

## HSE 方法研究 $Cd_{1-x}Zn_xTe$ 合金的性质

徐海涛<sup>1</sup>, 徐 润<sup>1\*</sup>, 王林军<sup>1</sup>, 朱燕艳<sup>2</sup>

(1. 上海大学 材料科学与工程学院, 上海 200072;

2. 上海电力学院 数理学院, 上海 200090)

**摘要:**采用 HSE 杂化势计算了  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金的性质, 并获得了较传统 GGA 更为准确的光学带隙和形成焓. 在构建超胞计算合金体系时, 采用 SQS 模型. 计算分析得出  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金的光学带隙下凹参数为 0.266 eV, 这与已报道实验结果 0.254 eV 非常吻合. 同时, 计算得出的形成焓较高, 特别是在  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te$  合金组分时 (25.60 meV/atom). 对合金中键长的分析后得出 Cd-Te 键和 Zn-Te 键的局域键长与 CdTe 和 ZnTe 体材料的值非常接近, 但二者之间相差较大, 从而导致合金材料中各个原子存在较大的弛豫, 这也是该合金具有较大形成焓的主要原因.

**关键词:**  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金; HSE 杂化势; 形成焓; 光学带隙; 第一性原理

**中图分类号:** TN304.2 **文献标识码:** A

## $Cd_{1-x}Zn_xTe$ alloys properties studied with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid density functional

XU Hai-Tao<sup>1</sup>, XU Run<sup>1\*</sup>, WANG Lin-Jun<sup>1</sup>, ZHU Yan-Yan<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China;

2. Department of Mathematics and Physics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

**Abstract:** Heyd-Scuseria-Ernzerhof of screened hybrid density functional was used to calculate the band gap and the formation enthalpy of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys, which are much more accurate than the traditional GGA methods. Special quasirandom structure was used to describe the disordered  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys. The band gap bowing parameter of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys is 0.266 eV, which is consistent with the experimental value of about 0.254 eV. The calculated results show that the formation enthalpy of  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys is relatively high, especially for  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te$  alloy (25.60 meV/atom). The difference between local bond lengths of Cd-Te and Zn-Te that are very close to those in bulk CdTe and ZnTe is quite large, indicating that the large relaxation exists in these alloys and this relaxation may lead to the large formation enthalpy described above.

**Key words:**  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys; HSE screened hybrid density functional; formation enthalpy; band gap; first principle

**PACS:** 71.20.Nr, 71.23.An, 72.10.Bg

### 引言

碲镉锗 ( $Cd_{1-x}Zn_xTe$ ) 材料是一种具有优良的电学性质和光敏特性的 II-VI 族化合物半导体, 其吸收系数高, 并且禁带宽度与太阳光谱匹配. Dotty 等人<sup>[1]</sup>于 1993 年首次研制出高锌 (Zn) 组分的  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金, 并研究出这种晶体具有较宽的光学禁

带, 可以从 CdTe 的 1.45 eV 变化到 ZnTe 的 2.25 eV; 通过改变 Zn 的组分来调节晶体的晶格常数; 该晶体的机械强度高、电阻率高、载流子输运能力良好. 另外,  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  材料可以作为高质量的  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  (MCT) 的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探测器材料<sup>[2]</sup>.

近年来, 国内外对  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  的电子结构和物

收稿日期: 2011-10-05, 修回日期: 2012-07-16

Received date: 2011-10-05, revised date: 2012-07-16

基金项目: 上海市重点学科 (S30107); 上海市科委重点项目资助 (11530500200); 上海市教育委员会科技创新项目资助 (12ZZ096)

**Foundation items:** Supported by the Shanghai Leading Academic Disciplines (S30107), Science and Technology Commission of Shanghai (11530500200) and the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (12ZZ096)

**作者简介 (Biography):** 徐海涛 (1989-), 男, 江西上饶人, 硕士, 主要从事第一性原理计算研究. E-mail: haitao\_xu1989@163.com.

\* 通讯作者 (Corresponding author); E-mail: runxu@staff.shu.edu.cn.

