

ZnS(110) 表面原子几何与电子特性的计算 *

申三国 贾 瑜 马丙现 范希庆

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(1998 年 1 月 19 日收到; 1998 年 3 月 23 日收到修改稿)

用总能量最小方法, 确定了 ZnS(110) 表面的原子几何结构, 得到与弹性低能电子衍射实验相符的结果. 利用格林函数的散射理论方法, 计算了 ZnS(110) 表面的电子结构, 与第一性原理的计算结果进行了比较. 讨论了晶格弛豫对表面电子特性的影响.

PACC: 7320

1 引 言

过去 10 年中, 对半导体表面电子结构的研究主要集中在 Si, Ge 和 III-V 族化合物半导体方面. 相比而言, 无论是在理论和实验方面, 对 II-VI 族化合物半导体的研究少得多, 同时对 II-VI 族化合物半导体的研究又多集中在 CdTe, ZnSe 等半导体上, 而对 ZnS 半导体的研究, 多见于对体态电子特性的报道, 对其表面电子特性的报道并不多见^[1-4]. 目前还没有见到有关 ZnS(110) 表面的角分辨紫外光电子能谱的报道, 这主要由于 ZnS 是一种禁带非常宽的半导体材料, 其表面发射的光电子能谱同带边发射的光电子能谱混杂在一起, 实验上很难区分开来.

最近, 我们基于弹性低能电子衍射(ELEED)实验和第一性原理对表面原子结构的计算结果^[5,6], 采用格林函数的散射理论方法, 对 CdTe, ZnTe 等半导体(110)表面的电子特性^[7,8], 特别是表面电子态的局域特性进行了计算, 并重点讨论了弛豫对表面电子态的影响, 给出了与实验一致的结果. 同时也得到了一些在实验上还没有确定的表面态. 本文在此基础上, 用紧束缚总能最小方法自洽地确定表面的原子几何结构, 然后利用格林函数的散射理论方法计算其表面电子结构, 分别给出理想和弛豫的 ZnS(110) 表面波矢分辨的电子态密度和表面投影带结构. 与其他理论计算结果进行了比较, 以进一步探讨原子弛豫和表面电子态的关系.

2 理论公式

Chadi^[9]通过对紧束缚总能量最小方法处理闪锌矿和元素半导体(110), (111)和(100)表面原子结构和电子结构的结果进行的分析讨论, 证实了这种方法能给出相当可靠

* 河南省自然科学基金(批准号: 954050200)资助的课题.

的信息.

为了用总能量最小方法, 计算 $\text{ZnS}(110)$ 表面的原子几何结构(参见文献[8]图 1), 把晶体的总能量分成电子带结构能 E_{bs} 和弹性能两部分^[10], 即

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bs}} + \sum_{i < j} (U_1 \epsilon_{ij} + U_2 \epsilon_{ij}^2), \quad (1)$$

其中 ϵ_{ij} 为键长变化量与完整晶体键长之比. 用最近邻 sp^3s^* 模型和对应的体格林函数描述 ZnS 的体电子结构, E_{bs} 可由能谱的占据态求和得到. 参数 U_1 和 U_2 分别由晶体的平衡条件和体弹性模量确定, 即

$$U_1 = - \left. \frac{\partial E_{\text{bs}}}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} \quad (2)$$

和

$$2U_2 = 9VB - \left. \frac{\partial^2 E_{\text{bs}}}{\partial \epsilon^2} \right|_{\epsilon=0}, \quad (3)$$

其中 B 为晶体的体模量, 其值取键轨道模型的计算结果^[11], V 为原胞体积.

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原子间的相互作用发生变化, 进而影响电子的能带结构. 相互作用随键角的变化通过考虑键角的方向余弦变化即可得到, 而随键长的变化可近似地由经验标度规则得到^[12]

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta}^0 \left(\frac{d}{d_0} \right)^{-n_{\alpha\beta}}, \quad (4)$$

其中 $V_{\alpha\beta}^0$, $V_{\alpha\beta}$ 分别为弛豫前后 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 分别为弛豫前后 α 原子和 β 原子之间的距离, $n_{\alpha\beta}$ 为标度指数. 为了更精确地描述相互作用参数随键长的变化关系, 本文采用依实验结果修正的标度指数^[12].

