

As 吸附在 InP(110) 表面电子 性质的理论研究

王松有¹⁾ 贾 瑜²⁾ 郑卫民¹⁾
马丙现²⁾ 钱栋梁¹⁾ 郑玉祥¹⁾ 陈良尧¹⁾

1)(复旦大学物理系, 上海 200433)

2)(郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

(1997 年 12 月 22 日收到; 1998 年 3 月 23 日收到修改稿)

利用形式散射的格林函数方法, 研究了 As 在 InP(110) 表面不同吸附结构的电子性质. 体材料采用实用的经验紧束缚近似方法的哈密顿, 分别计算了 As-P 交换作用和形成外延连续层结构表面态的性质, 指出了表面态和表面共振态产生的原因. 在计算中, 一些表面紧束缚相互作用参数进行了调整, 所得结果好于其他理论方法.

PACC: 7320

1 引 言

InP 是 III-V 族化合物半导体, 由于它的禁带宽度大, 电子迁移率高, 对制造高频功率器件十分有利, 长期以来一直受到人们的重视, Si-MOS 器件的成功, 使人们也企图在 GaAs, InP 等材料上制造 MOS 或 MIS 器件, 由于高界面态密度和钉扎效应, 使 GaAs-MIS 结构不能反型, 但 InP 却显示了制造增强型 MIS 器件的可能性^[1]. 因此对 InP 及 InP 与其它元素的界面性质的研究越来越引起人们的重视.

V 族元素和 InP 的界面对生长类似结构的异质结十分重要, 如对 Sb 和 Bi 吸附在 III-V (110) 表面的性质, 理论和实验上都进行了大量的研究, 但对 As 在 III-V (110) 表面性质的研究相对来说较少, 尤其是对 As 在 InP(110) 表面. 对 As/InP(110) 表面结构, Chasse 和他的合作者^[2]利用高分辨率的光电子发射观察到, 在室温下, 一旦 As 沉积到 InP(110) 表面, 就会形成一个饱和的由两种不同性质的 As 组成的有序结构, 经 300 °C 退火后, 发现 As 和衬底 InP 中的 P 发生交换作用形成有序的 InAs 层, Santos 等^[3]也得出了同样的结论. 据我们所知, 对 As/InP(110) 表面电子结构的理论研究得很少, Grossner 等^[4]利用密度泛函理论研究了 As 在 InP(110) 表面的不同结构, 得出 As 在 InP(110) 表面的吸附同 Sb 在 III-V (110) 表面的吸附类似, As 原子趋向于吸附在 InP(110) 表面的悬挂键上, 从而形成有序的 (Epitaxial continued layer structure, ECLS) 结构, 这种结构比其它结构每个 As 原子的能量要小, 一般情况下该结构更稳定.

本文将按 As-P 交换机制形成 InAs-InP 有序结构和 As 在衬底形成有序的 ECLS, 采

用 Vogl 等^[5]提出的紧束缚近似, 考虑最近邻 sp^3s^* 相互作用, 利用形式散射理论的 Green 函数方法, 计算 As 在 InP(110) 表面吸附的两种结构的电子性质及其产生的原因, 给出表面的投影能带以及表面布里渊区中几个特殊点的态密度随层数的变化情况.

2 理论方法

体带描述利用 Vogl 给出的考虑最近邻 sp^3s^* 相互作用的紧束缚的哈密顿, 利用移去原子层法产生理想的(110)表面, 采用适合于半无限大固体的形式散射理论方法^[6], 处理弛豫表面采用 Chadi 等^[7]从能量最小确定的(110)表面原子结构.

弛豫表面体系的哈密顿可写为

$$H_s = H_b + U^s, \quad (1)$$

式中 H_b , U^s 分别是完整晶体的体哈密顿和表面微扰势.

相应 H_s 的格林函数

$$G^s = G_0 + G_0 U^s G^s, \quad (2)$$

式中 $G_0 = (E + i\epsilon - H_b)^{-1}$ 是完整晶体的格林函数. 弛豫的(110)表面的微扰矩阵 U^s 由两部分组成: 产生理想表面的微扰势 U_s^{id} 和弛豫产生的微扰势 U^{rel} , 具体形式为

$$U^s = \begin{bmatrix} U_s^{\text{id}} & 0 \\ 0 & U^{\text{rel}} \end{bmatrix}. \quad (3)$$

理想表面和弛豫表面的束缚表面态能级位置由下式确定:

$$D(E) = \det \| 1 - G_0 U^s \| = 0. \quad (4)$$

在层轨道表象中, 布洛赫和为

$$\langle \mathbf{r} | m, \alpha, \mu; \mathbf{q} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_{\mathbf{p}_j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{p}_j + \boldsymbol{\lambda}_\mu^m)} \varphi_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{p}_j - \boldsymbol{\lambda}_\mu^m), \quad (5)$$

