

文章编号: 1672-8785(2006)12-0015-05

碲锌镉 ($\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$) 材料的第一性原理研究

段 鹤

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘 要: $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ (CZT) 材料具有优良的光敏特性和电学性质, 其应用领域或多或少都涉及到材料结构完整性的问题, 因此材料结构的优化已经成为亟待解决的重要问题之一。本文简要介绍了借助第一性原理的方法研究 CZT 材料, 通过其电子结构的信息对已有的实验表征、缺陷、掺杂对材料的成键机制、悬挂键的分布及能带结构的影响机制加以验证, 从而能够为材料的生长机制和器件设计提供有力的理论依据。

关键词: 碲锌镉材料; 第一性原理

中图分类号: O471.5 **文献标识码:** A

Study of the First-principle of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ Alloys

DUAN He

(Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

Abstract: The structural perfection is very crucial for the applications of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ alloys with excellent photosensitivity and electrical properties. In this paper, the first-principle studies of the electronic structures of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ are presented in brief. The obtained information is very useful to support the available experimental results so that it can provide the theoretical guide for the crystal growth and the design of optoelectronic devices.

Key words: $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$; first-principle calculation

1 引言

Dotty 等人^[1]于 1993 年首次研制出高 Zn 组分的 CZT 晶体。这种晶体的光学禁带宽, 可以从 1.45eV (CdTe) 变化到 2.25eV (ZnTe); 晶格常数可通过改变 Zn 组分来调节; 机械强度高; 具有优良的光敏性; 电阻率高、载流子输运能力良好。CZT 材料可以作为高质量的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ (MCT) 外延生长的衬底及缓冲层, 是一种重要的可在室温下工作的辐射 (x、 γ 射线) 探测器材料, 还可用于太赫兹辐射探测器的制备。这些应用领域或多或少都涉及到材料结构完整性的问题, 因此材料结构的优化已经成为亟待解决的重要问题之一。本文简要介绍了借助第一性原

理的方法研究 CZT 材料, 通过其电子结构的信息对已有的实验表征、缺陷、掺杂对材料的成键机制、悬挂键的分布及能带结构的影响机制加以验证, 从而能够为材料的生长机制和器件设计提供有力的理论依据。

2 CZT 材料的基本信息

2.1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体材料的生长与表征

垂直布里奇曼法 (VBM) 是目前生长 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 晶体最常用的方法之一。在生长过程中, Cd 蒸气分压较高, 引起大量的 Cd 空位和 Te 沉淀的析出, 从而破坏了晶格周期的完整性, 产生了大量的位错。本征 CZT 晶体的带隙随着 Zn 组分的增加而增大, 这使得电子-空穴

