

InSb(110) 表面 S, O 原子吸附的第一性原理研究

张杨¹⁾²⁾ 黄燕^{2)†} 陈效双²⁾ 陆卫²⁾

1) (中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) (中国科学院上海技术物理研究所, 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

(2012年6月20日收到; 2013年7月15日收到修改稿)

基于第一性原理方法, 采用广义梯度近似的交换关联势, 对 InSb 材料 (110) 表面的硫吸附和氧吸附之后体系性质的差异进行了分析. 讨论了两种吸附下的键长、键角、能带结构和态密度的变化, 从理论上论证了硫吸附比氧吸附对 InSb 红外探测器表面态的钝化有优越性, 有利于工艺上在钝化时的选择.

关键词: 第一性原理, InSb, 硫吸附, 氧吸附

PACS: 61.46.Km, 71.55.Eq, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.62.206102

1 引言

碲化铟 (InSb) 是一种 III-V 族化合物半导体, 在 77 K 的禁带宽度为 0.23 eV. 由于它的载流子迁移率高, 适用于中红外波段, 具有较高的灵敏度, 是用于红外探测器的重要材料之一. 此外, 它还是一种作为金属层的基底的很好的材料. 比如, α -Sn (金刚石结构) 金属层在常温下不稳定, 但是可以生长在 InSb 不同截面的表面上^[1]. 由于 InSb (110) 表面的界面性质及其在工艺上和理论上的重要性, 长期以来, 人们运用扫描隧道显微镜 (STM)、弹性低能电子衍射 (ELEED)、角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS) 等手段来研究它的表面原子和电子的性质^[2]. 目前被广泛接受的 InSb (110) 表面弛豫的模型由 Chadi 提出. 通过能量最小化的计算和 ELEED 的实验构建出所谓的转动弛豫模型^[2]. 在这种模型下, In^{3+} 断键处的电子转移到 Sb^{5-} 处的断键中去, 在 In^{3+} 处产生空的表面悬挂键 (C_3 键), Sb^{5-} 产生被填满的表面悬挂键 (A_5 键). 为了尽可能地减少表面微扰引入的能量, In^{3+} 离子由表面移动到体材料中, Sb^{5-} 从体材料向外移动到表面, 使得 InSb 表面的阴阳离子键的方向产生大概倾斜了 29° (也有认为 27° ^[2]) 的夹角. 这种表面弛豫将 A_5 键推入价带,

C_3 键推入导带, 使得表面布里渊区的表面能带变成表面共振态, 而不是真正的表面态. 通过光电效应的研究可以得知, 在 Γ 点的 A_5 能带比价带顶高 80 meV, C_3 比价带顶高 1.5 eV^[3].

碲化铟材料制备的红外探测器件后, 为了减小表面的缺陷态对器件性能的影响, 通常需要在其表面进行钝化处理, 常用的钝化有硫钝化和氧钝化. 在这两种钝化工艺过程中, 氧钝化不能有效改善器件的电学和光学性能, 但是, 采用硫钝化材料的性能得到改善, 而且表面钝化的结果也直接影响到 InSb 器件的光电性能及可靠性, 因此表面钝化受到人们的广泛重视^[4]. 但是, 氧钝化和硫钝化产生不同影响的内在机理仍然不清楚. 本文通过模拟 S 和 O 原子在 InSb(110) 表面的吸附, 讨论 S 和 O 吸附原子对 InSb(110) 表面结构和电学性质的影响, 为 InSb 半导体红外探测器件的钝化提供理论基础.

2 基本理论与结构

本文采用赝势平面波方法第一性原理计算软件^[5], 关联函数采用广义梯度近似 (GGA)^[5], 赝势采用投影缀加平面波 (PAW 势)^[5], 截断能为 450 eV, 收敛精度为 0.01 eV. 计算得到闪锌矿结构 InSb 晶格参数为 6.45 Å, 与实验值 6.43 Å 相比^[6], 相差 0.3%.

† 通讯作者. E-mail: yhuang@mail.sitp.ac.cn

InSb(110) 表面模型采用层晶模型和超原胞方法模拟, 即沿 [110] 方向, 选取七层原子, 每层包含 1 个 In 原子和 1 个 Sb 原子, 垂直于表面的方向上加上 10 Å 的真空, 最底层采用 H 饱和悬挂键以模拟块体结构. 整个结构在三维方向上周期边界重复.

由于 In 原子最外层是 3 个电子, Sb 原子最外层是 5 个电子, 所以在 In 上加的 H 原子, 必须有 5/4 个电子, 为 H1.25, 而在 Sb 上加的 H 原子, 必须有 3/4 个电子, 为 H0.75. 弛豫过程中, 底部两层 InSb 以及 H 原子固定, 其余原子放松.

