

ZnTe(110)表面电子态及其弛豫 对表面电子态的影响

马丙现 贾 瑜 范希庆

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(1997 年 8 月 14 日收到)

给出了 II-VI 族半导体化合物 ZnTe(110) 表面电子特性的理论研究. 考虑最近邻的 sp^3s^* 模型描述体态电子结构, 使用散射理论方法, 给出了理想和弛豫 ZnTe(110) 表面的波矢分辨的电子态密度和表面投影带结构. 结果表明: 弛豫的 ZnTe(110) 表面在带隙中没有表面态存在. 在价带中的表面态及表面共振态和其他弛豫的 III-V 族及 II-VI 族半导体的 (110) 表面具有相似的特征. 与实验结果及第一性原理的自洽赝势计算结果相比, 计算的结果符合得很好.

PACC: 7320

1 引 言

过去的 20 年中, 对半导体表面电子结构的研究主要集中在 Si, Ge 及 III-V 族化合物半导体上. 相对而言, 在理论和实验方面对 II-VI 族化合物半导体的研究都较少. 这不仅因为 Si, Ge 等半导体的实际应用较为广泛, 而且在实验技术上由于宽禁带的 II-VI 族化合物半导体 (如 CdTe, ZnTe, ZnS 等) 表面态发射的光电子谱与带边发射的光电子谱很难区别, 因而其表面谱特性难以确定. 近几年来, 由于对半导体材料研究的不断深入和实验技术的提高, II-VI 族化合物半导体作为禁带较宽的一类半导体材料, 它不仅可用于超晶格紫外光探测器及光抽运激光器的制造, 而且适用于制造蓝光波段的光电器件, 显示了广阔的应用前景. 因而 II-VI 族化合物半导体表面和界面电子态的研究引起了人们的很大兴趣^[1-3].

实验研究表明, II-VI 族化合物半导体的非极性 (110) 表面原子将发生弛豫. 这一过程表现为阴离子向外和阳离子向内移动, 且键长基本保持守恒, 原子位置移动的大小遵从与体晶格常数成正比的关系^[4-6]. 同 III-V 族化合物半导体的 (110) 面相比, 弛豫的表面层原子有普适的几何结构. 其离子性的差别对弛豫过程的影响不大. 最近 Ferraz 等^[7]用第一性原理的密度泛函理论 (DFT) 和自洽的从头计算的赝势方法计算结果也都证实了这一点. 那么, 这是否说明 II-VI 族化合物半导体的非极性 (110) 表面电子结构也应当和 III-V 族半导体的 (110) 面有一样的表面电子结构特征, 而与晶体的离子性无关呢? 亦即其表面是否有相同的弛豫机制? 这是人们所关心的问题.

另外, 目前对 ZnTe(110) 表面电子特性的实验和理论的研究报道都很少. Qu 等^[8,9]用角分辨的光电子谱研究了表面布里渊区内的表面态, 报道了一些表面谱特性, 其中一些

是早期研究未曾报道的. 在理论方面, Ferraz 等用局域密度泛函理论研究了表面电子态. 虽然实验和理论都预言了 ZnTe(110) 表面电子态的大部分特性, 但两者还存在着很大的差别, 主要是表现在一些表面态的位置以及其色散关系上. 本文从另一角度出发, 基于弹性低能电子衍射的测量结果, 采用最近邻的 sp^3s^* 模型描述体态电子结构. 表面电子结构通过形式散射理论的格林函数方法得到. 给出理想和弛豫的 ZnTe(110) 表面波矢分辨的电子态密度和表面投影带结构. 并与实验及其他理论结果作了比较. 重点讨论由于弛豫而引起电子结构的变化, 进而探讨表面原子弛豫的机制.