收稿日期: 2006-05-10

作者简介: 段鹤 (1977 —), 新疆和田人, 2004 级博士研究生, 微电子学和固体电子学专业。

对不易形成, 导致本征电导率随 x 的增加单调地增大^[2]。所以, 在同等条件下, 具有较高 Zn 组分的 CZT 材料的电学性质较好。然而, Zn 组分越高, CZT 的熔点越高, 生长过程中 Cd 蒸气的分压越高, 引起的 Cd 空位越多, 产生的位错也就越多。这对 CZT 的性能不利。因此, 如何优化合理的 x 值具有重要意义。文献 [3] 采用富 Cd VBM 法生长出 Zn 组分分别为 0.10、0.15 和 0.20 的 CZT 晶体。与用非富 Cd VBM 法生长的 CZT 晶体相比后发现, 用此法制得的 CZT 晶体中 Zn 的分布较均匀, 且 Te 沉淀较少。这说明反应物中加入的富余的 Cd 有效地补偿了生长过程中损失的 Cd。人们借助红外透射谱及电阻率的测量, 分析了 Zn 组分、缺陷及杂质与 CZT 晶体质量的关系, 认为 $x=0.15$ 的 CZT 晶体质量最佳。由于 CZT 晶体内的缺陷, 它的导电类型通常由本征变为 n 型或 p 型, 导致电阻率下降。例如, 当 $x > 0.07$ 时, CZT 呈 p 型^[4]。因此, 人们尝试引进补偿杂质 (如 In) 来改善其性能。文献 [5] 采用 VBM 方法对 $x=0.10$ 的 CZT 进行了 In 掺杂, 并分析了掺杂后 CZT 性能的变化。荧光光谱分析表明, In 在 CZT 材料中以间隙原子和 In^+ 两种状态存在, 它们对应禁带中的两个施主能级。在电学方面, 掺 In 的 CZT 晶体的电阻率比本征 CZT 晶体高出三个量级, 表明对 CZT 进行 In 掺杂能有效地降低结构缺陷和提高电阻率。此外, 借助于扫描电镜、x 射线衍射、红外透射光谱等实验手段, 可以观察到实际的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 中存在着各种宏观和微观缺陷, 如沉淀、晶界、夹杂、微管道等微观缺陷^[6]; 借助光致发光谱、深能级瞬态谱等可以得到点缺陷以及相关能态的信息^[7]。

2.2 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 作为 MCT 的衬底材料的研究

与 MCT 外延层的化学兼容性是 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 衬底的重要优点。研究发现, 在不同的 Zn 含量下, MCT 外延层与衬底之间的晶格失配程度是不同的。Zn 含量 x 在约 0.025 ~ 0.0425 之间时, 外延层与衬底晶格失配程度变化并不大^[8]。特别是 $\text{Cd}_{0.96}\text{Zn}_{0.04}\text{Te}$ 衬底与截止波长为 $10\mu\text{m}$ 的 $\text{Hg}_{0.78}\text{Cd}_{0.22}\text{Te}$ 晶格匹配, 对红外探测器的应用有重大意义。然而, 当 Zn 含量大于 0.0425 时,

外延层的位错密度很快增大^[9]。还有研究发现^[10], 对于某一组分的 MCT, Zn 的含量在 0.4 ~ 0.55 之间时, 外延层中由于晶格失配引起的位错腐蚀坑密度最小; 当 $x < 0.4$ 时, 该值随着 x 的减小而增大。目前, 对低 Zn 含量 ($0.04 \leq x \leq 0.20$) 的 CZT 晶体的研究较为集中, 这是因为它们的制备方法较容易实现。通常选取 CZT 晶体的 (111) 或 (211)B 面作为 MCT 外延生长的衬底。Edwell^[11] 分别沿 CZT 晶体 (100) 和 (211)B 面外延生长了 MCT 薄膜, 结果显示 CZT 的 (211)B 面对应的外延层中的位错密度较低。一般来说, MCT 外延层中的腐蚀坑密度越低 ($< 10^4\text{cm}^{-2}$), 空位缺陷越少, 获得的性能越优良。然而, CZT 衬底中的点缺陷及杂质在外延生长过程中会扩散到 MCT 外延层中^[12]。文献 [13] 利用 SEM、RHHE、XPS 及椭偏仪在位表征了 MCT 成核之前 CZT 衬底温度与光响应信号的关系。分析发现, 在 MBE 生长过程中, Hg 原子层、Te 原子层的堆砌及其表面重构对 CZT 衬底温度有很大的影响。由椭偏仪测得的衬底温度的变化和数值分析模型可得到 MCT 质量的变化, 但由此得到的结果与温度的依赖关系不明显。文献 [14] 对此进行了分析, 认为该数值分析模型未考虑由衬底形貌变化引起的介电函数变化, 并提出对该模型的修正。此外, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 也是 Si 上外延 MCT 的首选缓冲层材料。Johnson 等人^[15] 用 MOCVD 法在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}/\text{GaAs}/\text{Si}$ 上外延的 MCT 薄膜比在 $\text{CdTe}/\text{GaAs}/\text{Si}$ 缓冲层上生长的具有更小的半峰宽和更光滑的表面。利用 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}/\text{GaAs}/\text{Si}$ 衬底所得到的低温 (工作于 78K) 长波 MCT 红外探测器, 具有相当好的性能, 可与体材料 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 上的 MCT 列阵器件性能相比较。