3 计算结果及分析

3.1 清洁的 InSb(110) 表面

计算得到清洁的 InSb(110) 表面, 结构如图 1. 从结构图中可以清晰地看到表面原子层发生重构, 重构趋势与实验上观察到的结果一致 [6]. 表 1 列出了弛豫前后 InSb(110) 表面键长、键角值.

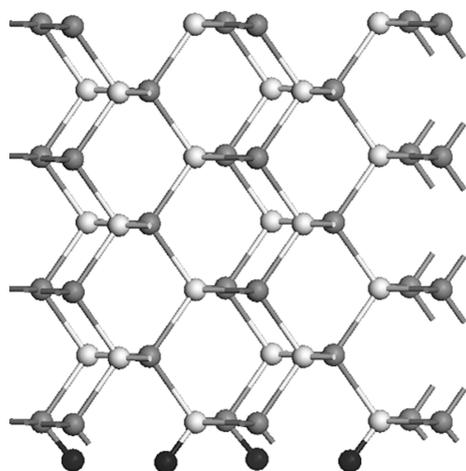


图 1 清洁的 InSb(110) 结构示意图, 其中灰色为 In 原子, 白色为 Sb 原子, 黑色为 H 原子

表 1 弛豫前后 InSb(110) 表面键长、键角

键长	In8—Sb1	Sb1—In9	Sb2—In9
弛豫前/Å	2.79	2.79	2.79
弛豫后/Å	2.78	2.76	2.81
变化率/%	-0.57	-1.15	0.50

键角	In8—Sb1—In9	Sb1—In9—Sb2	Sb1—In9—Sb3
弛豫前/(°)	109.47	109.47	109.47
弛豫后/(°)	110.47	109.34	116.96
变化率/%	0.91	-0.18	6.84

弛豫后, 表面的键长变小, 减小幅度分别为 0.573% 和 1.146%, 第二层的 InSb 键长增加了 0.501%, 而下面几层原子键长几乎不变. 对于键角来说, 表面键角几乎未变, 只有第二层的键角发生了较明显的变化. 表面的 In 与 Sb 原子不再在同一平面上, 高度差为 0.212 Å. 与 STM 所观察到的结果相比, 误差在 6% 左右 [7].

3.2 O 和 S 原子在 InSb(110) 表面的吸附能

根据 O 和 S 原子的不同吸附位置, 我们模拟了 O 原子和 S 原子在清洁的 InSb(110) 表面上的吸附, 获得不同吸附位置的稳定结构, 并进行了标识: In-O 为 O 原子垂直吸附在 In 上 (图 2(a)); Sb-O 为 O 原子垂直吸附在 Sb 上; InSb-O 为 O 原子吸附在 In, Sb 之间; In-S 为 S 原子垂直吸附在 In 上 (图 3(a)); Sb-S 为 S 原子垂直吸附在 Sb 上; InSb-S 为 S 原子吸附在 In, Sb 之间. 计算得到这些稳定结构的系统总能, 根据吸附能的计算式 $E_{ads} = E_{ad+sub} - E_{ad} - E_{sub}$ [8] 可获得相应结构的吸附能 (见表 2).

表 2 不同吸附结构的吸附能

结构	In-O	In-S	Sb-O	Sb-S	InSb-O	InSb-S
吸附能/eV	-2.13	-0.39	-0.92	0.17	-2.13	0.05

由表 2 可以知道, InSb(110) 表面上 O 吸附比 S 吸附容易实现, 因为 O 吸附的吸附能远远低于 S 的吸附能. O 吸附在二个位置较为稳定, 而 S 吸附只在 S 原子吸附在 In 原子附近的时候比较稳定. 工艺上, 大部分采取 S 吸附, 因为 S 吸附后可以生成硫化物层, 抑制表面再次氧化, 使表面态下降, 表面缺陷态的复合下降 [3], 能够达到降低表面态密度和提高稳定性的效果.

由于 In-O 和 In-S 的吸附能在氧吸附和硫吸附中分别是最低, 所以下面着重讨论这两个位置上吸附前后性质的变化.