式中 $\mathbf{p}_j$ 是表面原胞的二维倒格矢; m, α, μ 分别表示表面原子的层数、原子轨道和表面原胞内的原子. 在此表象下, 具有闪锌矿结构的(110)理想表面的体格林函数矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle m, \alpha, \mu; \mathbf{q} | G_0 | m', \alpha', \mu'; \mathbf{q} \rangle &= \frac{a}{2\sqrt{2}} \int_{-\sqrt{2}/a}^{\sqrt{2}/a} e^{ik_\perp(m-m')\pi a/\sqrt{2}} \\ &\times \{ [E^+ - H_0(k_\perp, \mathbf{q})]^{-1} \}_{m, \alpha, \mu; m', \alpha', \mu'} d k_\perp, \end{aligned} \quad (6)$$

产生理想表面的微扰矩阵元为

$$\langle l, \mathbf{q} | U_s^{\text{id}} | l', \mathbf{q} \rangle = \lim_{u \rightarrow \infty} u \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\mu\mu'} \delta_{mm'} \sum_{m''=1}^N \delta_{mm''}, \quad (7)$$

式中 N 是实现完全退耦的层数, 考虑最近邻相互作用时, $N=1$; l 是集合指标, 即 m, α, μ . 产生弛豫表面的微扰矩阵元为

$$\langle l, \mathbf{q} | U^{\text{rel}} | l', \mathbf{q} \rangle = \langle l, \mathbf{q} | H^s | l', \mathbf{q} \rangle - \langle l, \mathbf{q} | H_b | l', \mathbf{q} \rangle. \quad (8)$$

态密度由对应的格林函数的虚部给出

$$N(E) = -\frac{1}{\pi} \text{Tr Im } G(E).$$

(9)

3 参数的选取

在紧束缚近似的 LCAO 方法中,每个原子包含 5 个 sp^3s^* 轨道,在计算中要求知道阴阳离子之间以及阴阳离子与吸附原子 As 之间的相互作用的紧束缚矩阵元.衬底 InP 的参数和 InAs 的参数取自文献[5].描述 As 原子与衬底阴阳离子之间的相互作用矩阵元,仅考虑最近邻相互作用时,可用 Harrison^[8]的 d^{-2} 规则求出,即

$$V(\alpha\alpha';\text{As}-A_V) = V(\alpha\alpha';\text{As-In}) \left[\frac{d_{\text{As-In}}}{d_{\text{As}-A_V}} \right]^2,$$

(10)

式中 $\alpha\alpha'$ 是原子轨道,即 s, p_x, p_y, p_z, s^* ; $A_V = \text{P, As}$, d 为键长,由总能量最小可以确定,分别为 $d_{\text{As-As}} = 0.256 \text{ nm}$, $d_{\text{In-As}} = 0.255 \text{ nm}$, $d_{\text{As-P}} = 0.235 \text{ nm}$,接近于它们的共价半径之和,由此即可求出 As-As 和 P-As 之间的相互作用矩阵元,结果见表 1.

由于(110)表面存在有悬挂键,理想情况下的表面是不稳定的,因此对ECLS和交换相互作用模型,表面原子将发生弛豫,弛豫后的原子排列如图 1 所示,其中实心圆表示 P 原子,空心圆表示 In 原子,阴影的圆表示 As 原子,其几何参数见表 2.

表 1 As/InP 经验的紧束缚相互作用参数

紧束缚作用	In-As	As-As	P-As
$V_{ss\sigma}^{[1,2]}$	-1.401	-1.390	-1.650
$V_{sp\sigma}^{[1,2]}$	1.314	1.820	2.733
$V_{sp\sigma}^{[2,1]}$	2.355	1.820	1.547
$V_{s^*p\sigma}^{[1,2]}$	1.461	1.563	1.720
$V_{s^*p\sigma}^{[2,1]}$	1.693	1.563	1.993
$V_{pp\sigma}^{[1,2]}$	2.695	2.674	3.173
$V_{pp\pi}^{[1,2]}$	-0.657	-0.652	-0.774

