

PbTe(001)表面原子几何结构和电子结构的 第一性原理计算*

马健新 贾瑜† 梁二军 王晓春 王飞 胡行

(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(2003 年 4 月 25 日收到 2003 年 5 月 28 日收到修改稿)

用第一性原理的密度泛函理论计算了 PbTe(001)表面的几何结构和电子结构. 计算结果表明: PbTe(001)表面不发生重构, 但表面几层原子表现出明显的振荡弛豫现象, 其中第一、第二层间距减小 4.5%, 第二、第三层间距增加 2.0%, 并且表面层原子出现褶皱. 表面带隙在 X 点, 带隙变宽, 在基本带隙中不引入新的表面态, 而导带底和价带顶附近等多处出现新的表面共振态. 弛豫后费米面处态密度很低, 所以表面结构很稳定.

关键词: 密度泛函理论, 表面几何结构, 表面电子结构, PbTe

PACC: 7320A, 7115, 7120A

1. 引 言

IV-VI 族半导体化合物 PbS, PbTe, PbSe 等具有面心立方(NaCl)和体心立方(CsCl)两种结构. 其中面心结构的 PbTe 是一种窄带隙半导体化合物, 具有正的带隙温度系数($dE_g/dT > 0$), 载流子迁移率比较大, 在很宽的温度范围内有较高的热电转换效率, 是一种普遍使用的热电转换材料^[1,2]. PbTe 薄膜折射率高, 是红外光学薄膜的重要高折射率材料^[3,4], 且在激光技术和太阳能技术方面也有广阔的应用前景^[5,6]. 不仅如此, 掺杂后的铅盐性能大大改善, 现已应用于许多领域^[7-9].

鉴于铅盐在技术方面的广泛应用, 对其体结构性质已有很多报道, 人们已用不同的方法对其电子结构进行了计算, 如经验势法^[10]、扩展平面波法^[11]、格林函数法^[12]、紧束缚法^[13]等; 最近, 文献报道用多种方法(包括局域经验势法^[14]、LDA-LAPW^[15]、全势线性扩展平面波法^[16]、LDA-GGA^[17])计算了铅盐的体电子结构. 以上这些计算得到的体变模量值在 $(4-6) \times 10^{10}$ Pa 之间, 压强系数在 4-6 之间, 在 L 点有直接带隙, 带隙值在 0.09-0.64 eV 等. 虽然带隙大小还存在一定差别, 但总体上得到的

结果是相当一致的.

相比之下, 有关铅盐表面的实验和理论方面的研究却少得多^[18-20], 已有的实验研究结果表明: PbTe(001)表面第一、第二层原子间距减小, 第二、第三层间距增加, 并且表面出现褶皱^[18]. Satta 等^[19]用密度泛函理论计算了 PbTe(001)表面几何结构和芯电子的能级移动, 给出了 PbTe(001)表面褶皱和层间距变化的数据, 但是 PbTe(001)表面的几何结构弛豫的理论计算结果和实验结果还有一定出入, 特别是目前还没有见到有关该铅盐表面电子结构的详细报道. 为了弄清 PbTe(001)表面层原子的实际几何结构, 进一步了解该表面的电子结构, 本文用第一性原理方法计算了 PbTe(001)表面的几何结构和电子结构.

2. 计算方法与物理模型

本文的计算工作是采用 Cerius² 程序中的 CASTEP 软件包完成的, 该软件提供了友好的用户界面, 广泛地应用于材料的计算机模拟计算^[21,22]. 它以密度泛函理论(DFT)和分子动力学(MD)为理论基础, 可以通过第一性原理方法计算单点能、进行几何结构优化和分子动力学优化, 是目前材料科学计算

* 河南省自然科学基金(批准号: 0111050400)和河南省高校中青年骨干教师基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jjiayu@zzu.edu.cn

机模拟实验中最先进、最重要的赝势能带方法之一。

根据密度泛函理论,单电子波函数的 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}, \rho(\mathbf{r})) + V_{\text{XC}} \right] \Psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_n(\mathbf{r}), \quad (1)$$

式中 $\Psi_n(\mathbf{r})$ 是单电子波函数; V_{ext} 为外场的势; $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ 为有效势,

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{comb}}(\mathbf{r}) + \Phi(\rho(\mathbf{r})), \quad (2)$$

