

InSb(211)A, B 表面电子结构特性*

贾 瑜¹⁾ 陈国剑²⁾ 马丙现¹⁾ 胡 行¹⁾ 顾华伟¹⁾ 李新建¹⁾

¹⁾ 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

²⁾ 河南大学物理系, 河南大学科研处, 开封 475001)

(1999 年 2 月 28 日收到, 1999 年 4 月 23 日收到修改稿)

采用散射理论的格林函数方法计算了 InSb(211)A, B 两类表面的电子结构, 分别给出了两类表面的表面投影能带结构, 分析了各表面态的轨道特性和色散特性, 并在此基础上讨论了两类表面的稳定性, 计算结果和实验结果定性的相符合.

PACC : 7320

1 引 言

相对于半导体化合物的低指数表面(如闪锌矿结构的(100)(110)和(111)表面), 在半导体化合物较高指数面上外延生长半导体材料具有潜在的应用前景, 这主要是因为较高指数面进行半导体的外延生长具有许多优良特性, 如掺杂特性、量子点生长稳定性、应变异质结压电电场合作(incorporation of piezoelectric fields in strained heterostructures), 抑制缺陷产生(antiphase domain)等^[1-3]. 因此半导体较高指数面的研究日益引起人们的重视, 理论和实验上已有不少报道. 比如, 对金刚石结构的 Si 和 Ge 半导体的(103)(112)(113)(114)(337)表面以及闪锌矿结构的 III-V 族化合物半导体 GaAs(211), (113)表面进行了广泛的研究^[4-20].

在这些较高的指数面中(211)表面是倍受人们注意的一个, 理论研究认为该指数面是一个较稳定的好外延面. 这是因为对 III-V 族半导体化合物来说(211)表面是一个非极性的较高指数表面, 在该表面上进行外延生长易形成电中性的界面, 同时也能抑制反相畴的产生. 为此人们期望能在 III-V 族半导体化合物中找到一种半导体材料作衬底用于半导体异质结的外延生长, 以改善半导体的质量. 开始人们把砷化镓作为首选材料, 并进行了许多研究^[17-19]. 然而低能电子衍射实验(LEED)结果表明 GaAs(211)表面并不是一个稳定的表面, 实验上经

溅射和退火后得到的表面并非真正的(211)表面, 而是小面化了的(110)台阶面^[15, 19]. 理论上 Chadi 利用总能计算也给出了相同的结论^[17]. 最近, Olsson 在对 InSb(211)表面的研究结果发现 InSb(211)B 表面却是一个稳定的表面, 低能电子衍射图样清楚地表明 InSb(211)B 表面存在有序的 1×1 结构^[21].

目前为止, 对 III-V 族半导体化合物较高指数表面的几何结构和表面电子结构的研究大部分仅限于对 GaAs 半导体材料上^[17-19]. 对 InSb(211)表面几何结构和电子结构的研究, 除 Olsson 等用扫描隧道显微镜(STM)和角分辨的光电子发射谱(ARPS)研究了该材料的表面几何结构和表面电子结构外, 其他有关的理论和实验报道还很少. 本文基于格林函数的散射理论方法分别计算了 InSb(211)A, B 两类表面的电子能带结构, 讨论了表面电子态的特性及其色散关系, 并将计算结果同实验结果相比较.

2 理论方法与计算

表面电子结构的计算采用散射理论的格林函数方法, Pollmann 等人将这种方法有效地应用于 Si, Ge, GaAs 等半导体表面的电子结构计算, 得到可与实验结果作定量比较的结果^[22-25]. 作者在紧束缚框架下用这种方法计算了 II-VI 族半导体化合物 CdTe, ZnTe, ZnS(110)弛豫表面和 Si(337)表面的表面电子结构, 得到满意的结果^[26-29]. 这种方法的

* 河南省自然科学基金(批准号 984040500)资助的课题.

具体步骤是:首先,建立一个完整晶体的哈密顿,并选择合适的基矢组表示出哈密顿的本征态;其次,沿平行于某一平面方向移去若干原子层,以产生两个无穷大表面.移去的原子层数应足够大以使得两个无穷大的表面完全退耦;最后,移去的原子层可以认为是受到了一个无穷大的局域微扰,这样通过求解 Dyson 方程便可得到表面的格林函数.并由表面格林函数的虚部得到电子态密度这一实验上很容易观察的物理量.具体可参见文献[22—25].