3 密度泛函理论 (DFT)

多粒子体系的 Hamilton 量就可以表示为

$$H = \sum_i \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_\alpha \frac{\vec{p}_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i\alpha} \frac{X_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (1)$$

式中, \vec{r}_i 、 \vec{p}_i 、 m_i 、 $-e$ 分别代表电子坐标、动量、质量和电荷, \vec{R}_α 、 \vec{p}_α 、 M_α 、 $Z_\alpha e$ 分别代表

原子核相应的量。原则上, 凝聚态的所有物理性质都已经包括在式 (1)。但是, 要从与之相应的 Schrödinger 方程中得出所有的信息是不可能的。因此, 人们提出了一些近似和模型来简化这个问题, 其中由 Hohenberg 和 Kohn 证明过的两条基本定理奠定了密度泛函理论 (DFT) 的基础 [16]。

建立在 Hohenberg-Kohn 定理上的 DFT 理论将多电子问题简化为单电子近似问题。认为价态电子在一个具有晶格周期性的等效势场 V_{eff} 中运动, 由此, 可以写出满足价态电子运动条件的 Kohn-Sham 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

Kohn-Sham 方程的求解完全依赖于 $V_{xc}(\vec{r})$ 的近似是否可以简单、正确地给出。因此, 必须对 $V_{xc}(\vec{r})$ 采取一些近似, 包括局域密度近似 (LDA) [17] 和广义梯度近似 (GGA) [18]。

在单电子近似下, 周期性势场中大量独立运动的电子导致了能带图像, 包括近自由电子近似和紧束缚近似两种物理模型。但是, 与实验结果相比, 它们的计算结果很粗糙。于是, 人们又发展了许多更可靠的能带计算方法, 如元胞法、赝势法、平面波法、格林函数法和原子轨道线性组合法等。E. Wimmer 等人基于多极势的概念, 对线性缀加平面波方法 (LAPW) 进行了修正和发展, 称为 FLAPW。目前, 基于 DFT 的 FLAPW 正在逐渐成为第一性原理基态电子结构自洽计算的标准方法之一。