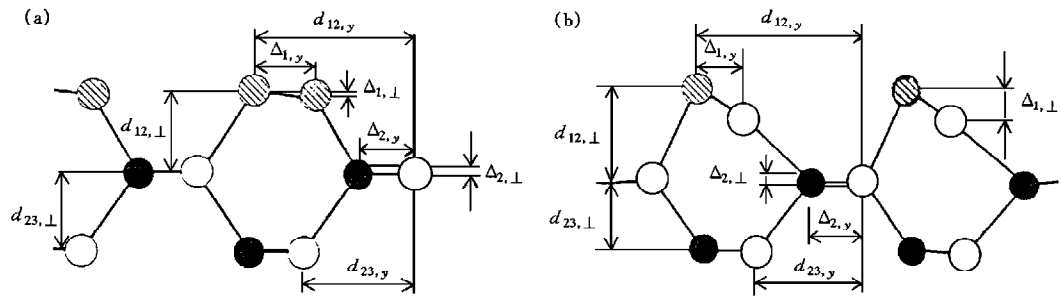


图 1 As/InP(110)(1×1)有序结构的原子位置侧面图 (a)外延连续层结构(ECLS);(b)As-P 交换作用结构

表 2 As/InP(110)(1×1)表面的 ECLS 和交换作用模型的几何参数^[4]

	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{1,y}$	$\Delta_{2,y}$	$d_{12,\perp}$	$d_{23,\perp}$	$d_{12,y}$	$d_{23,y}$
ECLS	0.11	0.06	1.59	1.50	2.10	2.07	4.15	2.75
交换作用结构	0.80	0.15	1.24	1.42	2.25	2.14	4.48	2.87

4 计算结果与讨论

将体能带在表面布里渊区进行投影,就可得到投影能带.图2分别给出了清洁的 InP(110)理想表面、交换相互作用和 ECLS 结构的投影能带.图2(a)是清洁的 InP(110)理想表面的投影能带.从图2中可以看出,由于表面的产生使得在禁带隙、腹带隙和异极带隙中出现了束缚表面态.其中 A_2 是由阴离子 P 的 s 电子产生的; C_1 是由阳离子 In 的 s 电

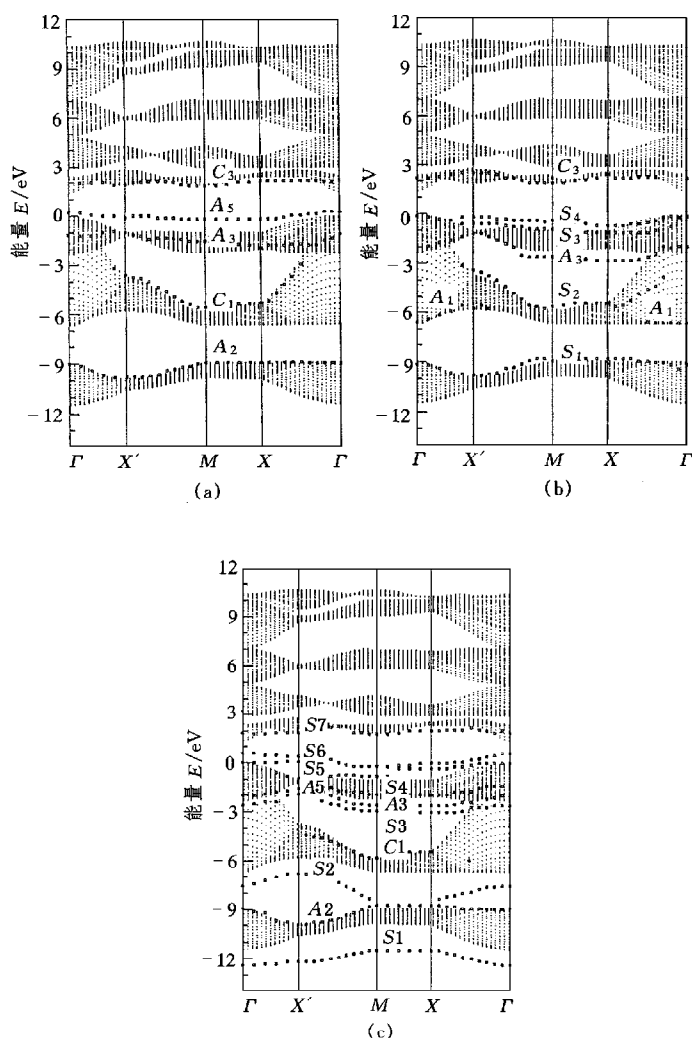


图2 投影能带结构 (a) InP(110)理想表面; (b) As-P 交换作用时的 As/InP(110)(1×1)表面; (c) 外延连续层结构时的 As/InP(110)(1×1)表面

子和阴离子 P 的 p 电子产生的;最高的占据态 A_5 对应于最外层阴离子 P 的 p_z 悬挂键;位于导带底部的最低的未占据态 C_3 是由最外层阳离子 In 的 s 电子和 p_z 悬挂键组成的混

合态;位于 -1.0 eV 附近的态 A_3 是占据的表面共振态,主要是由阴离子 P 的 p 态电子构成.从图 2 中可以看出,理想的 InP(110)表面仍为半导体性质.