在紧束缚框架下,求解表面格林函数的 Dyson 方程,首先选取原子的层轨道表象,Bloch 函数用原子轨道的线性组合为基矢展开.对于 InSb 则由 In 的 $5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$ 和 Sb 的 $5s, 5p_x, 5p_y, 5p_z$ 原子轨道的线性组合作基函数展开.其次是将体格林函数矩阵元在所选表象中表示出来,这就是把体布里渊区中的每一个波矢沿垂直(211)表面方向投影到该表面的二维表面布里渊区中;对于(211)表面我们给出层轨道表象下的体格林函数矩阵元是

$$\begin{aligned}
 & \langle q, \alpha \mu m | G | q', \alpha' \mu' m' \rangle \\
 &= \frac{1}{2\sqrt{6}} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_n \int_{-\sqrt{6}}^{\sqrt{6}} e^{i\pi \frac{1}{\sqrt{6}} x(m-m')} dx \\
 & \cdot \frac{C_{\alpha' \mu' m'}^*(q, \kappa x) C_{\alpha \mu m}(q, \kappa x)}{E + i\epsilon - E_n(q, \kappa x)}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

(1)式中各物理量的意义同文献[22—25].由于 InSb(211)表面原子层间距是 $0.204a$,而原子次近邻的距离是 $0.707a$, a 为晶格常数;若考虑至原子的次近邻的相互作用,则移去的原子层数至少要大于三层才能使得到的两个半无穷大表面完全退耦.

和低指数表面不同,理想的 InSb(211)表面存在有两类不同类型的非极性表面,为了区分依次将它们标记为 A, B 表面,如图 1 所示.不论是 A 类或 B 类表面,其表面都涉及两个原子层被截断.在 A 类表面中,表面层阳离子 C_1 (In)和第二层中阳离子 C_2 (In)分别各有一条悬挂键;而表面层阴离子 A_1 (Sb)则有两悬挂键.类似低指数表面我们称含有一个悬挂键的离子为类(111)面原子,含有两条悬挂键的离子是类(100)面原子.这样在 A 类表面中,In 离子是类(111)面原子,Sb 离子是类(100)面原子.与此相反,在 B 类表面中 Sb 离子对应有一条悬挂键是类(111)面原子,In 离子对应两条悬挂键变成了类(100)面原子.

3 表面投影能带结构及表面稳定性

图 2(a)(b)是计算得到的 InSb(211)A, B 两类表面的表面投影能带结构.图中阴影区为体态能带在 InSb(211)表面的投影,形成表面后而引起的表面态和表面共振态由十字点线画出.对于 InSb(211)表面体态能区的投影,可以看到,价带以下大部分区域均有电子占据,而腹带隙(stomach gap)却十分小,这和(100)表面体态能区投影不同.故在 InSb(211)表面价带顶以下能区内表面电子特性大部分表现为共振特性.我们先讨论 InSb(211)A 表面的表面电子性质(如图 2(a)):为了便于分析,我