4 利用 FLAPW 对 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 材料进行的模拟计算

4.1 体系的总能

可以借助于体系的总能来计算优化晶格常数, 图 1 是 CdTe 总能随着晶格常数的变化曲线, 对此曲线进行拟合就可以求得平衡状态时的晶格常数。

4.2 能带结构及态密度

能带结构和态密度是研究材料电子结构和行为的重要工具, 图 2、图 3 和图 4 分别是利用 FLAPW 方法计算得到的 ZnTe 的能带结构、总

的态密度及分态态密度曲线。

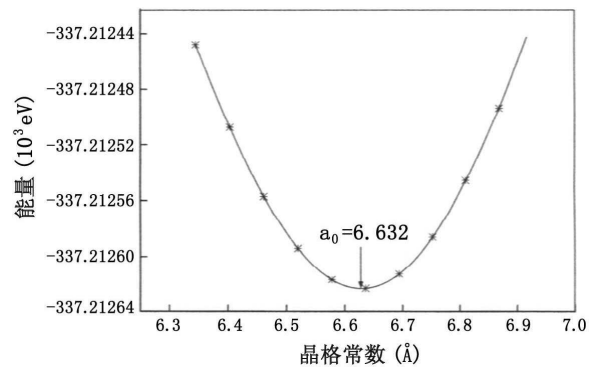


图 1 体系总能随晶格常数的变化

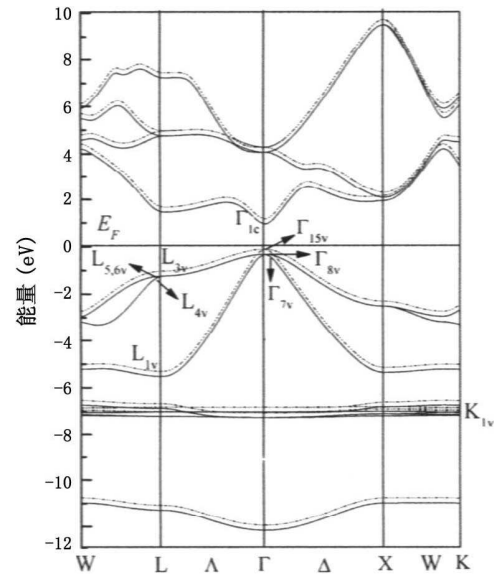


图 2 ZnTe 的色散关系

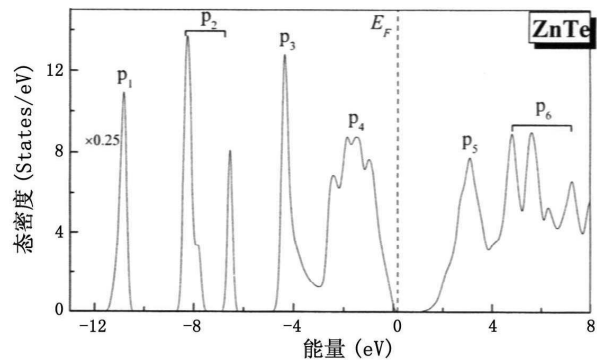


图 3 ZnTe 总的态密度曲线

由图可知, ZnTe 的能带由四部分组成, 即能量最高的非电子填充带 (导带) 和三个电子填充带 (价带)。能量范围在 -12eV 至 -10.8eV 之间的能带能量最低, 对应于 P_1 峰, 主要表现为 Te 的 $5s$ 电子态特征。因此, 在该能量区间内, 电