3.3 O 和 S 原子在 InSb(110) 表面的吸附结构

O 原子在 InSb(110) 表面上吸附的结构见图 2, 红色原子为 O 原子. 表 3 和表 4 为相应的键长键角变化统计. 从吸附前后的结构变化可以看出, 当 O 原子垂直加在 In 原子之上时, 吸附后, O 原子的

位置弛豫到表面层的 In 原子和 Sb 原子之间, 原来 In 原子和 Sb 原子成键, 在弛豫之后 In—Sb 键长变长, 原来的键断裂, 取而代之的是 O 原子分别与 Sb 原子和 In 原子成键. 由键长的关系可以看出, O 原子与表面的 In, Sb 原子之间有强烈的相互作用, 所以 In—O 键和 Sb—O 键键长较小, 在 2 Å 左右, 形成较为稳定的结构. 同时, 由于表面的吸附, 表面其余部位原子的键长也发生了略微的变化, 不过变化的幅度不大, 对于表面性质的影响较小. 另外, 从键角的变化来看, 也可以清晰地看到, O 原子的运动趋势, 相当于从 In—Sb 键的上方, “嵌入” 到了 In—Sb 键之间, 但是表面其余部位的原子相对位置都没有发生明显的变化, 惟一有较大变化的是表面的 In—Sb—In 角度在吸附之后变大.

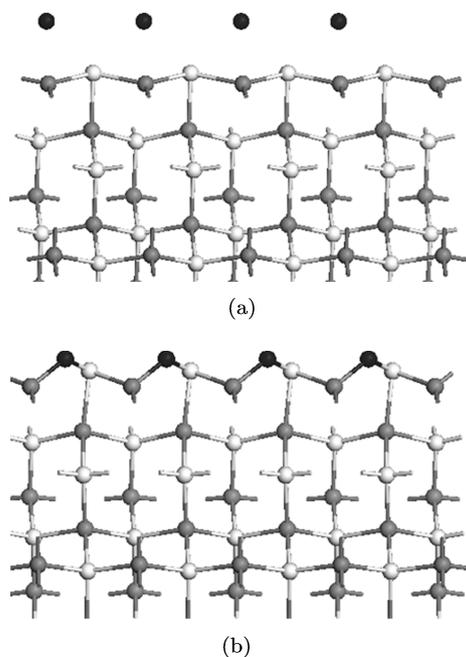


图 2 (a) InO 吸附前结构, 其中黑色为 O 原子; (b) InO 吸附后结构, 其中黑色为 O 原子

表 3 InSb(110) 表面吸附单个 O 原子后键长的变化

键长/Å	O—In	O—Sb	Sb—In
In—O	3.00	3.28	2.78
In—O*	2.05	1.97	3.39

注: * 代表吸附后的数据

表 4 InSb(110) 表面吸附单个 O 原子后键角的变化

键角/(°)	O—In—Sb	In—O—Sb	In—Sb—In
In—O	69.12	52.19	110.47
In—O*	31.90	114.86	94.97

注: * 代表吸附后的数据

S 原子在 InSb(110) 表面上吸附的结构见图 3, 黑色原子为 S 原子. 从吸附前后的结构变化可以看出, S 原子在吸附之后, 并不仅仅与在起始位置离它最近的 In 原子成键, 而是位置右移, 同时也与另一个 In 原子成键, 再加上与 Sb 原子成键, S 原子在吸附之后一共形成了 3 个离子键. 而原本距离 S 原子较近的 In—Sb 键在吸附之后断裂, 距离增大 1 Å 左右, 达到 3.680 Å.

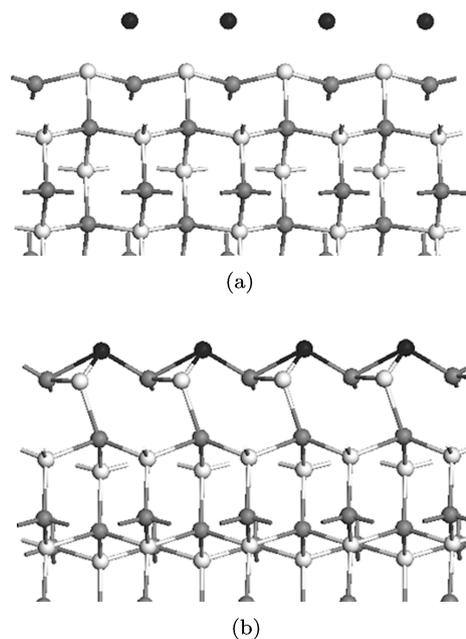


图 3 (a) InS 吸附前结构, 其中黑色为 S 原子; (b) InS 吸附后结构, 其中黑色为 S 原子

表 5 InSb(110) 表面吸附单个 S 原子后键长的变化

键长/Å	S—In(L)	S—In(R)	S—Sb	Sb—In
In—S	3.00	5.251	3.26	2.78
In—S*	2.47	2.813	2.50	3.68