包括体系中原子核对电子的库仑吸引势

$$V_{\text{comb}}(\mathbf{r}) = \sum_q \frac{Z_q}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_q|} \quad (3)$$

和电子之间的库仑势 $\Phi(\rho(\mathbf{r}))$, 可以用电子态密度泛函表示为

$$\Phi(\rho(\mathbf{r})) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}', \quad (4)$$

V_{XC} 为电子间交换相关势, 体系的电子态密度泛函为

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_n a_n |\Psi_n(\mathbf{r})|^2, \quad (5)$$

其中 a_n 为第 n 个本征态的电子态占据数. 在优化过程中, 用 Car-Parrinello 所提出的扩展拉格朗日量, 把波函数的展开系数看作动力学变量, 使体系能量取最小值(此时体系处于基态), 从而实现自洽. 与对角化 KS 矩阵相比, 大大简化了计算过程.

面心立方结构的 PbTe 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 其中 (001) 表面是它的天然解理面. 在研究 PbTe (001) 表面的原子几何结构和电子结构时, 采用层晶(Slab)模型模拟半无限大晶体表面, 即取体相 PbTe 的 (001) 晶向厚度为 L 的原子层, 在垂直于该晶面方向上与一定厚度的真空层交替排列形成层晶结构, 在层晶表面的二维方向上保持原有的平移不变性, 在垂直于层晶表面的 z 方向形成了 PbTe 晶层和真空层交替出现的超格子, 该表面的原子结构示意图如图 1 所示. 两层之间所夹真空层厚度为 H , L 和 H 的值应远大于原子力程, 以保证表面层原子不受到另一晶层原子的作用. 晶格常数取用本方法计算的体相结构值 $a_0 = 0.639 \text{ nm}$, 计算时首先确定 L, H 的值. 通过计算不同 L, H 值的层晶表面能发现, 当 $L > 1.278 \text{ nm}$, $H > 1.278 \text{ nm}$ 时理想表面的表面能变化就不十分明显了, 说明表面各原子受其他表面原子的影响可以忽略. 考虑到参与弛豫的原子层数不仅限于表面两层, 我们取 $L = 2.556 \text{ nm}$ (相当于 9 个原子层的厚度), $H = 1.278 \text{ nm}$ (相当于 5 个原子层的厚度) 的层晶模型进行几何结构优化. 表面布里渊区

积分采用 Monkhorst-Pack 形式的特殊 k 点方法. 原子间相互作用力的收敛标准为 0.005 eV/nm , 单原子能量的收敛标准为 $2 \times 10^{-5} \text{ eV}$.

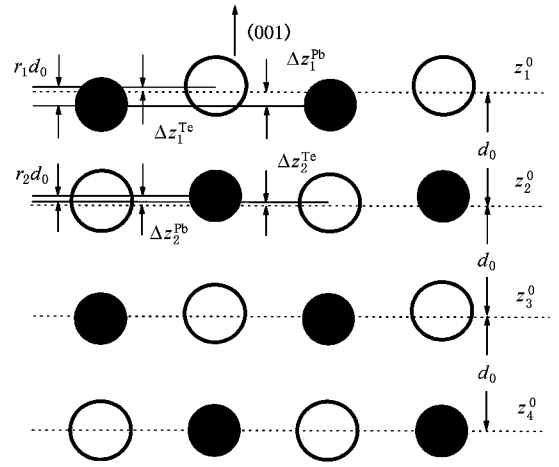


图 1 弛豫后的 PbTe (001) 表面原子结构示意图. 空心大圆代表 Te 原子, 实心小圆代表 Pb 原子.

3. 计算结果及讨论

本文中原子的有效势采用 Pb 和 Te 原子的 Vanderbilt^[23]形式的超软赝势, 截断能量取 $E_c = 220 \text{ eV}$. 表面布里渊区积分用到 15 个特殊 k 点, 并采用 Perdew-Zunger^[24]形式的交换相关势. 在计算表面结构之前, 我们用 56 个特殊 k 点的 Monkhorst-Pack 计算了 PbTe 的体相结构. 几何结构优化所得晶格常数为 $a_0 = 0.639 \text{ nm}$, 这与 Nimtz 和 Schlicht 的实验测量值(晶格常数为 0.643 nm)以及 Lach-Hab 等用全势 LAPW 方法的计算值^[16](晶格常数为 0.637 nm)符合得很好. 计算得到的电子态密度和能带结构如图 2 (a) 和 (b) 所示, 其中布里渊区高对称 k 点取 $W(0.5, 0.25, 0.75)$, $L(0.5, 0.5, 0.5)$, $G(0, 0, 0)$, $X(0.5, 0, 0.5)$, $K(0.375, 0.375, 0.75)$ (单位为 $2\pi/a$), 与文献 [14, 16, 17] 中的计算结果相符. 带隙的计算值为 0.55 eV , 比文献 [16] 中用 FLAPW 方法的计算值 0.64 eV 、文献 [17] 中用 LDA 方法的计算值 0.57 eV 略偏小, 但比实验值 0.19 eV 偏大.