3 结果与讨论

3.1 (110) 表面的原子几何结构

具有闪锌矿结构的 ZnS , 晶格常数为 0.5409 nm . 每个元胞中含一个 Zn 原子和一个 S 原子, 计算时取 Zn 原子的 $3\text{s}, 3\text{p}, \text{s}^*$ 和 S 原子的 $2\text{s}, 2\text{p}, \text{s}^*$ 轨道作为布洛赫波函数展开的基函数. 引入 s^* 与其他轨道(s, p)的相互作用, 这相当于考虑了 d 态电子或考虑了次近邻的相互作用. 鉴于 ZnS 半导体中电子自旋-轨道耦合的相互作用较弱, 我们忽略了这种相互作用, 采用文献[11]给出的体模量 B 和文献[12]给出的能带参数和标度修正参数, 由(2)和(3)式给出 U_1 和 U_2 的值分别为 -18.54 和 54.44 eV/atom .

分别用 8 个原子层厚和 12 个原子层厚的薄片来模拟半无限晶体, 增加薄片的厚度不会显著地改变我们的结果. 在总能量最小化的计算过程中, 假定最外两层原子将发生弛豫, 弛豫后的 $\text{ZnS}(110)$ 表面的原子移动位置数据列于表 1. 为了比较 Duke 等人^[5]通过 ELEED 实验动力学分析确定的 $\text{ZnS}(110)$ 表面原子的几何结构和 Ferraz^[6]用第一性原理的密度泛函理论(DFT)和自洽从头计算的赝势方法计算的原子几何结构结果一并列于表

1. ZnS(110)表面的几何弛豫与Ⅲ-V族化合物半导体(110)表面的情况相似:最外层的阳离子向体内弛豫而阴离子向外.从表 1 可以看出,本文的结果与 ELED 实验结果^[5]符合得很好.

表 1 ZnS(110)表面原子弛豫数据

	$\Delta_{1,\perp}/\text{nm}$	$\Delta_{1,\parallel}/\text{nm}$	$d_{12,\parallel}/\text{nm}$	$d_{12,\perp}/\text{nm}$	$\Delta_{2,\perp}/\text{nm}$	$d_{23,\perp}/\text{nm}$	w
ELED ^{a)}	0.0590	0.4296	0.3149	0.1403	0.000	0.1912	26.0
DFT-LDA ^{b)}	0.0430	0.405	0.284	0.133	0.007	0.184	23.9
	(0.0460)	(0.434)	(0.304)	(0.1423)	(0.008)	(0.1969)	
本文	0.0560	0.4196	0.3091	0.1479	0.0050	0.1925	24.87

注:a)取自文献[5],b)取自文献[6],其中计算取晶格常数比实验值小 7%,括号内为依据实验晶格常数成比例换算的结果.

由于这种计算是在经验的紧束缚模型的基础上进行,因而计算结果依赖于参数(晶体材料的晶格常数、体模量 B 、能带的紧束缚参数和标度指数)的选取.例如对 ZnS(110)表面,我们用最近邻的十带模型得到的最外层阴离子相对于阳离子向外的垂直位移 $\Delta_{1,\perp}$ 为 0.056 nm,而 Wang 等人^[10]用最近邻的八带模型得到的结果约为 0.062 nm,显然它们之间的差别很明显,但都与 ELED 实验值 0.059 nm 符合得相当好.

文献[10]用这种紧束缚总能量最小化方法对 GaAs 等Ⅲ-V族和 CdTe 等Ⅱ-VI族化合物半导体材料的(110)表面原子结构进行了计算,并把最外层的阴离子相对于阳离子向外的垂直位移 $\Delta_{1,\perp}$ 与实验结果进行了比较,结果表明,用这种方法处理此类问题可得到与实验定量符合的结果.通过对其他材料的计算,还得到一系列与实验符合的结果.计算结果及分析讨论将在别处给出.

3.2 (110)表面的电子结构

图 1 给出 ZnS(110)表面的带结构.对于理想 ZnS(110)表面(见图 1(a)),可以看出在导带下产生了 4 个表面带态.禁带中靠近价带的表面态和靠近导带的表面态分别对应于阴阳离子的悬挂键引起的表面态,最低的表面态位于 -12 eV 附近.相比而言,腹带隙中的表面态色散较强,而其他三个表面态在布里渊区高对称线上的色散都不太大.