理化学性质进行了大量的研究. J. Franc 等<sup>[3]</sup>采用  $x$  射线衍射和低温光致发光测量的方法测出在 Zn 组分很小时 ( $x = 0 - 0.06$ )  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  的禁带宽度, 并通过拟合实验数据得出  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  的光学带隙下凹参数约为  $0.254\text{eV}$ . 在理论计算方面, 段鹤<sup>[4]</sup>采用基于密度泛函理论的 FLAPW 对  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  进行了模拟计算, 包括体系的总能、能带结构及态密度和电荷密度. 然而对  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金的混合焓、能带偏差以及光学带隙下凹参数的报道很少, 而这些对表征  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金的性质是很重要的.

在采用第一性原理计算半导体合金时, 通常采用 LDA 和 GGA 势来描述电子的交换关联作用, 这两种方法虽然一般都能计算得到较为准确晶格常数和杨式模量, 但是这些方法却会低估半导体最为重要的参数——禁带宽度, 特别是对于禁带宽度较大的半导体, 从而导致合金的光学带隙下凹、形成焓以及能带偏差等参数计算产生较大的误差. 近年来, J. Heyd、G. E. Scuseria 和 M. Ernzerhof 等人采用 HSE 杂化势<sup>[5]</sup>来研究计算了半导体的性质. 这种方法主要采用了能更好描述电子交换相互作用的杂化势来计算电子能量, 从而能够比较准确计算半导体的禁带宽度. 在本文中, 我们采用 HSE06 杂化势<sup>[6]</sup>计算研究了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金的光学带隙和总能, 并分析了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金的光学带隙下凹参数、键长、以及形成焓, 为实验研究及实际应用提供了理论支持.

## 1 计算方法及参数设置

本文采用的是 HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) 杂化势. 在 HSE06 杂化势中, 电子与电子间的相互作用是分成短距离 (short-range, SR) 和长距离 (long-range, LR) 两部分来描述的:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{\text{erfc}(\omega r_{12})}{r_{12}(\text{SR})} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}(\text{LR})}, \quad (1)$$

式中  $\omega$  称为屏蔽参数, 是一个与玻尔半径  $a_0$  有关的参数. 其中长距离部分的交换关联能是用纯粹的 PBE 势来考虑的. 而短距离部分的交换关联能是用 PBEh<sup>[7]</sup> 势: 即对于交换部分, 总的势函数是由部分的 Hartree-Fock 和部分的 PBE 来考虑, 其比例系数由下式中  $c_{\text{HF}}$  来决定; 而关联部分则全用 PBE 的关联函数来考虑. 具体表达式如下:

$$E_{\text{xc}}^{\text{Hybrid}}[\rho] = E_{\text{xc}}^{\text{PBE}}[\rho] + c_{\text{HF}}(E_{\text{x}}^{\text{HF}}[\rho] - E_{\text{x}}^{\text{PBE}}[\rho]), \quad (2)$$

式(1)中, 当  $\omega$  趋向于 0 时, 短距离部分起主要作用, 这时 HSE 等同于 PBEh 势函数; 当  $\omega$  趋向于  $\infty$

时, 长距离部分起主要作用, 这时 HSE 等同于 PBE 势函数. 在 HSE06 势中,  $\omega$  为一确定的经验值, 取为  $\omega = 0.11a_0^{-1}$ , 对计算半导体的性质更为准确. 正是由于 HSE 杂化势是采用屏蔽的方法来考虑电子间的相互作用, 所以在保证计算精确度的同时计算的成本和时间得到很大程度的降低<sup>[8]</sup>.

HSE 杂化势的一个优点是计算光学带隙非常准确. 对于半导体而言, 采用 PBEh 势计算的光学带隙通常会高于实验值; 而采用 PBE 势计算的光学带隙通常会低于实验值. 由于式(1)中屏蔽参数  $\omega$  是从 0 变化到  $\infty$ , 所以我们可以认为 HSE 势是介于 PBE 势和 PBEh 势之间的, 这样用 HSE 杂化势所计算的光学带隙会比 PBE 和 PBEh 更加接近实验值. 对于本文中所要考虑的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金的光学带隙下凹参数, 采用 HSE 方法是最为准确的.