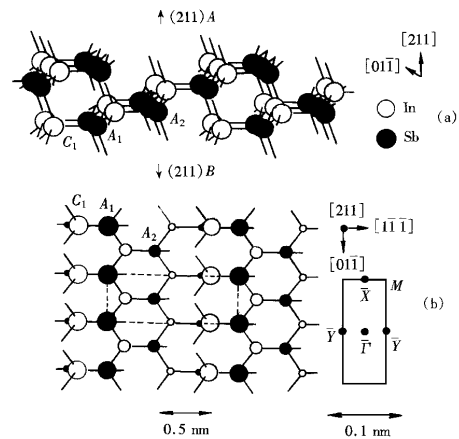


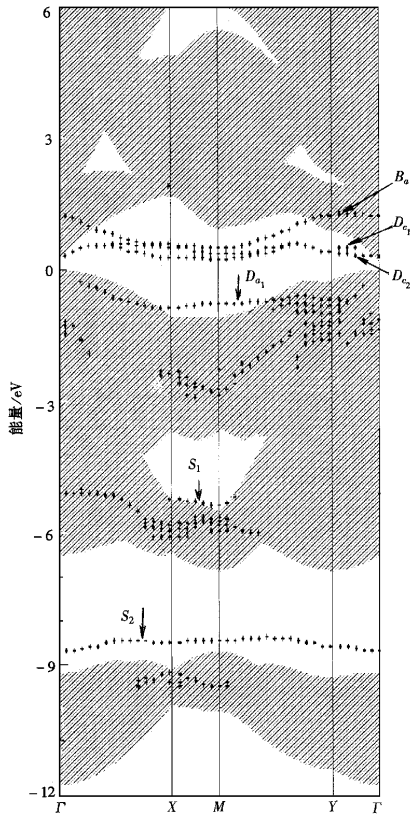
图 1 InSb(211)A, B 两类表面的几何结构(空心球代表 In 离子,实心球代表 Sb 离子).(a)是侧视图,(b)是俯视图.图中方框为表面单位原胞,相应的表面布里渊区也在图中给出,各高对称点的坐标是 $\Gamma(0,0), X(0.707,0), M(0.707,0.289), Y(0,0.289)$,波矢以 $2\pi/a$ 为单位, a 为晶格常数)

们分别在三个不同能隙内进行讨论.首先,在基本能隙(fundamental band gap)中有四条表面束缚态,这些表面束缚态是表面原子之间的化学键被截断而引起的.将他们标记为 D_{c1}, C_{c2}, B_a 和 D_a , D_{c1} 和 D_{c2} 两条表面态靠得很近,并沿表面布里渊区高对称线有相似的色散关系;它们分别来自表面层和表面下层两个阳离子,是两个阳离子的悬挂键态;表面态 B_a 主要来自表面层的阴离子(Sb),对应表面阴离子的桥键态,该态缘表面布里渊区高对称线 $\Gamma-X$ 和 $M-Y$ 有较大色散.表面态 D_a 位于较低的能级处,该态除在 $X-M$ 和 M 点附近外其余各点均表现为

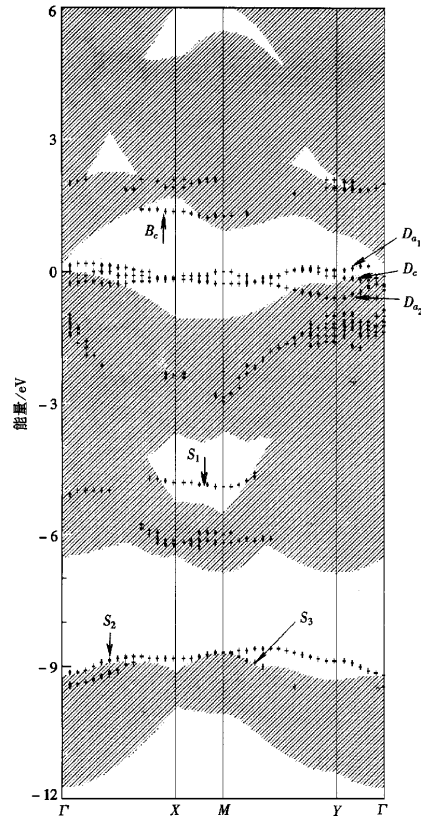
共振态,它相应于表面阴离子的悬挂键态.其次,沿腹带隙的底部边沿有一条表面态 S_1 ,该表面态含有阳离子的 s 态电子轨道成分和阴离子的 p 态电子轨道成分,沿 $X-M$ 没有太大的色散,但在 $M-Y$ 方向上的色散较为明显.它是由表面层原子和表面下

层原子之间所形成的化学键发生变化而引起的,称为背向键态.第三,在异极带隙(heteropolar gap)的底部也有一条表面态 S_2 存在,主要表现出阴离子的 s 态电子轨道特征,与表面阴离子的悬挂键有关.