弛豫后 ZnS(110)表面(见图 1(b)),由于阴离子向外移出,阳离子向内移动,表面原子位置的变化导致表面原子电子轨道的重新杂化,使得禁带中的两个表面态的位置和轨道特性都发生了变化,且产生了一些新的表面态.

首先,禁带内靠近价带顶表面态的位置沿 $\Gamma\text{-X}'\text{-M-X-}\Gamma$ 向下平均移动约 0.7 eV 至价带内,色散关系并没有明显的变化.禁带内靠近导带底表面态的位置在弛豫后向上平移至导带内.需要指出的是尽管理想表面中有两个表面态处在禁带中,弛豫后在带隙中没有表面态存在.这一结论与Ⅲ-V和其他Ⅱ-VI族化合物半导体的(110)表面弛豫的电子结构有类似的特征^[13].其次,弛豫后另一个明显的变化是三个新的表面态的出现:其中一个处于价带顶附近,一个位于腹带隙中,这两个态主要在 $\text{X}'\text{-M-X}$ 范围内,还有一个处于价带隙的上边缘,局域在倒格矢空间的 M 点附近,且表现出较强的色散特性.

为了分析各表面态的轨道特性和局域特性,特别是弛豫对各个表面态的影响,作为有

代表性的结果,图2给出ZnS(110)表面布里渊区高对称线上M点的层态密度.图2(a)给

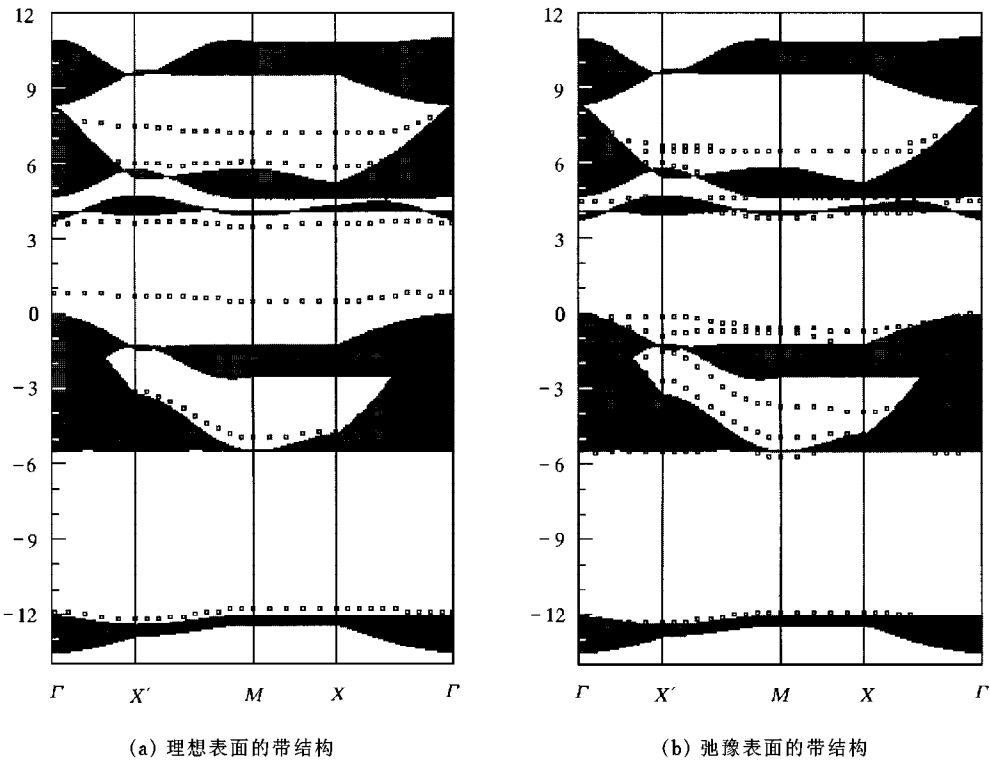


图 1 ZnS(110)表面的投影带结构

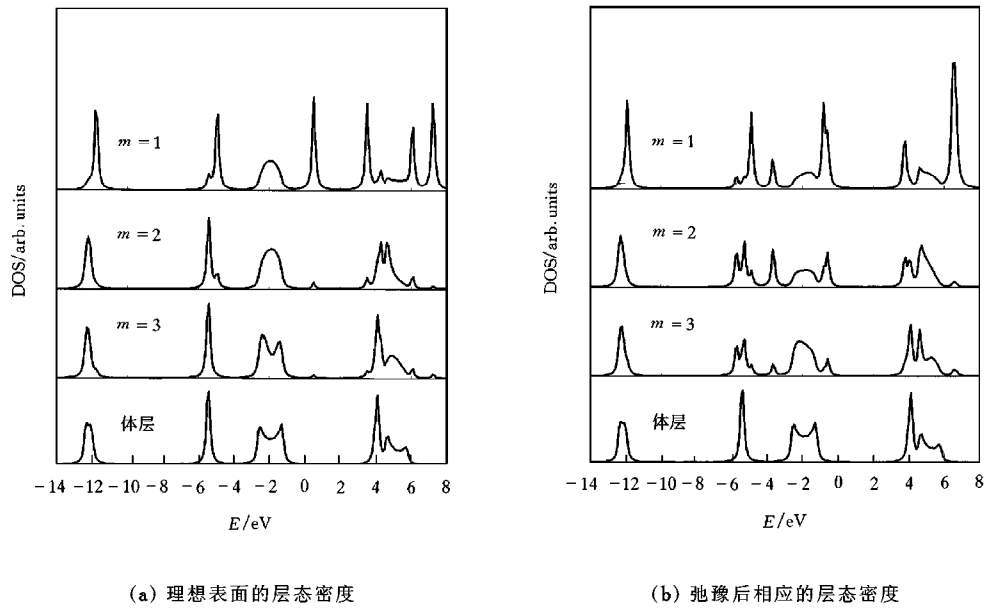


图 2 ZnS(110)表面布里渊区 M 点的层态密度 $m=1, m=2, m=3$ 分别为表面层、表面第二层和表面第三层的层态密度

出理想表面的层态密度,图 2(b)给出弛豫后表面的层态密度.为了便于比较,图 2 还给出该点的体态密度.

对于理想表面,主要的特征是有 4 个表面态产生,它们主要局域在表面层上,其中两个位于禁带隙中,它们相距约 2.5 eV ,另外两个分别位于腹带隙和价带隙中.