注: * 代表吸附后的数据

表 6 InSb(110) 表面吸附单个 S 原子后键角的变化

键角/(°)	S—In—Sb	In—S—Sb	In—Sb—In
In—S	52.42	68.63	110.47
In—S*	32.30	27.05	89.00

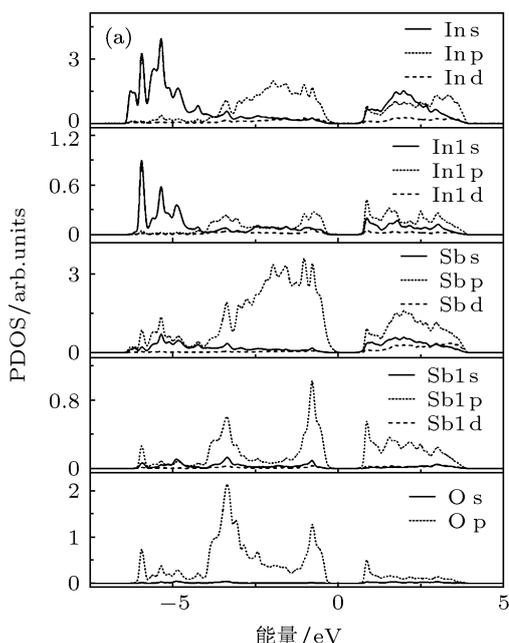
注: In(L) 和 In(R) 分别代表图中第一层左边和右边的 In 原子; * 代表吸附后的数据

3.4 O 和 S 原子在 InSb(110) 表面吸附的电子结构

为进一步研究 O 和 S 原子的吸附对 InSb(110) 表面的电子结构的影响, 图 4 展示了 O 和 S 原子分

别吸附在 InSb(110) 表面 In 原子之上的分态态密度 (PDOS).

由图 4(a) 可以看出, 在 -0.786 eV 左右, O 的 p 轨道与 In 的 s, p, d 轨道有态密度共振, 而 In1 的态密度与 O 原子的态密度走向趋势更为符合, 所以 O 原子与 In1 原子成键. 同样, 在 -0.786 eV 左右, O 的 p 轨道与 Sb 的 s, p 轨道有较强的耦合, 而 Sb1 的态密度与 O 原子的态密度走向趋势更为符合, 故 O 在表面与第一层 Sb 原子成键.



对比 In1 和 Sb1 的态密度, 可见在成键的原子分态密度上, Sb 的态密度与 O 的态密度更为接近, 说明 Sb 与 O 的态密度耦合更强, 即二者更易成键, 反映在结构上则是 Sb—O 键长要小于 In—O 键长. 这与上面优化之后的结构是一致的.

由图 4(b) 可以看出, 在 -0.5 eV 左右, S 的 p 轨道与 In 原子的 p 轨道态密度共振, 双方成键; 同样, 在 -0.5 eV 左右, S 的 p 轨道与 Sb 原子的 p 轨道态密度耦合, 双方也成键.

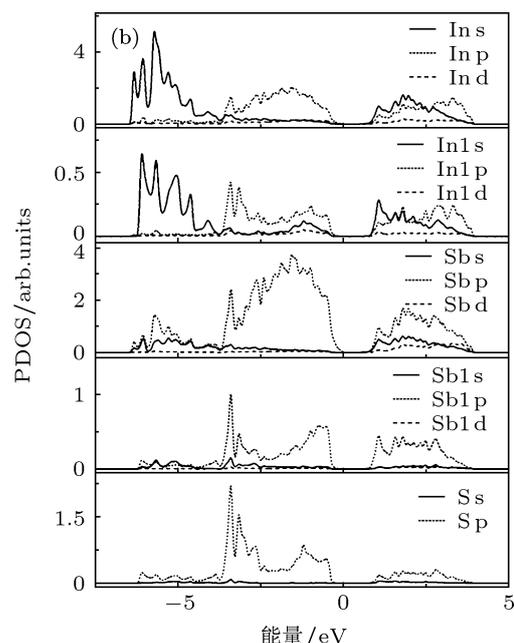


图 4 (a) InSb(110) 表面吸附 O 原子的分态态密度图; (b) S 原子的分态态密度图; 其中 In1, Sb1 分别是表面第一层 In, Sb 原子的态密度