2 理论方法

2.1 基本公式

将表面看成三维周期固体受到一个局域的微扰, 使用格林函数方法进行问题的研究是非常方便的, 也是很直接有效的^[10,11]. 这种方法具体的步聚是: 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 Vogl 等^[12] 考虑最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. 第三步引入一个产生理想表面的表面势 U^{id} 和引起原子位置移动的弛豫势 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

$$H = H_0 + U^{id} + U^{rel}. \quad (1)$$

如果认为 U^{id} 和 U^{rel} 是逐次微扰, 则可逐次得到理想和弛豫表面的格林函数方程

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

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

这里 $G_0 = (E - H_0)^{-1}$ 是没有受到微扰时完整晶体的格林函数. 对于理想表面和弛豫表面的束缚态分别为

$$D(E) \equiv \det \| 1 - G_0 U^{id} \| = 0, \quad (4)$$

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

态密度的大小可通过格林函数的虚部得到

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{ImTr} G(E). \quad (6)$$

2.2 格林函数矩阵元及微扰势矩阵元的确定

为了计算理想表面和弛豫表面的格林函数(2), (3)式, 取原子层轨道表象, 为此, 首先将完整晶体的格林函数矩阵元投影到所选取的层轨道表象中来. 其次, 在层轨道表象中, 计算出 U^{id} 和 U^{rel} 的矩阵元.

在层轨道表象中, 体系的布洛赫函数为

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

式中 ρ_j 是表面原胞二维布拉维(Bravais)格矢, λ_μ^m 是表面原胞中原子的位置矢量, N_2 是二维晶格的布拉维格点数目, 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, $\mathbf{q}$ 是表面布里渊区的倒格矢.

在此表象下, 具有闪锌矿结构的(110)理想表面的体格林函数矩阵元是

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

Pollmann^[11]认为, 产生理想的(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; 这等于将被移去层原子的原子轨道移至无穷远. 数学上相当于在这些层原子的原子轨道上加一无穷大局域微扰. 这样便把完整晶体分成了两个子空间: 移去层子空间和半无穷大表面层子空间. 产生理想表面的微扰矩阵元 U^{id} 仅作用在移去层上, 可写为

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

式中 N 是实现完全退耦的层数, l, l' 是集合指标即 m, α, μ , $\mathbf{q}$ 是表面二维布里渊区倒格矢. (9)式中对 m'' 的求和严格限定在被移去的原子层内. 在 sp^3s^* 模型下, 考虑原子的最近邻相互作用, 则 $N=1$.

对于描述由于原子之间位置的移动使得电子的能带结构发生变化的弛豫势 U^{rel} , 它仅作用在表面层子空间上. 紧束缚方法中, 它的大小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变化通过键角的方向余弦变化计算得到, 随键长的变化可近似地由 Harrison 经验标度规则得到^[13]. 于是, 弛豫的相互作用矩阵元为^[10]

$$\langle l, \mathbf{q} | U^{\text{rel}} | l', \mathbf{q} \rangle = \langle l, \mathbf{q} | H | l', \mathbf{q} \rangle - \langle l, \mathbf{q} | H_0 | l', \mathbf{q} \rangle. \quad (10)$$

3 表面投影能带和表面态

具有闪锌矿结构的 ZnTe, 晶格常数为 0.6089 nm, 其禁带宽度为 2.39 eV, 是典型的宽禁带半导体. ZnTe(110)表面原胞如图 1 所示. 每个原胞中含有一个 Zn 原子和一个 Te