对于 $\text{InSb}(211)B$ 类表面,类(100)面原子是



(a)



(b)

图2 (a) $\text{InSb}(211)A$ 类表面的投影能带结构 (b) $\text{InSb}(211)B$ 类表面的投影能带结构

In 离子,类(111)面原子变成了 Sb 离子.图 2(b)是其表面投影能带结构.在基本带隙内仍有四条表面束缚态,标记为 D_{a1} , D_{a2} , B_c 和 D_c . D_{a1} 和 D_{a2} 沿表面布里渊区高对称线色散表现有明显差异,它们是表面层和表面下层两个阴离子的悬挂键态;表面态 B_c 来自表面层的阳离子对应的桥键态,除在 X 点附近外,在其他各点表现为共振态,沿 $X-M$ 无太大的色散;表面态 D_c 来自于表面层的阳离子,相应于表面阳离子的悬挂键态.处在腹带隙的表面态

S_1 能级所在的位置高于 A 类表面该表面态所处的能级位置,含有阴离子的 p 态电子轨道成分和阴离子的 p 态电子轨道成分,沿 $X-M-Y$ 略有色散.和 A 类表面有较大差别的是在异极带隙的底部有两条表面态存在 S_2 和 S_3 ,这是因为 B 类表面表面层和表面下层各有一个阴离子的悬挂键,每一层的一个悬挂键对应一个表面态,又由于这两个悬挂键所处的环境不同,所以对应的表面态的能级不一样; S_2 对应于表面第一层阴离子的悬挂键态, S_3 对应



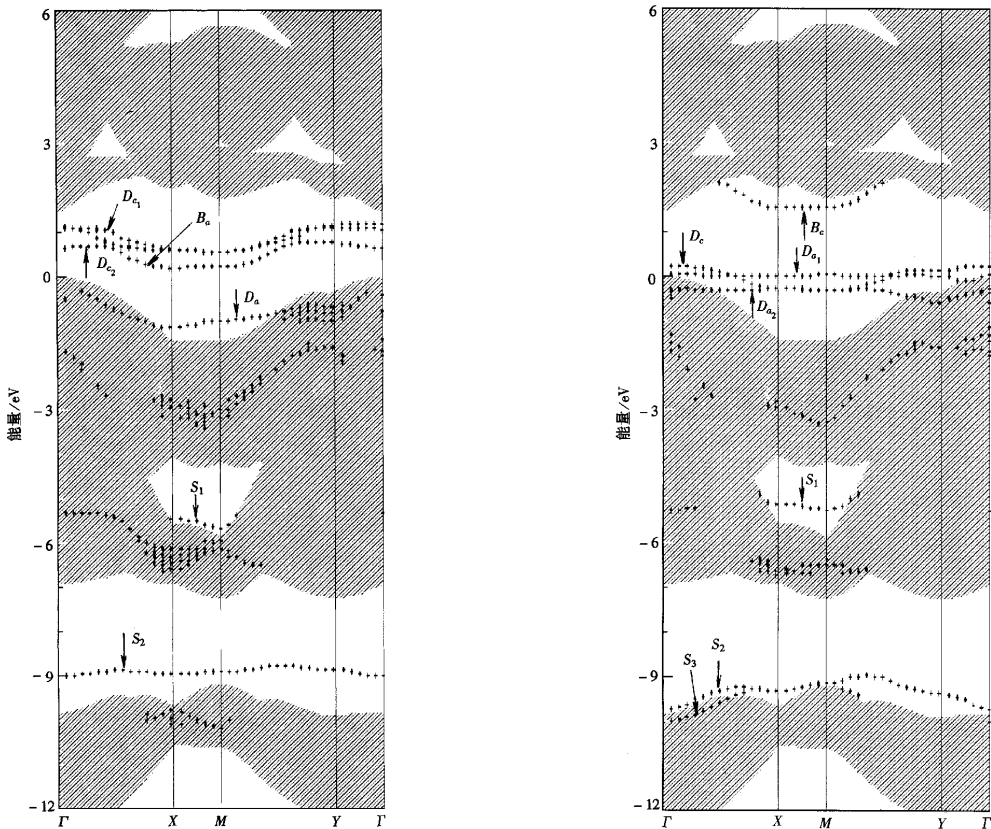
于表面第二层阴离子的悬挂键态. 另外,在 0—7 eV 的能区内有两条较为明显的共振态.