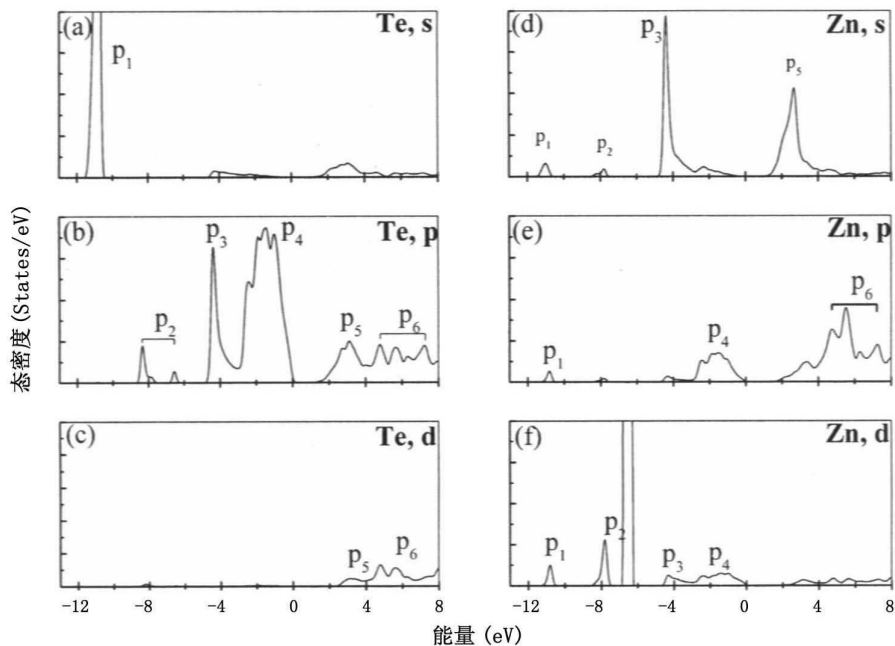


图 4 ZnTe 的分态态密度曲线

荷主要在 Te 原子附近集中。该能带的高能量区域还表现出 Zn 的 3d 电子态的特征，它们与 Te 的 5s 电子态发生 d^3s 杂化，这对价带的延展影响较大；能量稍高的能带分布于 -8.7eV 至 -6.6eV 之间，对应于 p_2 峰，该能带区域明显地表现出 Zn 的 3d 电子态的局域特征，说明 Zn 原子成为负电中心；在能带的中部，有一能量分布较宽的区域，VBM 是该能带的顶点。该能带中的低能量区域对应于 p_3 峰，主要由 Te 的 5p 电子态和 Zn 的 4s 电子态填充，它们发生 sp^3 杂化，而且电荷分布于 Te-Zn 的成键方向。而该能带的高能量区域对应于 p_4 峰，表现出 Te 的 5p 电子态和 Zn 的 3p 电子态的特征；能量最高的能带称为导带，CBM 也位于 Γ 点。其中，低能量区域对应于 p_5 峰，与 p_3 峰类似，主要由 Te 的 5p 电子态和 Zn 的 4s 电子填充。但能量高于 p_3 峰的对应该能量，说明空间电荷分布于 Te-Zn 的反键方向。对应于 p_6 峰的该能带的低能量区域，也表现出与 p_4 峰类似的 Te 的 5p 电子态和 Zn 的 3p 电子态的特征。当该体系存在杂质和缺陷时，其能带结构和态密度分布就会发生相应的变化，通过该变化就可以分析杂质和缺陷对材料的性质会产生怎样的影响。

4.3 电荷密度

用以研究材料成键机制的最有力的工具就是电荷密度及成键电荷密度。因为杂质和缺陷对体系性质的影响的根本原因就是通过对体系电荷分布的影响来实现的。成键电荷密度可以由体系总的电荷密度扣除晶格格点上原子电荷密度的简单叠加得到。通过对成键电荷密度的分析，可以清楚地得到成键过程的电子耦合及电子的分布情况^[19]。图 4 为计算所得的 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Te}$ 总的电荷密度和成键电荷密度等高线。该图能够很直观地反映出与体系态密度相对应的成键形态。通过类似的计算，可以分析 $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 材料中各种杂质和缺陷引起的成键电荷分布变化、空位形成后悬挂键的分布、电荷移动及成键方向等物理特性的影响。

5 结束语

从当前的有关报道来看，CZT 材料结构和性能的优化已经成为 CZT 材料应用中亟待解决的重要问题。一方面，可以改进原有实验方法、仪器及测试手段来控制乃至消除 CZT 材料中的各种缺陷和杂质，使其性能达到最优；另一方面，可以通过理论模拟计算，对材料的能带结构、态密度、电荷分布及原子的弛豫等物理特性加以分析，从而能够为材料的生长机制和器件设计提供有力的理论依据。我们所在 CZT 材料

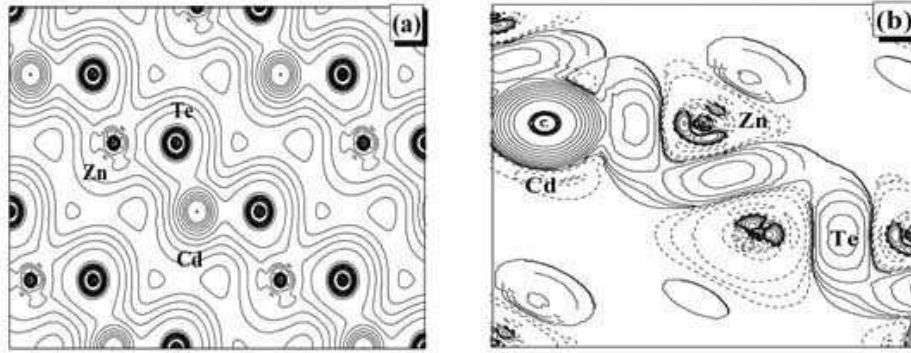


图 5 $\text{Cd}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Te}$ 的 (110) 面上的 (a) 总的电荷密度 (b) 成键电荷密度等高线