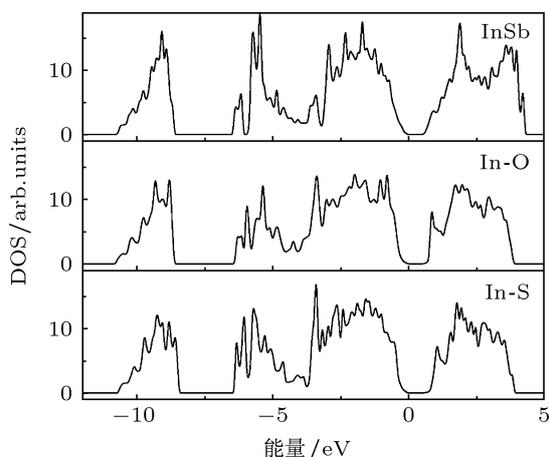


图 5 从上而下: 清洁表面, O 吸附后, S 吸附后体系总态密度图

根据各个原子的分态态密度, S 原子在表面与 In 和 Sb 原子都成键, 并且从态密度的相对大小来看,

S 原子与这两种原子成键强度相差不大, 即 In—S 和 Sb—S 键长接近.

再比较吸附之前清洁 InSb(110) 表面的态密度与吸附 O 和 S 原子吸附后的态密度 (见图 5), 可以清楚地看到吸附原子对于表面态的影响.

O 原子吸附后, 导带底和价带顶附近的位置出现了明显的表面态. 同时, 由图 4 分态态密度可知, In1 在价带处的态密度扩展, 使其在钝化后更易杂化, 提高了钝化效率.

S 原子吸附后, 导带底和价带顶附近的位置也出现了一定的表面态, 但是强度相比 O 吸附后有了明显的削弱, 价带顶附近的表面态已不明显, 导带底附近的表面态也有一定程度的降低. 根据图 4 分态态密度可知, 在 S 吸附下, Sb1 在价带处的态密度扩展, 同样的使之在钝化后更易杂化, 提高了钝化效率.

比较 O 和 S 吸附之后的体系总态密度, 可以发现, 尽管 O 原子比 S 原子更容易形成吸附, 但是 S 吸附之后都比 O 吸附之后在带隙附近形成的态密度要小一些, 即 S 吸附之后表面态降低, 减小表面缺陷态的复合, 使得器件的性能更稳定一些^[9].

4 总结

本文采用第一性原理方法讨论了 InSb 表面 S 吸附和 O 吸附. 由上面的讨论可以看出, 无论是 S

吸附还是 O 吸附, 在 InSb 体系表面都会引起一定的表面态. 二者的不同点在于: S 吸附之后, 表面成键更强, 成键键长更短, 而且 S 吸附之后的表面态比 O 吸附之后表面态明显削弱, S 吸附之后的表面 In, Sb 原子的分态密度发生了比较明显的扩展, 使其表面更易杂化, 同时价带向低能带移动, 导带向高能带移动, 能隙打开, 能隙变大; 相比于 O 吸附, S 吸附之后对体系的稳定作用更大. 所以, 工艺上一般采取 S 吸附来降低因氧化而产生的表面态, 增强 InSb 表面的稳定性.

-
- [1] Dittmar-Wituski A, Grudziński A, Lademann E, Mikołajczyk A, Andraszyk Ł, Roszak M 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 4789
- [2] Hartmut H, Isaac H C 1984 *Phys. Rev. B* **30** 8
- [3] Karlsson H S, Karlsson U O 1999 *Phys. Rev. B* **59** 16
- [4] Gong Q B 1995 *Laser Infrared* **25** 26 (in Chinese) [龚启兵 1995 激光与红外 **25** 26]
- [5] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [6] Höglund A, Castleton C W M, Göthelid M, Johansson B, Mirbt S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 075332
- [7] Whitman L J, Stroscio J A, Dragoset R A, Celotta R J 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11
- [8] Shu H B, Chen X S, Zhou X H, Ding Z L, Lu W 2010 *J. Phys. Chem.* **114** 10195
- [9] Shu H B, Chen X S, Lu W 2010 *J. Appl. Phys.* **108** 013526

The study of oxygen and sulfur adsorption on the InSb (110) surface, using first-principle energy calculations

Zhang Yang¹⁾²⁾ Huang Yan^{2)†} Chen Xiao-Shuang²⁾ Lu Wei²⁾

1) (National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

2) (National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

(Received 20 June 2012; revised manuscript received 15 July 2013)

Abstract

In this paper, we analyze the difference between oxygen and sulfur adsorption on the InSb (110) surface by using the first-principles energy calculations. The merits of sulfur adsorption are demonstrated theoretically. Thus the reason why the sulfur passivation that is necessary in technology can be well explained.

Keywords: first-principles energy calculations, InSb, sulfur adsorption, oxygen adsorption

PACS: 61.46.Km, 71.55.Eq, 82.65.+r

DOI: 10.7498/aps.62.206102

† Corresponding author. E-mail: yhuang@mail.sitp.ac.cn