3.1. PbTe (001) 表面几何结构

根据上述参数优化 PbTe (001) 表面的原子结构, 让层晶模型的原子进行弛豫, 以消除加在表面层原子上的原子力, 进而得到弛豫后的表面原子结构.

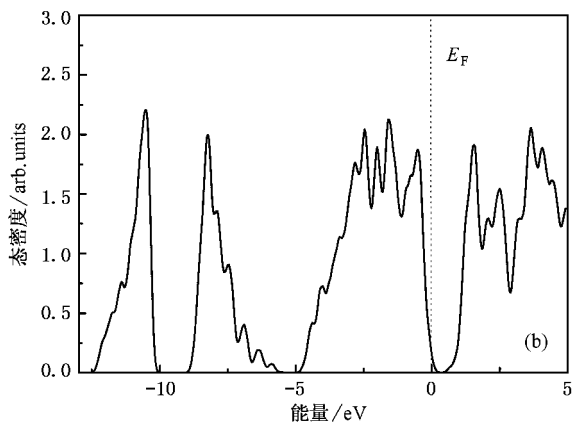
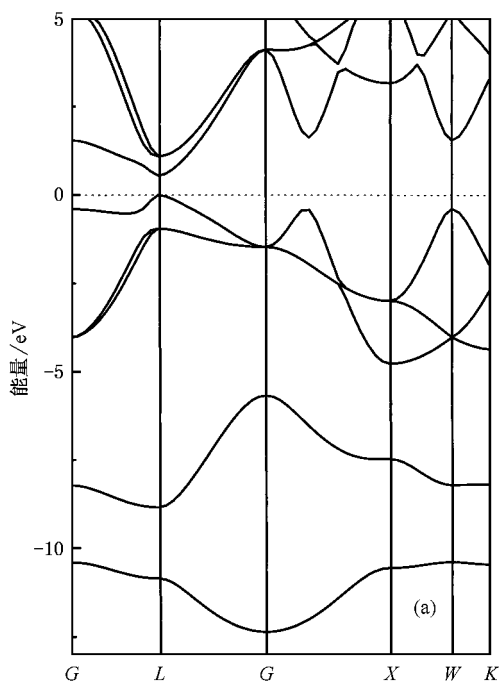


图2 PbTe的能带结构(a)和总态密度(b)

表面原子结构示意图如图 1 所示. 由优化后的层晶模型可以看到 PbTe(001)表面的原子不发生重构, 但有明显的结构弛豫现象: 表面层的 Pb 原子向体内移动, Te 原子向体外移动(但很微弱). 为了定量描述 PbTe(001)表面原子的几何结构弛豫, 取 z 轴沿(001)晶向, 表面原子层为第一层, 设 z_i^0 为弛豫前理想晶格第 i 层原子位置坐标的 z 分量, d_0 为理想晶格沿(001)方向的原子层间距, z_i^X 为弛豫后第 i 层 X ($X = \text{Pb}, \text{Te}$)原子位置坐标的 z 方向分量, $\Delta z_i^X = z_i^X - z_i^0$ 为弛豫后 X 原子偏离理想晶格位置的 z 方向分量. 我们用 $r_i = \frac{z_i^{\text{Te}} - z_i^{\text{Pb}}}{d_0} \times 100\%$ 描述第 i 层原子的

褶皱程度; 第 i 层原子的平均位置为 $\bar{z}_i = \frac{z_i^{\text{Pb}} + z_i^{\text{Te}}}{2}$, 第 i 层原子与第 $i+1$ 层原子的平均间距为 $d_{i,i+1} = \bar{z}_{i+1} - \bar{z}_i$, 用 $\delta_{i,i+1} = \frac{d_{i,i+1} - d_0}{d_0} \times 100\%$ 表示经过弛豫后相邻层间距的变化. 我们对 $L = 2.556 \text{ nm}$, $H = 1.278 \text{ nm}$ 的层晶模型进行了几何结构优化, 原子结构弛豫情况如表 1 所示(其中 $\delta_{i,i}$ 前的负号表示层间距减小, r_i 前的负号表示 Pb 原子向体内移动).