另一方面, 由于 HSE 杂化势能更好地描述电子间的交换相互作用, 这对于准确含有  $d$  电子和  $f$  电子的体系的能量至关重要, 因此, 采用 HSE 杂化势计算的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金体系总能会更为准确, 有利于本文中的形成焓分析.

本文的计算工作是采用 VASP (Vienna ab initio simulation package) 软件包的 vasp. 5. 2. 11 版本的来完成的. 对于  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金在  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  时的五个体系, 计算中平面波截断动能  $E_{\text{cut}}$  取为  $350\text{eV}$ . 在进行弛豫计算时, 在保证原胞的体积下, 改变原胞的形状和原子的位置. 进行静态计算时, 对于  $x = 0, 1$  时的两个体系, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 的  $7 \times 7 \times 7$  进行分格, 对于  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  时的三个体系, 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 的  $3 \times 3 \times 3$  进行分格; Hartree-Fock 交换作用的比例  $c_{\text{HF}}$  设为 0.25.

## 2 计算结果和讨论

### 2.1 SQS 模型

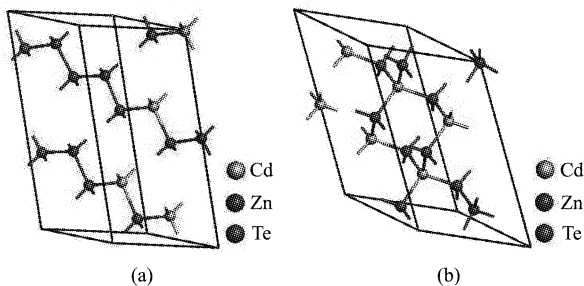
对于  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金, 研究者通过第一原理的方法对  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金可能存在的有序结构进行过系统的研究, 包括化合物  $\text{CdTe}$ 、 $\text{ZnTe}$  以及富 Cd 时的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  有序合金. 然而理论上, 针对无序相结构的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金, 用第一原理方法计算时, 需要建立较大的超单胞, 导致第一原理的计算难以实行. 为了计算闪锌矿结构的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  无序合金的性质随成分变化关系, 本文使用更加准确高效特殊的准随机结构 (Special Quasirandom Structure)<sup>[9]</sup> 来代替真实的无周期性无序合金.

表 1 Zinc-blende 二元合金  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  SQS-16 模型的结构参数Table 1 The SQS-16 structural parameters for Zinc-blende-based  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys

x	0.5	0.25
Lattice vectors	$a_1 = (-1.0, 0.5, 0.5)$ $a_2 = (-0.5, 0.5, 1.0)$ $a_3 = (1.0, 2.0, -1.0)$	$a_1 = (0.5, -1.0, 0.5)$ $a_2 = (-0.5, -1.0, 0.5)$ $a_3 = (0.0, 0.0, -2.0)$
Atomic positions	Cd1(-0.50 3.00 0.50) Cd2(-0.50 1.00 0.50) Cd3(-0.50 2.00 0.50) Cd4(-1.00 1.00 1.00) Zn1(-1.00 2.00 1.00) Zn2(0.50 2.00 -0.50) Zn3(0.00 2.00 0.00) Zn4(0.00 1.00 0.00) Te1(-0.25 1.75 0.25) Te2(-0.75 0.75 0.75) Te3(-0.25 2.75 0.25) Te4(-0.75 1.75 0.75) Te5(0.75 1.75 -0.75) Te6(0.25 0.75 -0.25) Te7(0.25 1.75 -0.25) Te8(-0.25 0.75 0.25)	Cd1(0.00 -0.50 -1.50) Cd2(0.00 -1.00 -1.00) Cd3(0.00 -1.50 -0.50) Cd4(0.00 -2.00 0.00) Cd5(0.00 -0.50 -0.50) Cd6(0.00 -1.00 0.00) Zn1(0.00 -1.50 0.50) Zn2(0.00 -2.00 -1.00) Te1(-0.25 -1.25 -0.75) Te2(0.25 -0.75 -0.75) Te3(0.25 -1.25 -0.25) Te4(-0.25 -0.75 -0.25) Te5(-0.25 -1.25 0.25) Te6(0.25 -0.75 0.25) Te7(0.25 -1.25 -1.25) Te8(-0.25 -0.75 -1.25)

