子和 Te 原子的 p 态电子成分.

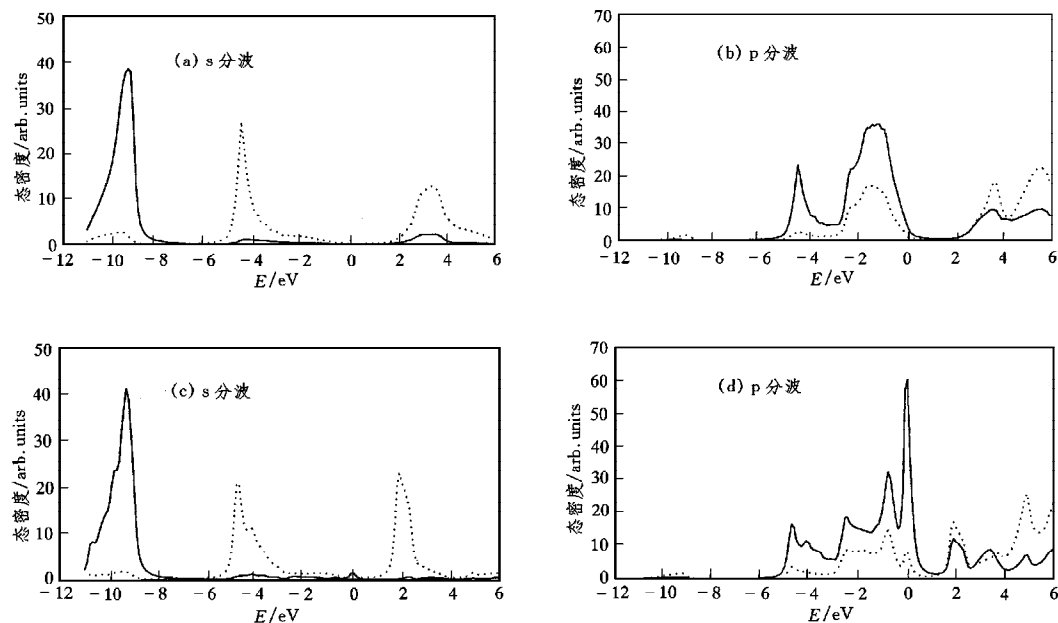


图3 CdTe(110)分波态密度 图中实线对应 Te 原子, 虚线对应 Cd 原子. (a) 为完整晶体的 s 分波态密度, (b) 为完整晶体的 p 分波态密度, (c) 为表面层的 s 分波态密度, (d) 为表面层的 p 分波态密度

图4为 CdTe(110)表面带结构. 其中(b)为弛豫的 CdTe(110)表面带结构, 这与实验上得到的角分辨的光电子谱^[18-20]基本符合, 同文献^[19]的结果相比, 除价带顶附近的表面带态的位置高 0.1 eV 左右, 其他表面带态的位置及随布里渊区中波矢的变化趋势均相符. 为了便于比较分析, 我们也给出了理想的 CdTe(110)面的表面带结构, 如图4(a)所示. 两种情况下都引起了表面悬挂键态和背向键态. 先考虑理想的 CdTe(110)表面: 产生理想表面后, 主要有四条表面带态 s'_1, s_1, s_4, s_5 , 在 -1.0 到 -3.0 eV 之间也有较弱的共振态. s'_1 和 s_1 分别是表面 Cd 阳离子和 Te 阴离子两个 sp^3 键断开后产生的表面态, 含有 4s 和 4p 态电子的成分. 价带隙中的带态 s_4 主要是 Cd 离子的 4s 态, 同时也含有阴离子 Te 的部分 4p 态. s_5 位于阴离子 s 态的投影带的上边缘 -9.0 eV 附近, 主要表现出 Te 的 4s 电子态的特征. 弛豫后, 这些带态的位置和成分以及轨道特性都发生了变化. 由于阴离子向外移出, 阳离子向内移动, 键长的变化最多不超过 3%. s_4 和 s_5 具有很强的 s 态特性, 所以 s_4 和 s_5 仅有小的移动. 与理想的 CdTe(110)表面相比, 弛豫后的表面带有两个明显的变化. 一是在 0 — 5 eV 的能区内新的表面带 s_2 和 s_3 出现, 且 s_2 和 s_3 表现出很强的 p 态特性. s_2 在投影带内, 阴离子的 p 态电子占主要成分. s_3 处在价带隙内, 含有阴离子和阳离子的 p 态电子. 另一个显著的变化是在带隙中的两个悬挂键对应的表面态位置, 态密度的大小和轨道特性都发生了变化, s_1 和 s'_1 态的态密度大小明显减小. 在 X 点 s'_1 的位置向上移动了 0.7 eV, s_1 的位置向下移动了 0.3 eV. 同时 s_1 和 s'_1 的成分变得更加具有 p 态电子特