表1 PbTe(001)几何结构优化结果($L = 2.556 \text{ nm}$, $H = 1.278 \text{ nm}$)与实验结果和理论计算结果的比较

	层间距改变(%)				褶皱(%)			
	δ_{12}	δ_{23}	δ_{34}	δ_{45}	r_1	r_2	r_3	r_4
本文计算值	-4.5	2.0	-0.5	0.4	4.1	-2.8	1.2	-0.4
理论值 ^[19]	-4.1	2.1	-0.1		5.3	-3.5	1.4	
实验值 ^[18]	-4.0	2.0			7			

由表 1 可以看出: 第一、第二层间距减小达 4.5%, 第二、第三层间距增加 2.0%, 与实验值基本相符. 这是由岩盐结构晶体的原子排布决定的, 离子间的静电力使表面层原子向体内移动, 第二层原子向体外移动. 第三、第四层间距和第四、第五层间距的变化情况类似于第一、第二层和第二、第三层的情况, 不过幅度减小了, 可见 PbTe(001)表面出现振荡弛豫现象, 振荡幅度由表面向体内随着深度的增加逐渐减小.

从晶格结构上看, 弛豫后 Pb 原子的位置变化比较明显, 第一、第三层和第二、第四层 Pb 原子间距分别减小 2.35% 和增加 1.56%, 表面层 Pb 原子偏离理想晶格位置达 0.018 nm. 与 Pb 原子相比, Te 原子的移动很小, 可以忽略. 可见 PbTe(001)表面的弛豫主要表现为铅原子沿 z 方向的移动, 弛豫后 Pb 和 Te 原子与理想晶格位置的偏离情况的详细计算数值如表 2 所示(其中负号表示 Pb 原子向体内移动). 相对于表面层 Te 原子, 表面层 Pb 原子向下移动, 褶皱程度达 4.1%, 第二层 Pb 原子向上移动, 褶皱程度达 2.8%, Pb 原子和 Te 原子表现出反对称弛豫现象, 第三层和第四层 Pb 原子分别向下移动和向上移动, 褶皱分别为 1.2% 和 0.4%, 与第一层和第二层

表2 弛豫后 Pb 和 Te 原子与理想晶格位置的偏离

	$\Delta z_1/\text{nm}$	$\Delta z_2/\text{nm}$	$\Delta z_3/\text{nm}$	$\Delta z_4/\text{nm}$
Pb	-0.018	0.012	-0.003	0.002
Te	0.0008	0.0005	0.0002	0.0003

的趋势类似, 差别主要表现为弛豫幅度减小. 阴阳离子的反对称弛豫不是由于 Pb 原子和 Te 原子之间的静电相互作用引起的, 因为在未弛豫的 PbTe(001) 表面, Pb 离子和 Te 离子之间的静电相互作用是对称的, 相互作用力大小相等. 这种反对称弛豫是由于次近邻的同种原子静电斥力引起的, 由于 Pb^{2+} 离子的半径比 Te^{2-} 离子的半径小, Pb-Pb 原子之间的静电斥力要比 Te-Te 原子之间的静电斥力小, 所以表面层的 Te 原子所构成的子晶格表现出微弱的膨胀, Pb 原子所构成的子晶格表现出收缩. 本文的计算结果和文献[18]中的实验结果相符得很好, 与文献[19]中的理论结果一致.

3.2. PbTe(001) 表面电子结构

在已确定的稳定表面几何结构的基础上, 采用该模型对 PbTe(001) 表面的电子结构进行计算. 由于费米能级位于价带顶, 我们取价带顶为能级零点, 图 3(a)(b) 和图 3(c)(d) 分别给出了 PbTe(001) 表面弛豫前和弛豫后的能带结构和总态密度, 二维表面布里渊区高对称点的坐标分别是 $G(0.0, 0.0)$, $M(0.5, 0.5)$, $X(0.5, 0.0)$, $Y(0.0, 0.5)$ (单位为 $2\pi/a$). 与图 2 中体相 PbTe 的能带结构相比, 可以看到沿 $M-X$ 和 $X-G$ 方向的色散曲线分别对应体结构中 $W-L$ 和 $L-G$ 方向的. 在 X 点带隙最窄, 带隙宽度为 0.64 eV , 与体相 L 点的带隙值 0.55 eV 相比