本文在研究成分参数  $x=0.25, 0.5$  和  $0.75$  的无序合金结构时,采用的是 SQS 结构模型. 所谓的 SQS 描述无序合金是基于合金性质的团簇思想展开的,指在一个较小的原胞中按照一定方式将原子分布在混合的原子位上,使其原子之间的结构关联函数  $\Pi_{k,m}$  (其中,  $k$  用于描述团簇中的原子个数,对于  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金,  $k$  值为  $2; m = k-1, k, k+1 \dots$  描述团簇组中的排序数) 与完全无序的随机结构相接近,使之可以用于基于周期性边界条件的第一原理计算,完全随机结构的结构关联函数可以用  $\Pi_{k,m} = (2x-1)^2$  来表示.

本工作采用 ATAT (Alloy Theoretic Automated Toolkit) 软件,选取  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金的 SQS 结构. 表 1 列出了筛选得到的不同成分比 ( $x=0.25, 0.5; x=0.75$  与  $x=0.25$  结构相同,此处不详细列出) 的 SQS-16 结构参数. 表 2 列出了筛选得到的不同成分比 ( $x=0.25, 0.5$  和  $0.75$ ) 的 SQS-16 结构的关联函数和完全无序合金对应的关联函数的对比. 图 1 画出了在  $x=0.5, 0.25$  时,未弛豫的  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金 SQS-16 晶体结构示意图.

图 1 未弛豫的 SQS-16 晶体结构示意图 (a)  $x=0.5$  (b)  $x=0.25$ Fig. 1 Schematics of unrelaxed SQS-16 structures for (a)  $x=0.5$  and (b)  $x=0.25$ 表 2 Zinc-blende 二元合金  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  SQS-16 结构的关联函数和完全无序合金对应的关联函数Table 2 Pair correlation functions of SQS-16 structures and random structures for Zinc-blende-based  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys

x	0.5		0.25	
Structure	Random	SQS-16	Random	SQS-16
$\Pi_{2,1}$	0.00000	0.00000	0.25000	0.25000
$\Pi_{2,2}$	0.00000	0.00000	0.25000	0.33333
$\Pi_{2,3}$	0.00000	0.04167	0.25000	0.25000
$\Pi_{2,4}$	0.00000	-0.08333	0.25000	0.00000
$\Pi_{2,5}$	0.00000	0.08333	0.25000	0.16667
$\Pi_{2,6}$	0.00000	0.00000	0.25000	0.00000

## 2.2 结构优化

表 3 详细列出了结构优化后,计算得到的在  $x$  分别为  $0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$  时,  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金 SQS-16 结构的晶格常数、体弹性模量. 从表中可以明显地发现随着 Zn 组分的增大,  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金的体弹性模量也增大. 同时,我们对 HSE 势和 PBE 势的计算结果可以发现采用 HSE 势的计算所得出的晶格常数更加接近实验值<sup>[10]</sup>.

表 3 结构优化后  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  合金 SQS-16 结构的晶格常数、体弹性模量及其一次导数Table 3 Equilibrium lattice parameters, bulk modulus and first order derivative of bulk modulus (Bp) of SQS-16 structures for  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  alloys

x		0	0.25	0.5	0.75	1
Lattice parameter (Angstrom)	HSE	6.579	6.470	6.360	6.258	6.157
	PBE	6.628	6.514	6.405	6.293	6.185
	Experiment	6.481	/	/	/	6.089
Bulk modulus (Kbar)	HSE	387.17	409.55	423.86	445.84	468.14
	PBE	346.92	369.14	381.14	406.17	429.25
$B_p$	HSE	4.5	4.3	4.6	4.6	4.1
	PBE	4.6	4.4	4.6	4.7	4.2

图2为进行结构优化后,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金 SQS-16 结构的晶格常数随成分变化的关系曲线. 晶格常数与成分参数  $x$  基本满足线性关系, 较好地符合 Vegard 规则, 说明采用 SQS 模型能构比较理想地描述无序合金的结构.