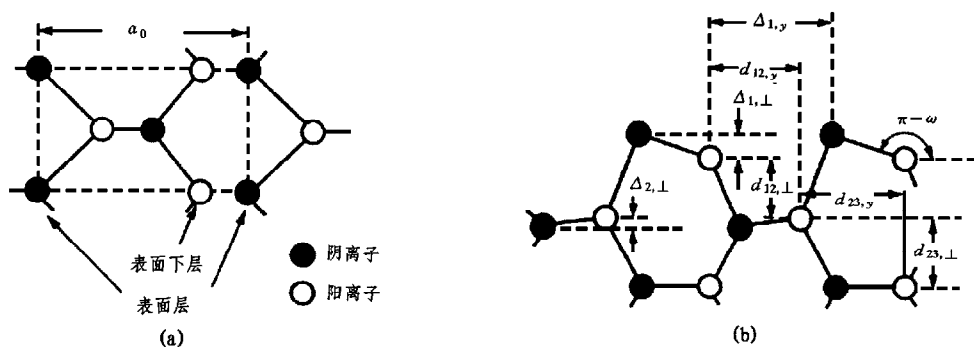


图 1 (a)为 ZnTe(110)表面原胞示意图, (b)为侧视图

原子, 计算时考虑 Zn 原子的 $3s, 3p, s^*$ 和 Te 原子的 $5s, 5p, s^*$ 轨道作为布洛赫波函数展开的基函数. 弛豫后的 ZnTe(110) 表面的原子移动位置数据采用 Duke 给出的弹性低能电子衍射实验(ELEED)的实验结果^[4].

3.1 表面投影带结构

图(2)给出了 ZnTe(110) 表面沿表面不可约布里渊区边界 $\Gamma X' MX \Gamma$ 的投影带结构. 图 2(a) 是理想的 ZnTe(110) 表面的投影带结构, 图 2(b) 是弛豫的 ZnTe(110) 表面的投影