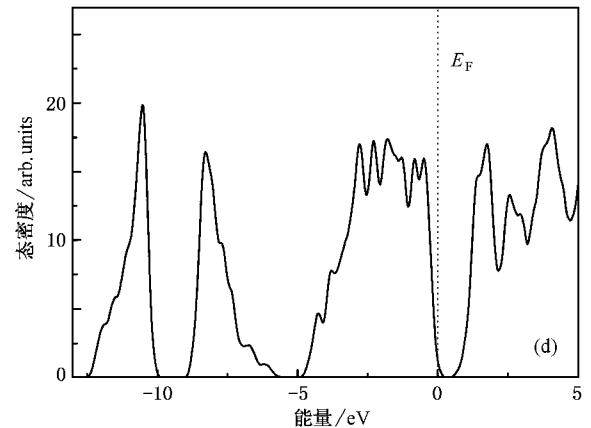
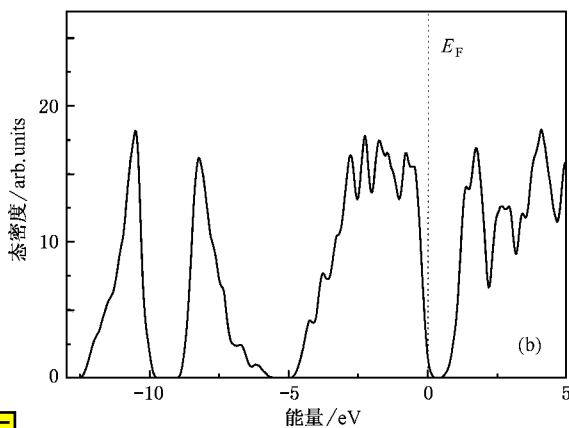
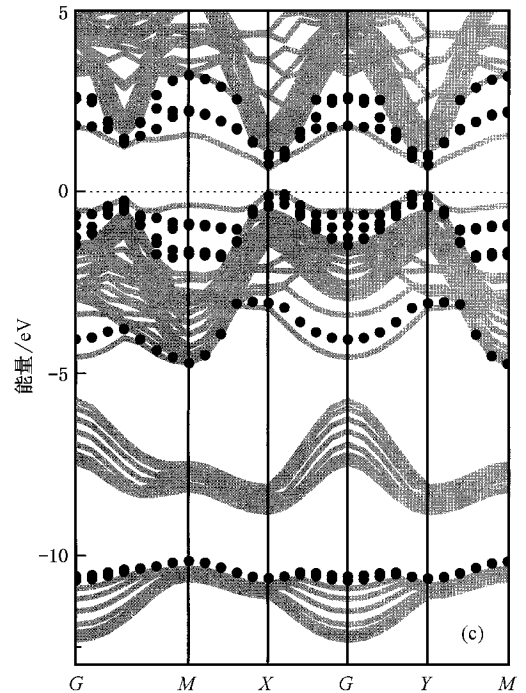
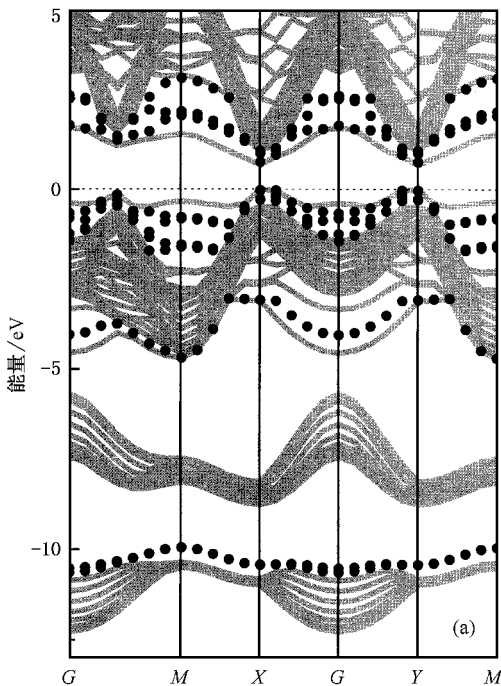