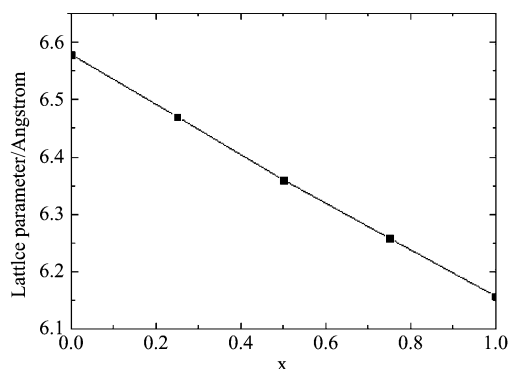


图2 平衡条件下  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金晶格常数与成分比的对对应关系图

Fig. 2 Equilibrium lattice parameters as a function of composition in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  alloys

### 2.3 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3(a)、(b)、(c)、(d)分别画出了采用 HSE 势和 PBE 势计算得到的 CdTe 和 ZnTe 体材料的能带结构和总的态密度曲线, 其中实线是由 HSE 势计算得到的结果, 虚线是由 PBE 势计算得到的结果.

从图中我们不难发现, CdTe 和 ZnTe 的能带结构和态密度有很大程度的相似性, 我们下面将主要以 CdTe 为例来分析讨论. 图3(a)和3(c)都取 CdTe 的价带顶为能量零点. 从图中可以看出, CdTe 具有直接带隙, 即导带底和价带顶的位置都出现在  $\Gamma$  点, 其能带主要由最低未占据态(导带)和三个电子填充带(价带)构成, 我们以 HSE 势计算得出的结果为例分析, 能量最低的下价带主要表现为 Te 的 5s 电子态的特征, 其能量范围在 -11.96 eV 至 -11.38 eV 之间; 能量稍高的中价带主要表现为 Cd 的 4d 电子态的局域特征, 其能量范围在 -9.54 eV 至 -8.56 eV 之间; 而上价带主要由两部分构成, 其中低能量区域主要由 Te 的 5p 电子态和 Cd 的 5s 电子态发生  $sp^3$  杂化的成键态构成, 而高能量区域则完全表现出 Te 的 5p 电子态的特征; 能量最高的导带则由 Te 的 5p 电子态和 Cd 的 5s 电子态发生  $sp^3$  杂化的反键态构成<sup>[11]</sup>.

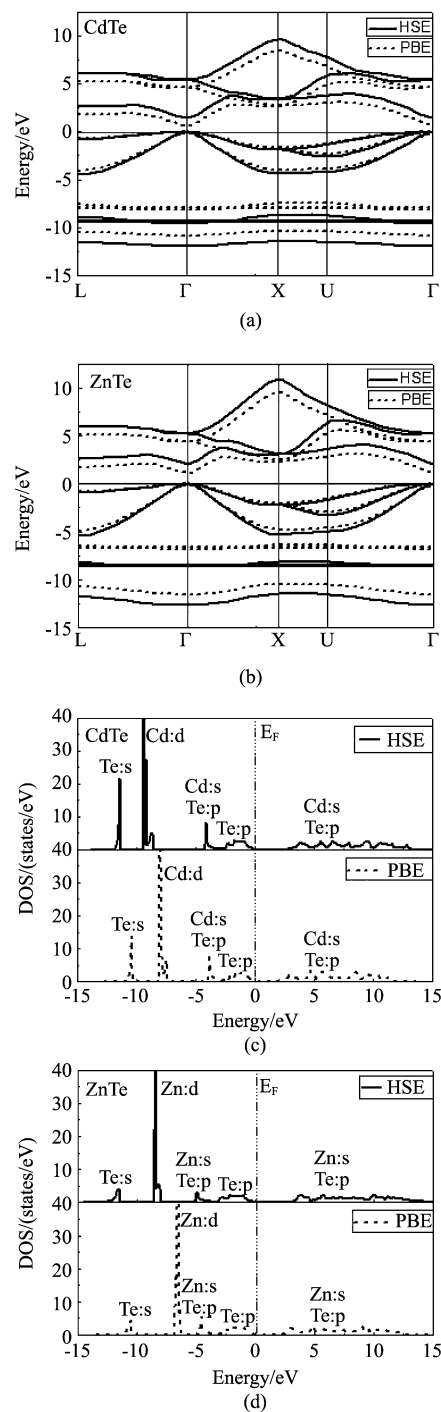


图3 CdTe 和 ZnTe 体材料的能带结构及总的态密度曲线图

Fig. 3 Band structure and total density of states in CdTe and ZnTe bulk materials