性.所有这些变化的结果是使体系能量平均每个原胞降低 0.84 eV 左右,这和文献[21]的结果很类似.由此我们得出,表面弛豫过程主要由阴离子的 p 态电子和阳离子的 p 态电子的相互作用加强引起的.

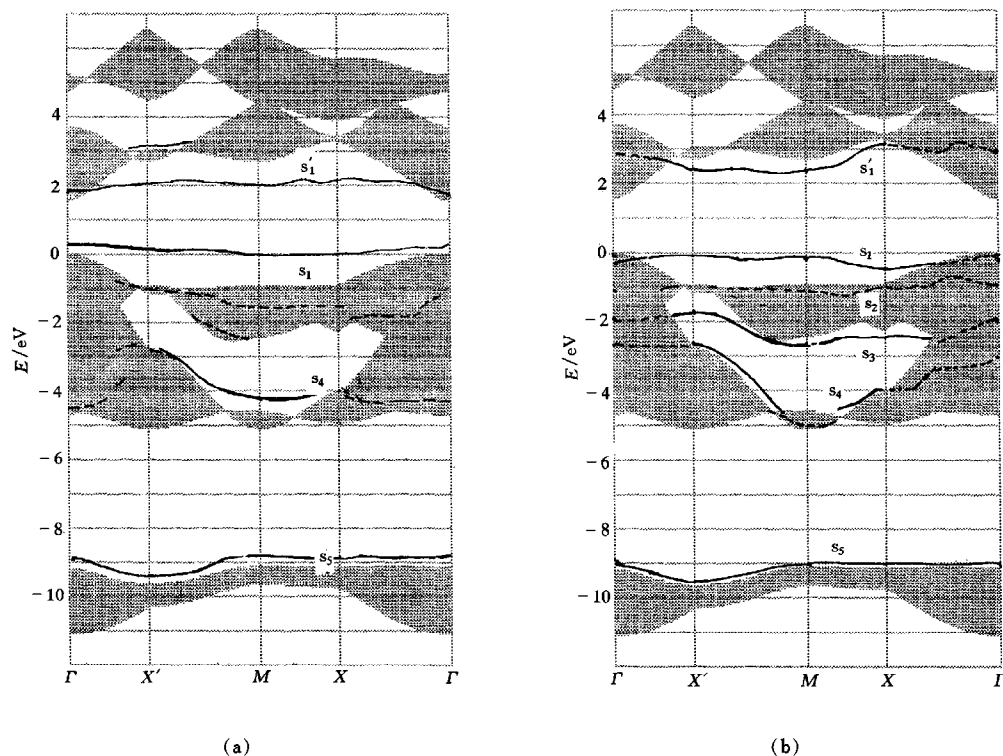


图4 CdTe(110)表面投影带结构 (a)理想的 CdTe(110)表面投影带,(b)弛豫的 CdTe(110)表面投影带

综上所述,我们得到弛豫过程是通过表面原子位置的移动来改变各原子之间的相互作用,以达到降低体系能量形成一个稳定的表面结构.这一过程主要是从以下两个途径实现的:一是降低表面悬挂键的能量,这主要通过两个悬挂键的电子转移和表面原子悬挂键的再杂化来实现;二是改变表面 Cd 原子和 Te 原子的相互作用以及表面层和次表面层的相互作用来实现.ELEED 实验和理论计算都表明,对于弛豫的(110)表面键长的改变是很小的.这说明导致 Cd 原子 p 态电子和 Te 原子 p 态电子的态密度有明显改变的原因是表面层 Cd 原子和 Te 原子之间的相互作用方式发生了改变.从成键的角度来看,Cd 原子和 Te 原子的杂化方式发生了变化.这可作如下解释:具有闪锌矿结构的 CdTe,每个 Cd 原子周围有 4 个 Te 原子,Cd 原子和 Te 原子之间形成类似金刚石结构的 sp^3 杂化,然后俩俩成键.出现表面后,由于表面环境和体内环境发生了改变,在理想情况下,Cd 原子和 Te 原子各有一个悬挂键.由于这时体系能量较高,体系处在不稳定的状态.电子结构趋向于能量较低的状态,一部分由 Te 提供的用于成键的在 Cd 原子悬挂键上的 p 态电子转移到 Te 原子表面悬挂键上,使之成为非键的电子态.Cd 上的悬挂键则变成空态.同时 Cd 原子的杂化方式由原来的 sp^3 杂化退化为 sp^2 杂化,导致 Cd 的 s 态电子和 p 态电子能谱中出现

明显分裂现象. 相应的成键过程中, Te 的 p 态电子也有对应的分裂. 需要指出的是, Te 的 s 态电子无明显的分裂. 重新杂化的结果使得 Cd 原子移至表面层以下 0.006 nm 附近, 而 Te 原子略移到表面层以上 0.001 nm 附近, 形成两个表面子层. 表面层 Cd 原子与周围 3 个 Te 原子所成键近似在一个平面内.

4 结 论

本文通过对 CdTe(110)弛豫表面电子结构的理论计算, 定量地给出了与实验结果相符的价带能谱. 通过进一步分析价带谱中各分波成分的改变, 探讨了表面态的产生及表面弛豫的机制. 这些都为进一步研究 CdTe(110)表面吸附和界面奠定了基础.

感谢中三国副教授和李新建博士的有益讨论.

- [1] M. A. Haase, J. Qin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1272.
- [2] Z. Yu, J. Ren *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **61**(1992), 1266.
- [3] J. Britt, C. Ferekids *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2851.
- [4] S. R. Yang, G. Horsburgh *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 857.
- [5] A. Kahn, *Surf. Sci. Rep.*, **3**(1983), 193.
- [6] A. Kahn, *Surf. Sci.*, **168**(1986), 1.
- [7] C. B. Duke, *J. Vac. Technol.*, **A10**(1992), 2032.