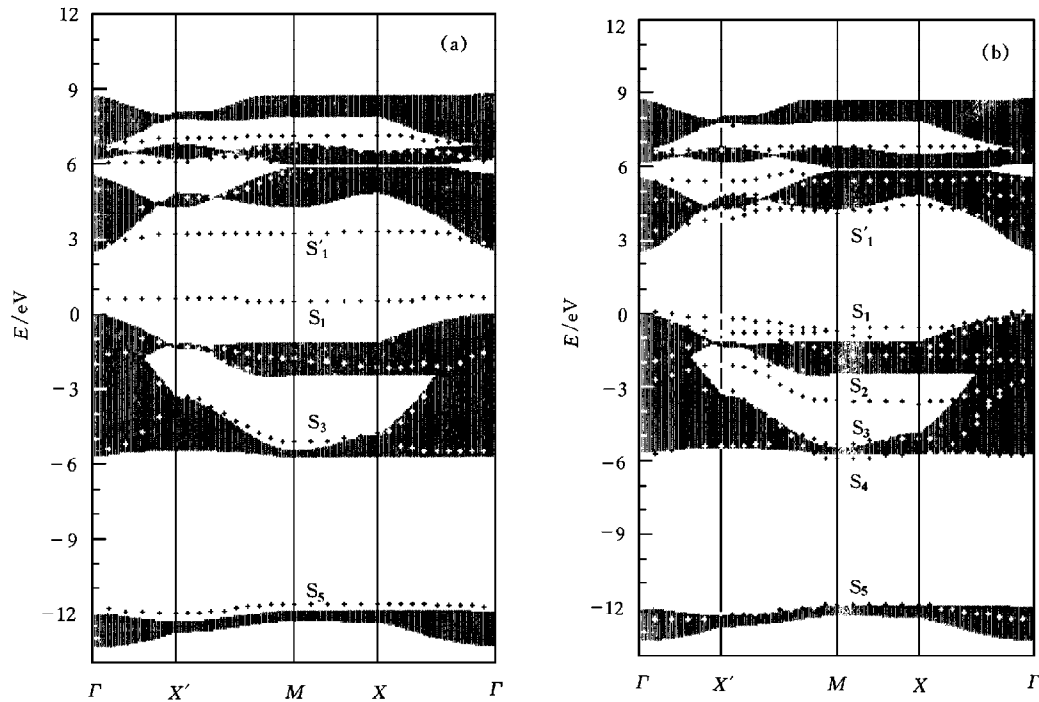


图 2 ZnTe(110) 表面的投影带结构 (a) 为理想表面的投影带结构, (b) 为弛豫表面的投影带结构

带结构. 对于理想的 ZnTe(110) 表面, 可以看出, 在能区 -13.0 eV 到 $+4.0 \text{ eV}$ 之间主要产生了 4 个表面带态, 分别标为 S'_1, S_1, S_3, S_5 . 位于 0 eV 到 $+4.0 \text{ eV}$ 之间的表面态 S'_1 和 S_1 分别对应于阳离子、阴离子的悬挂键引起的表面态. S_1 位于 $+0.6 \text{ eV}$ 到 $+0.7 \text{ eV}$ 之间, 主要包含阴离子的 s 态电子和 p 态电子成分, S'_1 位于 $+3.2 \text{ eV}$ 附近, 主要包含阳离子的 s 态电子和 p 态电子成分. S'_1 和 S_1 沿表面不可约布里渊区边界 $\Gamma X' MX \Gamma$ 均未表现出明显的色散. 位于带隙中的 S_3 态则主要是阳离子的 s 态电子引起, 沿 $X-M$ 有较强的色散特性, 局域在表面层的 Zn 原子上. 表面态 S_5 位于阴离子的 s 态投影带 -11.8 eV 到 -12.0 eV 的区域内, 表现为阴离子的 s 态电子特征, 局域在表面层的 Te 原子上. 比较而言, S_5 表面态在布里渊区高对称线上的色散也不太大. 另外, 在 0.0 eV 到 -2.0 eV 及 -4.0 eV 到 -5.8 eV 投影带区域内, 有两个明显的共振态.

弛豫后, 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之

间的相互作用发生了改变.换言之,原子的电子轨道重新杂化.这使得这些表面态所处能级的位置、轨道特性、在布里渊区高对称线上的色散关系以及所处能级的态密度都发生了变化,同时也产生了一些新的表面态.为了便于分析比较,我们分别在三个不同的带隙区域进行讨论:(1)在禁带内,两个表面悬挂键态所对应的表面态 S'_1, S_1 的位置与布里渊区高对称线上的色散关系都发生了很大的变化. S_1 的位置沿 $\Gamma X' MX \Gamma$ 向下平均移动约 0.9 eV , 全部移至价带顶以下,其中在 Γ 点移动最小为 0.7 eV , 在 M 点移动最大为 1.3 eV ; 色散关系也有明显的变化,表现在 $X'-M$ 和 $X-\Gamma$ 的两条对称线上有色散,但在 $\Gamma-X', M-X$ 之间没有明显的色散.同时在 $\Gamma-M$ 之间 S_1 态有明显的分裂.对于 S'_1 态弛豫后位置沿 $\Gamma X' MX \Gamma$ 向上平均移动约 1.1 eV , 全部移至导带底以上,色散关系没有太大的变化.这样,弛豫后在禁带内没有表面态的存在.所以弛豫的 $\text{ZnTe}(110)$ 表面仍表现出半导体的性质,而不表现出金属性质.(2)在腹带隙内, S_3 态的位置沿 $X' MX$ 向下略有移动,大小约为 0.1 eV , 与理想情况相比色散关系没有变化,仍具有较强的色散特性.弛豫后在腹带隙内一个明显的变化是新的表面态 S_2 的出现, S_2 位于腹带隙能区 -2.3 eV 到 -4.0 eV 之间,沿 $X'-M$ 表现出较强的色散特性,而沿 $M-X$ 之间几乎没有色散. S_2 态在布里渊区高对称线上的色散关系变化同 S_1 基本一致,由此可以推知, S_2 的产生主要是阴离子悬挂键的变化而引起.(3)在异极带隙内, S_5 弛豫前后的变化不大,只是位置向下略有移动.一个明显的变化是在 M 附近 S_4 新的表面态出现,并有很强的色散特性.其在布里渊区高对称线上色散关系的变化同 S_3 一致,由此可以推知, S_3 和 S_4 是理想表面所对应的表面态 S_3 的分裂所致.这表明,表面层原子的弛豫使得阴离子的 p 态电子和部分阳离子的 s 态电子的相互作用不同程度地得到加强.