的研究领域拥有非常丰富的实验基础和实验数据, 这些都会为利用第一性原理的方法研究 CZT 材料提供领域和空间, 在理论研究的同时推动材料研究的顺利进行。

参考文献

- [1] J F Butler, F P Doty, B Apotovsky. γ -ray and x-ray detectors manufactured from $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ grown by a high-pressure Bridgman method Mater [J]. Sci. Eng. B, 1993, 16: 291.
- [2] M Fiederle, T Feltgen, J Meinhardt, et al. State of the art CdZnTe as gamma detectors [J]. J. Cryst. Growth, 1999, 197: 635.
- [3] G Q Li, W Q Jie, Z Gu, et al. Growth of $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ crystals with different x values and their qualities comparison [J]. J. Cryst. Growth, 2004, 263: 332.
- [4] M Chu S Terterian, D Ting, C C Wang, et al. Tellurium antisites in CdZnTe [J]. Appl. Phys. Lett. 2001, 79: 2728.
- [5] G Q Li, W Q Jie, Z Gu, et al. Growth of In doped CdZnTe by vertical Bridgman method and the effect of In on the crystal properties [J]. J. Cryst. Growth 2004, 265: 159.
- [6] R E James, B Brunett, J Herrelfinger, et al. Material properties of large-volume CZT crystals and their relationship to nuclear detector performance [J]. J. Electron. Mater. 1998, 27: 788.
- [7] C B Davis, D Allred, A Reyes, et al. Photoluminescence and absorption studies of defects in CdTe and $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ crystals [J]. Phys. Rev. B, 1993, 47: 13363.
- [8] Yashikawa M. Dislocation in $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}/\text{Cd}_{1-z}\text{Zn}_z\text{Te}$ epilayers grown by liquid-phase epitaxy [J]. J. Appl. Phys. 1988, 63: 1533.
- [9] P Capper. Narrow-gap II - VI Compounds for Optoelectronic and Electronmagnetic Applications (Published by Chapman & Hall) [M]. First Edition 1997, P47.
- [10] M Bruder, H Figemeier, L Palm, et al. CdZnTe substrate and HgCdTe epilayer effects on the performance of photovoltaic diodes [C]. SPIE 1990, 2554: 137.
- [11] D D Edwall. Initial evaluation of a valved Te source for MBE growth of HgCdTe [J]. J. Electron. Mater. 1993, 22: 547.
- [12] D Chandra, H D, Shih, et al. Formation and Control of defects during molecular beam epitaxy growth of HgCdTe [J]. J Electron. Mater 1998, 27: 640.
- [13] G Badano, J Zhao, Y Chang, et al. Ellipsometric study of the nucleation of (211) HgCdTe on CdZnTe(211)B [J]. J. Cryst. Growth 2003, 258: 374.
- [14] G Badano, W Garland, S Sivanathan. Accuracy of the in situ determination of the CdZnTe temperature by ellipsometry before the growth of HgCdTe by MBE [J]. J. Cryst. Growth 2003, 251: 571.
- [15] S M Johnson, J A Vigil, J B James, et al. MOCVD grown CdZnTe/GaAs/Si substrates for large-area HgCdTe IRFPAs [J]. J. Electron. Mater. 1993, 22: 835.
- [16] P Hohenberg, W Kohn. Inhomogeneous Electron Gas [J]. Phys. Rev. 1964, 136: 864.
- [17] O Gunnarson, B I Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism [J]. Phys Rev. B. 1976, 13: 4247.
- [18] J P Perdew, K Urke, M Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Phys. Rev. Lett. 1996, 7: 865.
- [19] 孙立忠, 陈效双, 郭旭光, 等. CdTe 和 HgTe 能带结构的第一性原理计算 [J]. 红外与毫米波学报, 2004, 23: 27.