- [8] C. Mailhot, C. B. Duke, *Surf. Sci.*, **149**(1985), 366.
- [9] Y. R. Wang, C. B. Duke, *Surf. Sci.*, **205**(1988), L760.
- [10] P. Kendelewicz *et al.*, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 10778.
- [11] J. Pollmann, S. T. Pantelides, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 5524.
- [12] M. Schmeits, A. Mazur and J. Pollmann, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 5012.
- [13] I. Ivanov, A. Mazur and J. Pollmann, *Surf. Sci.*, **92**(1980), 365.
- [14] D. N. Talwar, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 3191.
- [15] 张海峰、李永平、方容川等, *物理学报*, **44**(1995), 280.
- [16] 徐至中, *物理学报*, **44**(1995), 1141.
- [17] C. B. Duke, *Prog. Surf. Sci.*, **50**(1995), 31.
- [18] H. Qu, J. Kanski and P. O. Nilsson, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 14589.
- [19] H. Qu, P. O. Nilsson and J. Kanski, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 5276.
- [20] K. O. Magnasson, S. A. Flodstrom and P. E. S. Persson, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 5384.
- [21] G. X. Qian *et al.*, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 1303.

CALCULATION OF ELECTRONIC STATES OF THE CdTe(110) RELAXED SURFACE

JIA YU FAN XI-QING MA BING-XIAN

(*Physics and Engineering College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

(Received 6 December 1996; revised manuscript received 31 January 1997)

ABSTRACT

By using the method of phenomenological scattering theory, we have calculated the electronic structure of the CdTe(110) relaxed surface. The results are in good agreement with the experiments and other calculations. By analyzing the results we have discussed the origin of relaxation of CdTe (110) surface.

PACC: 7320