3.2 表面波矢可分辨的层态密度

下面分析上述表面态在弛豫前后态密度大小以及轨道特性的变化.作为有代表性的结果,这里仅就对布里渊区中的 M 点进行讨论.图 3(a)和图 3(b)给出 $\text{ZnTe}(110)$ 表面布里渊区中 M 点的理想表面和弛豫表面的表面层及表面下三层波矢分辨的层态密度(LDOS),为了便于比较同时给出对应于该点的体态密度,如图中虚线所示.对于理想表面,如图 3(a)所示,位于导带底 $+3.4 \text{ eV}$ 附近的 S'_1 对应于阳离子的悬挂键态,体现阳离子的 s, p 态电子特征.位于价带顶 $+0.6 \text{ eV}$ 的 S_1 对应于阴离子的悬挂键态,体现阴离子的 s, p 态电子特征.位于腹带隙中的 S_3 态主要体现阳离子 Zn 的 s 态电子特征,它局域在表面层阳离子的 Zn 原子上.在 -11.0 eV 到 -10.0 eV 之间的 S_5 态主要体现阴离子的 s 态电子特征,局域在表面层阴离子 Te 原子上.这些表面态的态密度大小随表面向体内层数的增加而急剧衰减,影响至表面下 4 层左右.

弛豫后,不仅这些态的态密度大小和轨道特性都发生了改变,而且又有一些新的表面态产生(见图 3(b)).这些变化突出表现在以下三个方面:(1)两个悬挂键态 S'_1 和 S_1 的态密度明显变小, S_1 更加表现出 p 态电子轨道特性.(2)在腹带隙中有 S_2 新表面态出现,由图 3(b)可知, S_2 态的层态密度大小在第二层为最大,向表面层和表面第三层、第四层都急剧衰减,其轨道特性为阴离子的 p 态电子特征.这表明 S_2 表面态是局域在第二层的表面电子态.它是由于在产生表面后,一部分悬挂键上的 p 态电子转移到第二层,使得在第二

层原子周围有较多的 p 态电子, 进而加强了表面第二层 p 电子之间的相互作用. 同时, 由于 S_2 是处在表面第二层的表面态, 因此 S_2 态应有较小的散射截面, 这在实验上是很难观测到的. 这一点有待于进一步的讨论. (3) 对于 S_3 和 S_4 态, 由图 3(b) 的 a, b 可知, S_3 和 S_4 态仅局域在表面下两层, S_4 态局域在表面层的阳离子 Zn 原子上, 它是由于表面层阴离子的 p 态电子向下层转移后, 在表面阳离子位置上的 s 态电子所占据成分相对变大, 从而使表面层阳离子的 s 态电子和周围原子的相互作用加强. S_3 态主要是局域在第二层的 Zn 原子上, 在理想表面情况下, S_3 态是局域在第一层阳离子 Zn 原子上的, 这好像是弛豫使 S_3 态由表面层移至表面第二层. 这两个态是由于阳离子 Zn 的 s 态电子和阴离子的 p 态电子重新杂化而导致能级分裂所致. 综上所述, 弛豫过程是通过表面悬挂键的部分 p 态电子向下层转移, 使得在表面两层附近的电子密度重新分布, 从而改变了表面层原子之间的杂化方式, 使表面层阳离子 Zn 原子同周围的 Te 原子趋于 sp^2 杂化, 阴离子 Te 原子同周围的 Zn 原子趋于 p^3 杂化. 以此达到降低整个体系的能量形成稳定的表面结构.