比较 A ,B 两类表面,一方面可以看出,基本带隙内 B 类表面所有的表面态的能级位置要比 A 类表面各相应的表面态的能级位置低得多. 平均而言, B 类表面各表面态所处的能级位置要比 A 类表面各相应的表面态的能级所处位置低 1 eV 左右. 因此在形成表面时, A 类表面的表面能要比 B 类表面的表面能高得多,所以 A 类表面就没有 B 类表面稳定. 另一方面,对应于 B 类表面的阳离子的桥键态 B_c 和两个阴离子的悬挂键态 D_{a1} 和 D_{a2} 所处的能级之间的能级间隔比较大,故表面态 B_c 和悬挂键态 D_{a1} 和 D_{a2} 之间的相互作用十分弱,这表明 InSb(211)B 类表面原子之间再构的可能性也较 A 类表面小. 综合这两方面的因素,我们得出 InSb(211)B

类表面是一个较稳定的表面,而 InSb(211)A 类表面是一个相对不稳定的表面. 这同目前 Olsson 的实验结果是一致的^[21].

4 和 GaAs(211)表面电子结构的比较

理论上对 III-V 族半导体化合物(211)表面电子结构的研究报道还很少^[22]. Pollmann 曾计算了理想的 GaAs(211)A ,B 两类表面的表面电子结构,并预言了一些表面电子特性. 本文用这种方法重复了他们的结果. 为了便于比较,本文给出的是采用 Talwar^[30]等人给出的紧束缚参数的计算结果. 这和 Pollmann 所采用的参数虽然有一定的差别,但两者都能较好地描述 GaAs 材料的体性质. 在描述表面电子特性方面两者所得到的结果也是基本一样的,



(a)

(b)

图 3 (a)GaAs(211)A 类表面的投影能带结构 (b)GaAs(211)B 类表面的投影能带结构



仅表现在各表面态所处能级位置上存在略微的差别. 这表明我们的计算结果是一般性的, 和参数的选取关系不大. 图 3(a)(b) 是 GaAs(211)A, B 两类表面的表面投影能带结构.

将 GaAs(211)A, B 两类表面的表面电子结构和 InSb(211)A, B 两类表面的表面电子结构相比较, 可以看出两者具有相似的表面电子结构特征. 这些特征表现在以下几个方面: (1) 在基本带隙内都有四条表面态, 分别对应于三个悬挂键态和一个桥键态, 且 B 类表面各表面态所处的能级较 A 类表面相应各表面态的能级要低得多; (2) 在腹带隙都存在有一条表面态, B 类表面该态的能级位置较 A 类该态能级位置高; (3) 在异极带隙的底部, A 类表面有一个表面态, B 类表面有两个表面态. 但是, 由于 InSb 是典型窄带半导体, 和 GaAs 相比在带隙上存在着很大的差别, 相应表面电子态也应有一定的差别. 就 B 类表面而言, InSb 带隙中的三个悬挂键态相对于价带顶所处的能级位置较 GaAs 中相应的三个表面态能级位置更低一些; 另外 InSb 带隙中的三个悬挂键态在 X 点表现为三重简并, 而 GaAs 带隙中仅两个阴离子的悬挂键态在 X 点简并.

5 和实验结果的比较

最近, Olssen 等人用角分辨的光电子谱研究了 InSb(211)A, B 两类表面的表面电子结构^[21]. 由于 InSb(211)A 表面是一个不稳定的表面, 在其形成过程中要小面化, 因此实验得到的结果不再是理想的 InSb(211)A 表面的电子结构, 故本文不再将其实验结果同计算结果作比较. 仅将计算得到的 InSb(211)B 表面电子结构同实验结果相比较. ARPS 实验测得 InSb(211)B 表面在费米零点以下 0—7 eV 之间有六个主要的表面态存在; 其中在价带顶附近有三个表面态 S_1, S_2, S_3 , 在 Γ 点它们分别位于费米能级以下 -0.4 eV, -1.0 eV, -1.5 eV; 在 X 点这三个表面态分别位于 -1.0 eV, -1.7 eV 和 -1.7 eV 左右. 表面态 S_1 和 S_2 沿 $\Gamma-X$ 向下有较大的色散特性, 表面态 S_2 和 S_3 在 X 点能级发生简并; 在这三个表面态中, 表面态 S_1 峰值较弱, S_2 和 S_3 具有较大的峰值. 另外, 位于 -3 eV 和 -6 eV 能级处分别有一个较强的表面态峰; 位于 -5 eV 左右, 且在 X 点附近有一个较弱的表面态峰(需要作说明的是, 对 InSb 而言, 价带顶和费米能级的差别是很

小的, 实验结果指出价带顶仅低于费米能级 0.01 ± 0.05 eV).