图 3 PbTe(001) 表面弛豫前的能带结构 (a) 和弛豫前总态密度 (b), PbTe(001) 表面弛豫后的能带结构 (c) 和弛豫后的总态密度 (d)

增大了. 比较图2和图3(a)中体相和弛豫前表面结构的能带结构可以发现: 与 III-V 族和 II-VI 族化合物不同, $\text{PbTe}(001)$ 表面在基本带隙中不引入任何表面态, 而在价带顶和导带底附近出现有表面共振态, 在能量区间为 $-8.0 \sim -10.0$ eV 的能隙底部出现一个新的表面态, 该表面态是由于 Te 原子的 s 轨道电

子能级引起的, 另外在费米面下 G 点能量为 -4.0 eV 附近还有一个表面共振态.

弛豫后的 $\text{PbTe}(001)$ 能带结构和总态密度如图3(c)和(d)所示, 从整体而言, 导带底和费米面以下的能带结构变化不明显. 这一点与 III-V 族和 II-VI 族半导体化合物不同. 弛豫前后带隙值基本不变, 能

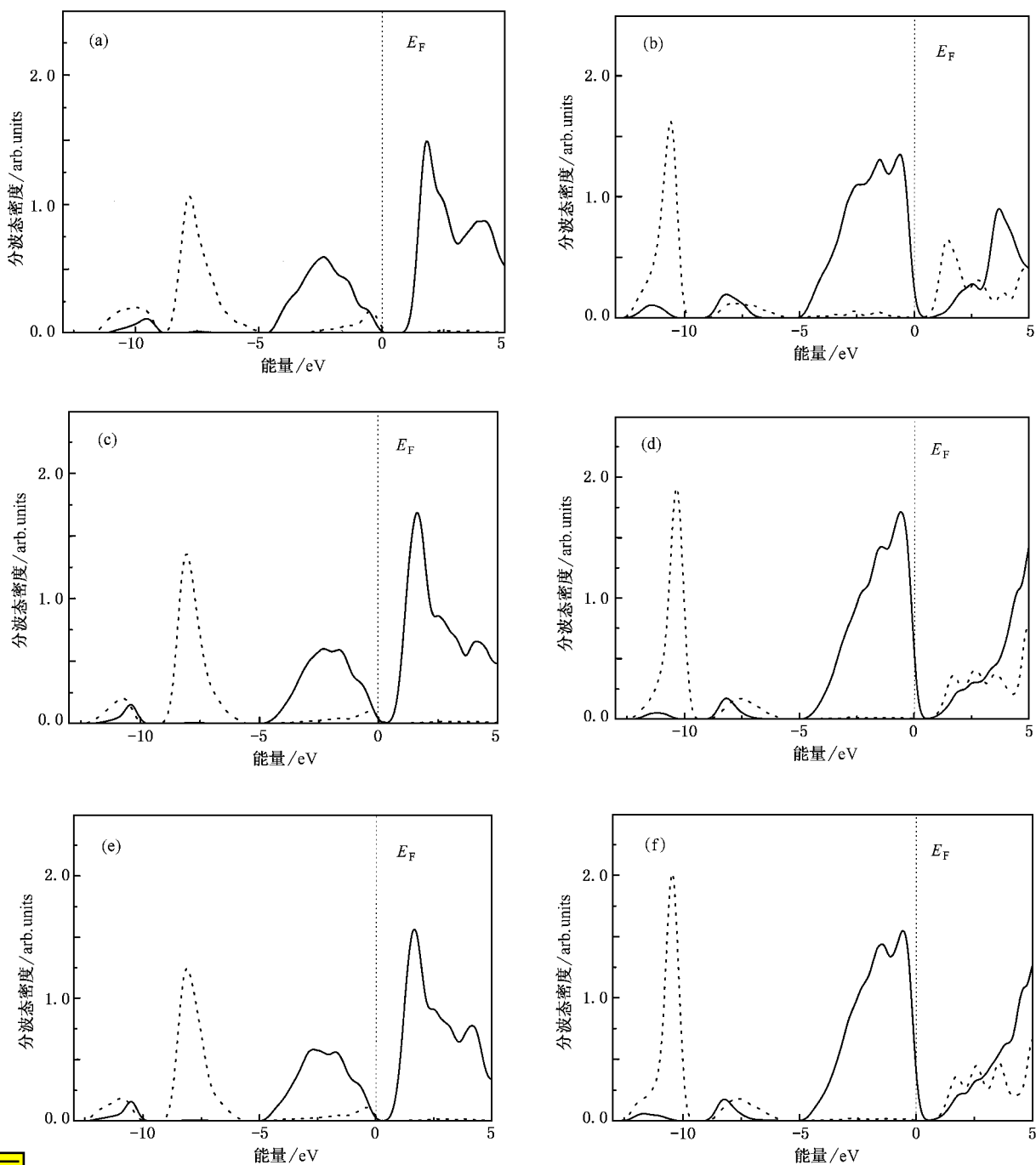


图4 原子的 s 和 p 分波的分波态密度 (a) 为体相 PbTe 中 Pb 原子的 s 和 p 分波的分波态密度 (b) 为体相 PbTe 中 Te 原子的 s 和 p 分波的分波态密度 (c) 为弛豫前 $\text{PbTe}(001)$ 表面层 Pb 原子的 s 和 p 分波的分波态密度 (d) 为弛豫前 $\text{PbTe}(001)$ 表面层 Te 原子的 s 和 p 分波的分波态密度 (e) 为弛豫后 $\text{PbTe}(001)$ 表面层 Pb 原子的 s 和 p 分波的分波态密度 (f) 为弛豫后 $\text{PbTe}(001)$ 表面层 Te 原子的 s 和 p 分波的分波态密度. 虚线代表 s 轨道, 实线代表 p 轨道

级和态密度有一定下移,只有费米面以下能量为 -10.0 eV 处的表面共振态明显向下移动向体能带靠近. 比较图 2(b) 中体相 PbTe 的总态密度和图 3(b)(d) 中的 PbTe(001) 表面总态密度可以看到,与体相结构一样,费米能级处态密度很低,依据结构稳定性与费米能级处态密度的关系,费米能级处低的电子态密度对应于稳定结构,所以弛豫后的 PbTe(001) 表面是稳定的.