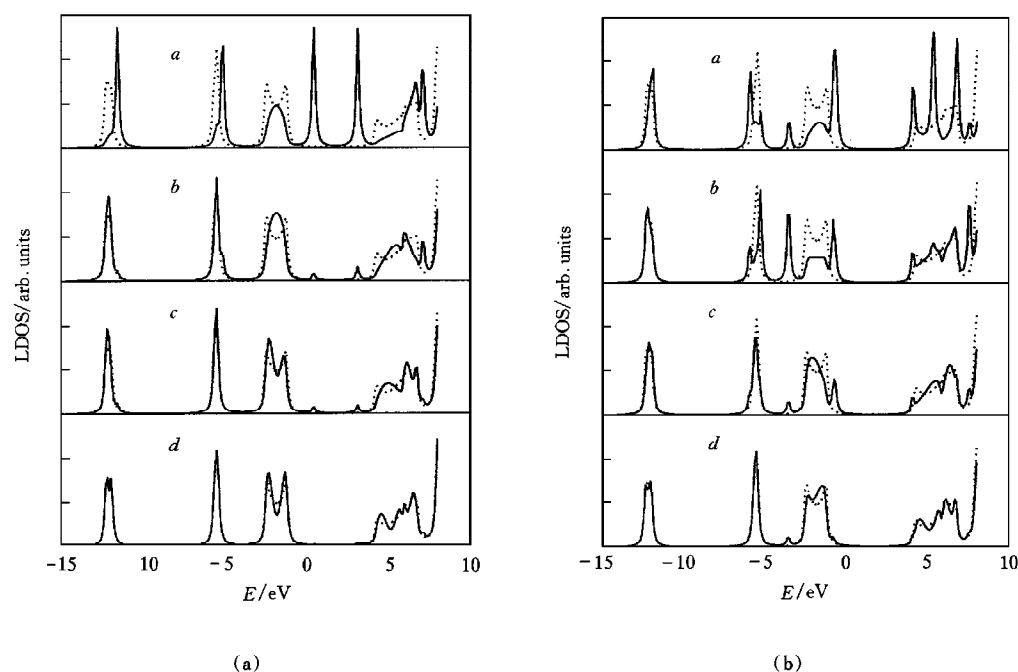


图3 ZnTe(110)表面布里渊区 M 点的层态密度 (a)为理想表面的层态密度, (b)为弛豫后相应的层态密度. 图中 a, b, c, d 分别表示表面层、表面第二层、表面第三层、表面第四层的层态密度

4 与其他理论及实验结果的比较

在实验上, Qu 等^[8,9]用角分辨的紫外光电子谱研究了 ZnTe(110)表面的电子结构, 文献[8]的图 1 给出了用 5 种不同能量的入射光子所得结果. 不同能量的入射光子所得到的结果完全一致. 在所给的实验结果中, 可以看出不论用何种能量的入射光子其 S_2 态均表现出弱特性. 将计算结果和 Qu 等的结果相比, 在价带区域内, 除 S_1 的位置较实验结果

高出约 0.2 eV 外,其他各表面带态的位置以及在表面布里渊区高对称线上的色散关系都符合得非常好,这说明对于这 4 个表面态是确定的.同时值得一提的是,对实验中 S_2 态具有弱的表面特性有了一个合理的解释,即 S_2 是局域在表面第二层,因而 S_2 有较小的散射截面而不易观察,所以在实验上表现出弱特性.

在理论上,最近 Ferraz^[7]等用 DFT-LDA 和自洽的从头计算赝势方法计算了 ZnTe 等半导体化合物(110)表面的电子结构,给出了表面投影能带(见文献[7]的图 1),并讨论了各表面态的轨道特性和局域特性.在文献[7]的图 1 中标记的表面态 A_5, A_{3a}, C_2, A_2 分别对应于本文计算得到的 S_1, S_2, S_3, S_5 表面态.下面我们从几个方面进行比较.首先,从轨道特性上来看,表面态 A_5 具有阴离子的 p 态电子轨道特性, A_{3a} 具有阴离子的 p 轨道特性, C_2 具有阳离子的 s 态电子轨道特性和 A_2 具有阳离子的 s 态电子轨道特性,这与本文的结果是一致的.其次,从局域特性上来看,表面态 A_5, A_2 是局域在第一层的阴离子上的,而 A_{3a} 是局域在第二层原子上的,这些结果和本文的结果也是一致的.所不同的,一是在本文中给出 S_3 态是局域在第二层的,而和 Ferraz 计算结果相应的 C_2 态是局域在第一层.二是本文预言了 S_4 态的存在,并局域在第一层.这和 Qu 的实验结果相符. Alves 等^[14]用 DFT-LDA 方法对 III-V 族半导体化合物 GaP, InP, GaAs, InAs 等(110)的弛豫表面进行了计算,普遍给出了 S_4 的存在,其能级位于异极带隙内.并指明它主要是由阳离子的 s 电子态所引起的,具有很强的色散性.本文对 ZnTe 的计算也有类似的结果.最后,从各表面态所处能级的位置看, Ferraz 计算的 A_5 在布里渊区边界 $\Gamma X' MX \Gamma$ 高对称线上的位置略高于本文的计算结果, A_{3a} 态的位置位于腹带隙的上边缘 X 点附近;在 $X'-M$ 之间腹带隙内不存在 A_{3a} 态,而本文计算得到的 S_2 的位置几乎是处在腹带隙的中央.这一点两者差别很大,但本文这一结果同 Qu 等的实验结果更为接近.