对比 HSE 势和 PBE 势的计算结果, 我们可以明显发现两点区别, 首先, HSE 势计算得出的带宽比 PBE 势计算得出的更宽, 如 HSE 势计算得出中价带从 -9.54 eV 至 -8.56 eV, 带宽为 0.98 eV, 而 PBE 势计算得出中价带从 -8.10 eV 至 -7.39 eV, 带宽为

0.71 eV;同时,HSE 势计算得出的禁带宽度比 PBE 势计算得出的更大.这两点也正是基于 HSE 势的第一性原理计算方法的最主要的特点.

#### 2.4 光学带隙下凹参数

合金的光学带隙往往较其线性平均有个向下的偏移,其随着成分参数  $x$  的变化可以由下式描述:

$$E_g(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) = xE_g(\text{ZnTe}) + (1-x)E_g(\text{CdTe}) - b_g x(1-x), \quad (3)$$

其中  $E_g$  是光学带隙,  $b_g$  即为光学带隙下凹参数.

使用 SQS-16 模型,我们计算了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金在不同成分下的光学带隙,发现同纯二元化合物 CdTe 和 ZnTe 一样,  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金在  $x = 0.25, 0.5, 0.75$  时,合金体系仍然具有直接带隙.根据式(2),我们将 5 个不同成分下的数据点拟合得到光学带隙下凹参数  $b_g = 0.266$  eV,与文献[3]中得出的 Zn 组分较低时  $b_g = 0.254$  eV 相近;此外,Gowri Sivaraman 等<sup>[12]</sup>也曾报道  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  薄膜在  $x$  为 0.26 和 0.46 时的光学带隙为 1.6 eV 和 1.7 eV,我们理论计算与实验相符得较好,表明我们所采用的 HSE 杂化势计算的体系的光学带隙较为准确.

合金的光学带隙向下偏移是由于二元化合物形成合金体系时,对称性下降,导致二元化合物中的 Brillouin 区折叠,使其能级之间杂化排斥.当纯的化合物的晶格失配越大,形成合金后能带的杂化和排斥也越强,其光学带隙下凹参数也越大.

#### 2.5 形成焓分析

合金的形成焓定义为:

$$\Delta H(x) = E_{tot}(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}) - xE_{tot}(\text{ZnTe}) - (1-x)E_{tot}(\text{CdTe}), \quad (4)$$

其中  $E_{tot}(\text{CdTe})$  和  $E_{tot}(\text{ZnTe})$  分别为纯化合物 CdTe 和 ZnTe 的总能,而  $E_{tot}(\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te})$  为  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金的总能.形成焓描述合金在实验中合成的难易程度,也就是说形成焓  $\Delta H(x)$  为成分参数为  $x$  时合金的总能相对于纯化合物按成分理想平均多出的部分.  $\Delta H(x)$  的值越大,表明实验中合金越难形成,需要的能量越高;而  $\Delta H(x)$  的值越小,表明实验中合金越易形成,需要的能量越低.表 4 列出了我们分别采用 HSE 势和 PBE 势计算得到的  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金在 Zn 含量分别为 0、0.25、0.5、0.75、1 时的形成焓,从 HSE 势的计算结果中我们可以发现在  $x = 0.5$  时的合金形成焓(25.60 meV/atom)相对于  $x = 0.25$  时(4.96 meV/atom)和  $x = 0.75$  时(4.48 meV/atom)的形成焓要高得多,这就表明实验中要形成  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}$  的合金需要较高的能量,该比例下的  $\text{Cd}_{1-x}$

$\text{Zn}_x\text{Te}$  合金难以形成.采用 PBE 势的计算结果与 HSE 势的结果有相同的趋势.