首先, 将价带顶附近的表面态同本文的计算结果作比较, S_1, S_2, S_3 分别对应计算结果中的 D_c, D_{a1} 和 D_{a2} . 由此可以看出, 不仅在价带顶以下理论和实验所得的表面态的数目是一致的, 而且各个表面态的色散特性也基本一致. 所不同的是计算得到的价带顶附近的三个表面态的能级位置要高出实验值 0.9 eV 左右, 差别明显较大. 这一点可以从以下两个方面来解释: (1) 实验上虽然 LEED 图样表明 InSb(211)B 表面是 1×1 结构, 但表面层原子要发生一定的弛豫^[26-28], 并通过原子的弛豫来降低表面悬挂键的能量, 使体系达到一个稳定的结构, 弛豫的结果使得这些表面态的能级向下移动. 而本文计算中却没有考虑弛豫对这些表面态的影响. 事实上, 表面原子位置发生弛豫是因为悬挂键上的一部分电子转移到较低的能级位置上并重新参与杂化, 这使得较高能级的表面悬挂键态上电子数目变小, 从而使其峰值变弱; 这恰同实验上测得 S_1 峰值较弱相一致, 这充分说明 InSb(211)B 类表面原子确有弛豫存在. (2) 本文所采用的方法是紧束缚的格林函数方法, 我们发现用这种方法的计算结果要比实验值偏高一些^[24-28].

其次, 位于 -3 eV 和 -6 eV 表面态分别对应于计算得到的投影带中的两个共振态, 位于 -5 eV 左右的表面态对应于腹带隙表面态. 可以看出, 对这三个表面态理论计算和实验结果是完全一致的.

6 结 论

本文通过对 InSb(211)表面电子结构的理论计算, 从电子态的角度分析了 InSb(211)A, B 两类表面的稳定性. 计算结果表明: 相对而言, InSb(211)B 类表面要比 A 类表面稳定; 同时指出对于 InSb(211)B 表面主要有六条表面束缚态存在; 和实验结果相比较, 计算结果同实验结果相一致. 这些对进一步研究 InSb(211)表面打下了基础.

感谢中国科学院半导体研究所邢益荣先生和郑州大学物理工程学院霍裕平院士对作者工作的关心.

- [1] S. L. Wright, M. Inada, H. Kroemer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21** (1982) 534.
 [2] W. I. Wang, E. E. Mendez, T. S. Kuan, L. Esaki, *Appl. Phys. Lett.*, **47** (1985) 826.