5 结 论

用形式散射理论的格林函数方法确定了弛豫的 ZnTe(110)表面的电子结构,主要结论如下:(1)在价带区域,有 5 个表面态存在,标为 S_1, S_2, S_3, S_4 和 S_5 ,这些态与他人理论计算及实验结果符合得很好.(2)弛豫后阴离子对应的表面悬挂键的大小、位置及轨道特性都发生了变化.占据悬挂键的电子态明显减小,所处能级的位置平均移动 0.9 eV ,移至价带顶以下.阳离子对应的表面悬挂键位置向上移动 1.1 eV 左右,这样在带隙中没有表面态的存在.(3)弛豫后来自悬挂键的一部分电子转移到表面下层,使得表面层原子的电荷密度重新分布,导致表面层和表面下层原子的杂化方式发生改变,产生了 S_2 和 S_4 新的表面态. S_2 态局域在表面第二层,表现为阴离子的 p 态电子的特征; S_4 态主要局域在表面层,表现为阳离子的 s 态电子的特征.(4)这些变化同 III-V 族化合物半导体(110)表面弛豫的电子结构有类似的特征.

[1] K. Prior, *Contemporary Physics*, **37**(1996), 345.

[2] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1272.

[3] J. M. Gaines, R. R. Drenten *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 2462.

- [4] R. J. Meyer, C. B. Duke, A. Paton *et al.*, *Phys. Rev.*, **B22**(1980),2875.
- [5] T. J. Godin, J. P. LaFemina, C. B. Duke, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A10**(1992),2059.
- [6] D. L. Lessor, C. B. Duke *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A11**(1993),2205.
- [7] A. C. Ferraz, K. Watair, J. L. A. Alves, *Surf. Sci.*, **307—309**(1994),959.
- [8] H. Qu, J. Kanski, P. O. Nilsson, *Surf. Sci.*, **251/252**(1991),233.
- [9] H. Qu, J. Kanski, P. O. Nilsson, *Phys. Rev.*, **B43**(1991),9843.
- [10] M. Schmeits, A. Mazur, J. Pollmann, *Phys. Rev.*, **B27**(1983),5012.
- [11] I. Ivanov, A. Mazur, J. Pollmann, *Surf. Sci.*, **92**(1980),365.
- [12] P. Vogl, H. P. Hjalmarson, J. D. Dow, *J. Chem. Solids*, **44**(1983),365.
- [13] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
- [14] J. L. A. Alves *et al.*, *Phys. Rev.*, **B44**(1991),6188.

INFLUENCE OF RELAXATION ON THE SURFACE ELECTRONIC STATES OF ZnTe(110)

MA BING-XIAN JIA YU FAN XI-QING

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

(Received 14 August 1997)

ABSTRACT

The results of a theoretical study of the electronic structure of the II-VI compound ZnTe are presented. The bulk electronic structure is described by the nearest neighbor tight binding formalism. Using the scattering theory method, we have obtained wavevector-resolved surface densities of states and the surface band structure. There are no surface states in the gap. Surface states and resonances in the valence band and conduction band regions show resemblance with those of relaxed (110) surface of III-V compounds and the II-VI compounds. The results are in good agreement with other theoretical studies.

PACC: 7320