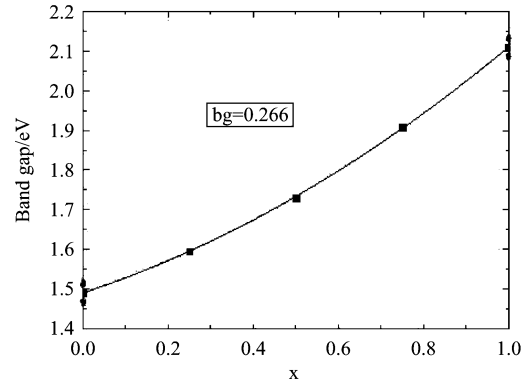


图 4  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金光学带隙与成分比的对应关系图

Fig. 4 Band gap as a function of composition in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  alloys

表 4  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金形成焓与成分比的对应关系表

Table 4 Formation enthalpy as a function of composition in  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  alloys

x		0	0.25	0.5	0.75	1
Total energy (eV)	HSE	-60.44	-60.95	-61.20	-62.12	-62.77
	PBE	-39.80	-40.45	-40.84	-41.94	-42.78
Formation enthalpy (eV)	HSE	0	0.08	0.40	0.07	0
	PBE	0	0.09	0.45	0.10	0
Formation enthalpy (meV/atom)	HSE	0	4.96	25.60	4.48	0
	PBE	0	5.77	28.12	5.99	0

#### 2.6 键长统计

在计算键长时,对比计算合金的另一种常用方法——虚晶方法,采用 SQS 方法的一个优点就是可以得出合金中不同元素之间的局域的键长,而不仅仅是合金键长平均值,这可以方便理论数据与实验数据的对比.对于  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金,我们对弛豫后 SQS 结构中的 Cd-Te 键和 Zn-Te 键的键长作了统计,并计算出其平均值,其随成分变化见图 5,图 5 中还画出了纯二元组分化合物(CdTe 和 ZnTe)的键长,供参考所用.值得注意的是,每种类型键的键长总体上保持和二元组分化合物中的一致.而 CdTe 体材料中 Cd-Te 的键长为 2.845 Å, ZnTe 体材料中 Zn-Te 的键长为 2.666 Å,二者相差较大.这就导致合金中各个原子偏离理想的位置,存在着较大的弛豫,这也是合金具有较大的形成焓的主要原因.

### 3 结论

采用 HSE06 杂化势计算了  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  合金的  
(下转第 461 页)

- [4] Jianping Mao, Kawa S. R. Sensitivity studies for space-based measurement of atmospheric total column carbon dioxide by reflected sunlight [J]. *Appl. Opt.*, 2004, **43**:914 - 927.
- [5] Akihiko Kuze, Hiroshi Suto, Masakatsu Nakajima, et al. Thermal and near infrared sensor for carbon observation Fourier-transform spectrometer on the Greenhouse Gases Observing Satellite for Greenhouse gases monitoring [J]. *Appl. Opt.*, 2009, **48**:6716 - 6733.
- [6] Miller C. E, Crisp D, DeCola P L, et al. Precision requirements for space-based X<sub>CO<sub>2</sub></sub> data [J]. *J. Geophys. Res.*, 2007, **112**:10134.
- [7] Susskind J, Barnet C, Blaisdell J. Determination of atmospheric and surface parameters from simulated Atmospheric Infrared Sounder (AIRS)/Advanced Microwave Sounding Unit (AMSU)/Humidity Sounder Brazil (HSB) sounding data: retrieval and cloud clearing methodology [J]. *Adv. Space Res.* 1998, **21**:369 - 384.
- [8] McClatchey R A, Benedict W S, Clough S A, et al. AF-CRL atmospheric absorption line parameters compilation [J]. *Environ. Res. Pap.* 1973, **434**:78 .
- [9] Goody R M, Yung Y L. Atmospheric radiation theoretical basis [M]. New York :Oxford University Press, 1989: 96 - 100.
- [10] Drayson S R. Rapid computation of the voigt profile [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 1976, **16**:611 - 614.
- [11] Yokota T. Preliminary study on a nadir looking SWIR FTR of GOSAT project to monitor CO<sub>2</sub> column density from space, [C]. 11<sup>th</sup> International Workshop on ASSFTS, Bad Wildbad, 2003, **10**, 8 - 10