图 4 给出了体相 PbTe 和弛豫前后 PbTe(001) 表面层的 Pb 原子和 Te 原子 $6s$ 和 $6p$ 分波和 Te 原子的 $5s$ 和 $5p$ 分波的分波态密度. 一般而言,在禁带中及其附近出现的表面态或表面共振态是由表面层原子周围环境的变化引起的. 由于表面一般只影响层晶中表面几层的原子,越往内部原子的电子状态受表面的影响越小,态密度中与表面相关的峰也相应越弱. 由此可以判断出表面层原子的表面态和表面共振态,利用分波态密度可以区分这些表面态峰的轨道特性. 由图 4(a) 和 (b) 体相 PbTe 的 Pb 原子和 Te 原子的分波态密度可知, PbTe 的价带和导带都是主要由 Pb 原子和 Te 原子的 p 轨道形成的,在导带中也混有 Te 原子的 $5s$ 态,但导带底 Pb 原子的 $6p$ 态占主导地位,价带顶 Te 原子的 $5p$ 态占主导地位. Pb—Te 键既具有离子性也具有共价性,其共价性是由于 Pb 原子的 $6p$ 态和 Te 原子的 $5p$ 态的强烈杂化和简并引起的,其离子性取决于 Pb 原子的 $6p$ 态和 Te 原子的 $5p$ 态的相对强度. 对 PbTe(001) 表面由于 Pb—Te 键断裂,形成悬挂键,原子的空间对称性降低,电子轨道杂化也相应改变,形成多处共振态,如

图 4(c) 和 (d) 所示, Te 原子的 s 轨道电子在费米面下 -10.0 eV 处局域性增强,形成表面共振态. 价带顶附近的表面共振态是由 Te 原子的 p 轨道电子引起的. 在导带底 Pb 原子 p 轨道的局域性增强,其增强的幅度要大于 Te 原子 s 电子局域性减弱的幅度,所以在费米面上能量为 1.36 eV 处总态密度出现新峰,如图 3(b) 所示. 弛豫后由于表面层原子的结构变化,电子结构重新排布使共振峰有一定减弱,从整体上看电子态密度分布变化不大,如图 4(e) 和 (f) 所示.