- [3] M. Ilg ,O. Brandt ,A. Ruiz ,K. Ploog ,*Phys. Rev.* ,**B45**(1992) , 8825.
- [4] H. Kroemer ,*J. Crystal Growth* **81**(1987) ,193.
- [5] S. C. Erwin ,A. A. Baski ,L. J. Whitman ,*Phys. Rev. Lett.* ,**77** (1996) ,687.
- [6] A. A. Baski ,S. C. Erwin ,L. J. Whitman ,*Science* ,**269**(1995) , 1556.
- [7] W. Ranke ,Y. R. Xing ,*Phys. Rev.* ,**B31**(1985) ,2246.
- [8] M. J. Hadley ,S. P. Tear ,B. Rottger ,H. Neddermeyer ,*Surf. Sci.* ,**280**(1993) ,258.
- [9] J. Knall ,J. B. Pethica ,J. D. Todd ,J. H. Wilson ,*Phys. Rev. Lett.* ,**66**(1991) ,1733.
- [10] W. Ranke ,*Phys. Rev.* ,**B41**(1990) ,5243.
- [11] K. A. Feng ,X. M. Hu ,Zhangda Lin ,Y. R. Xing ,*Appl. Surf. Sci.* ,**120**(1997) ,94.
- [12] 邢益荣 ,W. 朗克 ,*半导体学报* ,**15**(1994) ,136 [Y. R. Xing ,W. Ranke ,*Chinese J. of Semicon.* ,**15**(1994) ,136 (in Chinese)].
- [13] Xiaoming Hu ,E. G. Wang ,Y. R. Xing ,*Appl. Surf. Sci.* ,**103** (1996) ,317.
- [14] Zheng Gai ,R. G. Zhao ,W. S. Yang ,*Phys. Rev.* ,**B57**(1998) , R6795.
- [15] P. Hren ,D. W. Tu ,A. Kahn ,*Surf. Sci.* ,**146**(1984) ,69.
- [16] C. B. Duke ,C. Mailhot ,A. Paton ,A. Kahn ,K. Stiles ,*J. Vac. Sci. Technol.* ,**A4**(1986) ,947.
- [17] D. J. Chadi ,*J. Vac. Sci. Technol.* ,**B3**(1985) ,1167.
- [18] L. O. Olsson ,M. Bjorkqvist ,J. Kanski ,L. Ilver ,P. O. Nilsson ,*Surf. Sci.* ,**366**(1996) ,121.
- [19] S. M. Scholz ,M. Morgenstern ,K. Jacobi ,*Surf. Sci.* ,**316** (1994) ,157.
- [20] R. Notzel ,L. Daweritz ,K. Ploog ,*Phys. Rev.* ,**B46**(1992) , 8825.
- [21] L. O. Olsson ,M. Bjorkqvist ,L. Ilver ,U. O. Karlsson ,J. Kanski ,*Surf. Sci.* ,**395**(1998) ,111.
- [22] J. Pollmann ,S. T. Pantelides ,*Phys. Rev.* ,**B18**(1978) ,5524.
- [23] M. Schmeitz ,A. Mazur ,J. Pollmann ,*Phys. Rev.* ,**B27**(1983) , 5012.
- [24] I. Ivannov ,A. Mazur ,J. Pollmann ,*Surf. Sci.* ,**92**(1980) ,365.
- [25] A. Mazur ,J. Pollmann ,*Phys. Rev.* ,**B30**(1984) ,2084.
- [26] 贾 瑜 ,范希庆 ,马丙现 ,*物理学报* ,**46**(1997) ,1999 [Jia Yu , Fan Xiqing ,Ma Bingxian ,*Acta Physica Sinica* **46**(1997) ,1999 (in Chinese)].
- [27] 马丙现 ,贾 瑜 ,范希庆 ,*物理学报* ,**47**(1998) ,970 [Ma Bingxian Jia Yu ,Fan Xiqing ,*Acta Physica Sinica* **47**(1998) , 970 (in Chinese)].
- [28] 申三国 ,贾 瑜 ,马丙现等 ,*物理学报* ,**47**(1998) ,1879 [Shen San-guo Jia Yu ,Ma Bing-xian *et al.* ,*Acta Physica Sinica* **47** (1998) ,1879 (in Chinese)].
- [29] Jia Yu ,Ma Bingxian ,Shen Sanguo ,Yang Shi-e ,*Acta Physica Sinica*(overseas edition) **8**(1999) ,46.
- [30] D. N. Talwar ,C. S. Ting ,*Phys. Rev.* ,**B25**(1982) ,2660.

ELECTRONIC PROPERTIES OF InSb(211)A ,B SURFACES *

JIA YU¹⁾ CHEN GUO-JIAN²⁾ MA BING-XIAN¹⁾ HU XING¹⁾ GU HUA-WEI¹⁾ LI XIN-JIAN¹⁾

¹⁾ (School of Physics and Engineering ,Zhengzhou University ,Zhengzhou 450052)

²⁾ (Department of Physics and Scientific Research ,Henan University ,Kaifeng 475001)

(Received 28 February 1999 ; revised manuscript received 23 April 1999)

ABSTRACT

Using the scattering-theoretic method and employing the second nearest-neighbor tight-binding formalism to describe the bulk electronic structure ,we calculated the surface electronic structure of InSb(211)A ,B surfaces. The surface projected band structures are presented. The results show that the(211)B surface is more stable than the(211)A surface. Our results are in agreement with the experiments.

PACC : 7320

* Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province (Grant No. 984040500).