(上接 415 页)

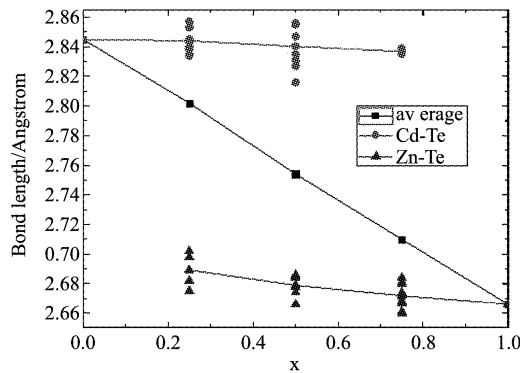


图5 平衡条件下 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 合金中 Cd-Te 和 Zn-Te 键长与成分比的对应关系

Fig. 5 Equilibrium bond length of Cd-Te and Zn-Te as a function of composition in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te alloys

光学带隙和总能,并根据计算结果研究了 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 合金的光学带隙下凹参数、形成焓以及键长统计等问题.在对无序合金的结构研究中,借用了 SQS 结构模型.得到以下结论:通过对 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 合金的光学带隙分析得出光学带隙下凹参数为 0.266 eV;通过对 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 合金的形成焓分析发现 Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te 合金具有较高的形成焓,特别是在 x = 0.5 时,表明实验中要形成 Cd<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Te 的合金需要较高的能量;通过对弛豫后 SQS 结构中的 Cd-Te 键和 Zn-Te 键的键长的统计,发现每种类型键的键长总体上保持和二元组分化合物中的一致,这将导致合金中各个原子存在较大的弛豫,这也是合金具有较大形成焓的主要原因.

## REFERENCES

- [1] BUTLER J F, DOTY F P, APOTOVSKY B. Gamma and

x-ray detectors manufactured from Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te grown by a high-pressure Bridgman method [J]. *Materials Science and Engineering B*, 1993, **16**(3):291 - 295.

- [2] CHANDRA D, SHIH H D, AQARUDEN F. Formation and control of defects during molecular beam epitaxial growth of HgCdTe [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1998, **27**(6): 640 - 647.
- [3] FRANC J, MORAVEC P, BELAS E, et al. Determination of energy gap in Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te (x = 0 - 0.06) [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2000, **15**(6): 561 - 564.
- [4] DUAN He. Study of the first-principle of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te alloys [J]. *J. Infrared. Millim. Waves* (段鹤.碲镉锗(Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te)材料的第一性原理研究.红外与毫米波学报), 2006, **27**(12): 15 - 19.
- [5] HEYD J, SCUSERIA G E, ERNZERHOF M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, **118**(18):8207 - 8216.
- [6] HEYD J, KRUKAU A V, SCUSERIA G E. Importance of short-range versus long-range Hartree-Fock exchange for the performance of hybrid density functionals [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2006, **125**(7):4106 - 4115.
- [7] ERNZERHOF M, SCUSERIA G E. Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**(11):5209 - 5217.
- [8] HENDERSON T M, PAIER J, SCUSERIA G E. Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid [J]. *Physica Status Solidi B*, 2011, **248**(4):767 - 774.
- [9] ZUNGER A, WEI S H, FERREIRA L G, et al. Electronic properties of random alloys: Special quasirandom structures [J]. *Physical Review B*, 1990, **42**(15):9622 - 9649.
- [10] HUBBARD H J, SCHLOM D G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon [J]. *Journal of Materials Research*, 1996, **11**(11):2757 - 2776.
- [11] DUAN He, CHEN Xiao-Shuang, HUANG Yan, et al. Composition-dependent electronic properties, optical transitions, and anionic relaxations of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Te alloys from first principles [J]. *Physical Review B*, 2007, **76**(3): 5209 - 5221.
- [12] SIVARAMAN G. Characterization of Cadmium Zinc Telluride solar cells [D]. Tampa: University of South Florida, 2003.