4. 结 论

用第一性原理的自洽赝势从头计算法确定了 PbTe(001) 表面的原子几何结构和电子结构,给出了 PbTe(001) 表面原子弛豫的数据,并分析了表面的电子结构特征. 计算结果表明: PbTe(001) 表面不发生重构,但发生明显的振荡弛豫,表面第一、第二层间距减小,第二、第三层间距增加,表面出现褶皱现象,表面原子的弛豫主要表现为 Pb 原子在沿垂直表面方向上的移动. 在表面电子结构特征方面,与 III-V 族和 II-VI 族化合物不同,基本带隙中不引入表面态,而在导带顶和价带底附近以及更深能级中出现表面共振态.

感谢郑州大学物理工程学院霍裕平院士对本工作的关心.

- [1] Dashevsky Z, Shusterman S, Dariel M P *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 1425
- [2] Xu G Y, Ge C C, Gao Y P *et al* 2001 *J. Univ. Sci. & Tech. Beijing* **8** 267
- [3] Orozco R A, Sotelo-Lerma M, Ramirez-Bon R *et al* 1999 *Thin Solid Films* **343—344** 587
- [4] Pop I, Nascu C, Ionescu V *et al* 1997 *Thin Solid Films* **307** 240
- [5] Zogg H, Fach A, John J *et al* 1994 *Opt. Eng.* **33** 1440
- [6] Chatterjee S, Pal U 1993 *Opt. Eng.* **32** 2923
- [7] Shchukin V A, Bimberg D 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1125
- [8] Leon R *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2301
- [9] Shiryaev S *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 503
- [10] Martinez G, Schluter M, Cohen M L 1975 *Phys. Rev. B* **11** 651
- [11] Buss D D, Parada N J 1970 *Phys. Rev. B* **1** 2692
- [12] Overhof H, Rossler U 1970 *Phys. Status. Solid.* **37** 691
- [13] Lent C S, Bowen M A, Dow J D *et al* 1986 *Supperlatt. Microstruct.* **2** 491
- [14] Jose A V, Gastone E B 1995 *J. Phys. Chem. Solids* **56** 1141
- [15] Wei S H, Zunger A 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13605
- [16] Lach-hab M, Keegan M, Papaconstantopoulos D A 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 1639
- [17] Albanesi E A, Okoye C M I, Rodriguez C O *et al* 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16589
- [18] Lazarides A A, Duke C B, Paton A 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14895
- [19] Satta A, De Gironcoli S 2000 *Phys. Rev. B* **63** 33302
- [20] Allan G 1990 *Phys. Rev. B* **43** 9594
- [21] Jiang Z Y, Xu X H, Wu H S *et al* 2002 *Acta. Phys. Sin.* **51** 1586 (in Chinese) [姜振益、许小红、武海顺等 2002 物理学报 **51** 1586]

- [22] Xiao Q , Qiu G Z , Hu Y H *et al* 2002 *Acta . Phys . Sin .* **51** 2133
(in Chinese)[肖 奇、邱冠周、胡岳华等 2002 物理学报 **51** 2133]
- [23] Vanderbilt D 1990 *Phys . Rev . B* **41** 7892
- [24] Perdew J P Zunger A 1981 *Phys . Rev . B* **23** 5048

First-principles calculations on the geometry and the electronic structure of PbTe(001) surface^{*}

Ma Jian-Xin Jia Yu[†] Liang Er-Jun Wang Xiao-Chun Wang Fei Hu Xing

(*School of Physics and Engineering , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China*)

(Received 25 April 2003 ; revised manuscript received 28 May 2003)

Abstract

The geometry and electronic structure of PbTe(001) surface are calculated using the density functional theory method. It is shown that the (001) surface has no reconstruction and exhibits a significant oscillatory geometric relaxation. The top-to-second layer distance contracts by 4.5% and the second-to-third layer distance expands by near 2.0%. In addition , the surface shows a strong rumpling. The electronic structure of PbTe(001) surface differs from that of the bulk. With respect to the bulk energy gap at the *L* point , the surface energy gap broadens at the *X* point. The surface states or resonance states are localized mainly near the top of the valence band and the bottom of the conduction band , while there are no new surface states appearing in the fundamental energy gap. The density of state at Fermi level of the relaxed structure of PbTe(001) surface is very low , thus it is very stable.

Keywords : density functional theory , geometric structure of surface , electronic structure of surface , PbTe

PACC : 7320A , 7115 , 7120A

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province , China (Grant No.0111050400) and the Funds of the Key Young Teachers of Universities in Henan Province , China.

[†] Corresponding author. E-mail : jiaiyu@zzu.edu.cn