通过分波可以知道,位于禁带隙中导带底附近的表面态对应于阳离子的悬挂键态,具有阳离子的 s, p 态电子特征.位于禁带隙中靠近价带顶的表面态对应于阴离子的悬挂键态,具有阴离子的 p 态电子特征.位于腹带隙中的表面态主要成分是阳离子的 s 态电子特征.位于价带隙中的表面态主要体现为阴离子的 s 态电子特性.

弛豫后,这些态的态密度大小、能级位置和轨道特性都发生了改变.禁带隙内两个悬挂键对应的表面态的态密度变小,靠近导带的阳离子悬挂键态的位置向上移动约 0.1 eV ,而靠近价带的阴离子悬挂键态则向下移动了 0.7 eV ,且它们更多地表现出 p 态电子轨道特性.腹带隙和价带隙中的表面态都没有作大的移动,基本上各自向下移动了 0.1 eV 左右.由于晶格弛豫在 $-0.6, -3.5$ 和 -5.8 eV 处产生了三个新的背向键表面态,它们表现出不同的轨道特性和局域特性.位于 -0.6 eV 的表面态表现为阴离子的 p 轨道特征,主要局域在表面原子层上,是表面层内 Zn-S 键的重新杂化引起的.我们称为桥键态.位于 -3.5 eV 的表面态表现为阴离子的 p 轨道特征,主要局域在表面第二层原子上,是第二层内 Zn-S 键的重新杂化引起的.位于 -5.8 eV 的表面态表现为阳离子的 s 轨道特征,主要局域在表面第二层和表面第三层原子上,是第二层内 Zn(S) 原子与表面第三层 S(Zn) 原子之间键的重新杂化引起的.由此我们得到表面原子弛豫的电子特征是:通过表面悬挂键的电子向原子内层的转移,使得各层原子之间的键有不同程度的偏离 sp^3 杂化,进而在表面下各个原子层形成局域态.对于 ZnS ,其 Zn 原子的 s 电子能级比 S 原子的 p 电子能级要高,因而向内层转移要强,易在较深的表面下层形成局域态.要指出的是,这些表面态相对表面层的态而言,具有较小的散射截面,因而在实验上很难观测到.

将我们的结果与其他理论计算结果相比较. Ferraz 等^[6]用 DFT-LDA 和自洽的第一性原理的赝势方法计算了 ZnS 等半导体化合物(110)表面的电子结构,所得结果中表面带态的位置及在表面布里渊区高对称线上的色散关系都与我们的部分结果一致.所不同的是在我们的计算中,还有其他三个背向键态的存在:其中一个在靠近价带顶处,一个在腹带隙中部 $X'-M-X$ 区域内,另一个在异极带隙顶部 M 点附近.这里需要说明的是,对于腹带隙中的态,虽然目前还没有角分辨光电子能谱相比较,但最近的角分辨光电子能谱对 $\text{ZnSe}, \text{ZnTe}(110)$ ^[14,15] 表面的研究表明了该表面态的存在,并确定了它具有弱的表面特性.这与我们的计算一致.另外,对于异极带隙顶部附近的态,Alves 等人^[13]用第一性原理的从头计算方法对 III-V 族化合物半导体 $\text{GaP}, \text{InP}, \text{GaAs}, \text{InAs}$ 等(110)弛豫表面进行了计算,普遍证明了该态的存在,并指明它主要是由阳离子的 s 电子态所引起.我们对 $\text{ZnS}(110)$ 表面的计算也得到了相似的结论.

4 讨 论

在紧束缚框架下,用总能量最小原理,确定了 $\text{ZnS}(110)$ 表面的原子几何结构,得到与

ELEED 实验相符的结果. 利用格林函数的散射理论方法, 计算了 $\text{ZnS}(110)$ 表面的电子结构. 计算结果表明: 表面悬挂键上的电子部分地向表面下层原子转移, 使得各表面层原子间的杂化偏离了原来的 sp^3 杂化, 并在不同的表面层形成局域的表面态, 进而使得表面原子发生弛豫. 表面层原子位置的移动主要是 p 电子参与表面层的重新杂化引起的.

- [1] R. W. Jansen, O. F. Sankey, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 6520.
- [2] J. E. Bernard, A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3199.
- [3] Y. R. Wang, C. B. Duke, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 2763.
- [4] S. R. Yang *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 857.
- [5] C. B. Duke, A. Paton *et al.*, *J. Vac. Technol.*, **A2**(1984), 515.
- [6] A. C. Ferraz, K. Watair, J. L. A. Alves, *Surf. Sci.*, **307-309**(1994), 959.
- [7] Jia Yu, Fan Xi-qing, Ma Bing-xian, *Acta Physica Sinica*, **46**(1997), 1999(in Chinese).
- [8] Ma Bing-xian, Jia Yu, Fan Xi-qing, *Acta Physica Sinica*, **47**(1998), 970(in Chinese).
- [9] D. J. Chadi, *Surf. Sci.*, **299-300**(1994), 311.
- [10] Y. R. Wang, C. B. Duck, K. O. Magnusson *et al.*, *Surf. Sci.*, **205**(1988), L760.
- [11] San-Guo Shen, *J. Phys: Condens. Matter*, **6**(1994), 8733.
- [12] D. Bertho, D. Boiron *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 6118.
- [13] J. L. A. Alves *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 6188.
- [14] H. Qu, J. Kanski, P. O. Nilsson *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 9843.
- [15] H. Qu, J. Kanski, P. O. Nilsson, *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991), 1762.

CALCULATION OF THE ATOMIC GEOMETRIES AND ELECTRONIC PROPERTIES OF $\text{ZnS}(110)$ SURFACE*

SHEN SAN-GUO JIA YU MA BING-XIAN FAN XI-QING

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

(Received 19 January 1998; revised manuscript received 23 March 1998)

ABSTRACT

The total-energy minimization method is applied to the determination of the surface structure of the $\text{ZnS}(110)$ surface. The predicted surface atomic geometry agrees well with that obtained from elastic low-energy electron diffraction intensity analysis. The electronic structure of $\text{ZnS}(110)$ surface has been studied by using the method of Green's function scattering theory. Our results are consistent with the first principle calculations, and the influence of lattice relaxation on surface electronic properties are discussed.

PACC: 7320

* Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province (Grant No. 954050200), China.