图 2(b)是 As 在 InP(110)表面吸附时发生 As-P 交换作用时的投影能带.对于这种情况,吸附层的 As 原子与衬底的 P 原子交换,在表面形成一层有序的 InAs,此时体系类似于 InAs-InP 形成的界面,由于 InAs 表面有未成键的悬挂键,因此表面层 InAs 将发生弛豫,相对于理想表面 As 向外移动,In 离子向内移动,具体位置见图 1(b)和表 2.从图 2 中可知,As-P 交换后形成的体系的投影能带与理想情况下 InP 的投影能带相比发生了很大的变化,异极带隙中的 S_1 态是由 As 原子和衬底的 P 原子的 s 电子产生的,它取代了理想情况下的 A_2 态;在异极带隙的上部沿 $\Gamma X'$ 和 $X\Gamma$ 的部分区域出现了新的表面共振态 A_1 ,该态起源于衬底最上层的 P 原子的 p 电子和 In 原子的 s 电子的交叠;在腹带隙中的两条能级, S_2 是衬底顶层 In 原子的 s 电子和吸附层 As 的 p_z 电子的共同的贡献, A_2 态是由衬底阴离子 P 的 p_z 轨道形成的较强的共振态;在基本带隙中出现了三个表面态,其中两个占据的表面态的 S_3 , S_4 和一个未占据的表面态 C_3 , S_3 表面态起源于 As 原子,具有很强的 p_y 电子特性, S_4 是由 As 原子的 p_x 和部分 P 原子的 p_x 轨道组成的,位于导带底的未占据态 C_3 ,起源于衬底顶层 In 的 s 轨道和 As 原子的 p 轨道.该投影能带结构与清洁的 InP(110)弛豫表面的实验结果^[9]相似,只是表面态的位置不同,与文献[4]的结果相近,但该文仅给出了 S_2 , S_4 和 C_3 三个表面态,而其它表面态并没有给出.

图 2(c)是 As 在 InP(110)表面吸附时形成的 ECLS 的投影能带,表面 As 原子层也发生了弛豫,此时两个 As 原子处于和衬底 InP 相对应的阴、阳离子的位置上,因此两个 As 原子具有不同的性质,位置见图 1(a)和表 2.它既不同于清洁的 InP(110)表面,又不同于具有交换作用的 InAs-InP 表面,但与其它 V/Ⅲ-V(110)^[10]具有 ECLS 结构的体系相似.在价带的底部位于 -12 eV 附近的表面态 $S1$ 是由处于衬底阳离子位置处的 As 原子产生的,位于异极带隙中的表面态 $S2$ 是由处于衬底阴离子位置处的 As 原子产生的, S_1 , S_2 具有很强的 s 电子特性;位于异极带隙下部的 $A2$ 态,是衬底顶层阴离子 P 的 s 电子产生的,且 $A2$ 、 $S2$ 沿 $\Gamma X'M$ 和 $X\Gamma$ 区域内具有很强的色散特性,而在 MX 区域两者发生能量交叠,形成能级简并;在腹带隙中有四个表面态,由衬底 In 原子 s 电子和 P 原子 p 电子产生的 $C1$ 态与理想情况下 InP 的 $C1$ 和 As-P 交换作用下的 $S2$ 相比,没有发生明显的变化,受吸附层的影响很小,只是其位置稍向下移动,它具有很强的定域性.在该区域中的另外两个表面态是吸附层和衬底 P 原子的作用导致的, $S3$ 态是阳离子位置处的 As 原子的 p_x 轨道和衬底顶层的 P 原子的 p_z 轨道交叠而产生的, $S4$ 态是阴离子位置处的 As 原子的 p_z 轨道和衬底顶层的 P 原子的 p_z 轨道交叠而形成的,位于 $S3$, $S4$ 之间的 $A3$ 态是由局域在衬底顶层的 P 原子 p_x 的轨道形成的.与 As-P 交换作用相比,ECLS 结构在禁带隙中共有四个表面态, $A5$ 对应于衬底顶层的阴离子 P 的 p 轨道, $S5$ 是由阳离子位置处的 As 原子的 p_z 轨道形成的,最高的占据态 $S6$ 对应于表面层阴离子位置处的 As 的 p_x 和 p_y 轨道,最低的未占据态 $S7$ 对应于表面层阳离子位置处的 As 的 p_x 和 p_y 轨道和 In 原子的 s 和 p 轨道.与文献[4]相比,两者结果相似,但本文给出了 $S1$ 表面态的位置,而文献[4]中并没有给出该态,另外文献[4]中计算的 $A2$ 的位置出现在价带底部,与本文不符,目前实验上尚未见到有关 As/InP(110)表面带的报道.

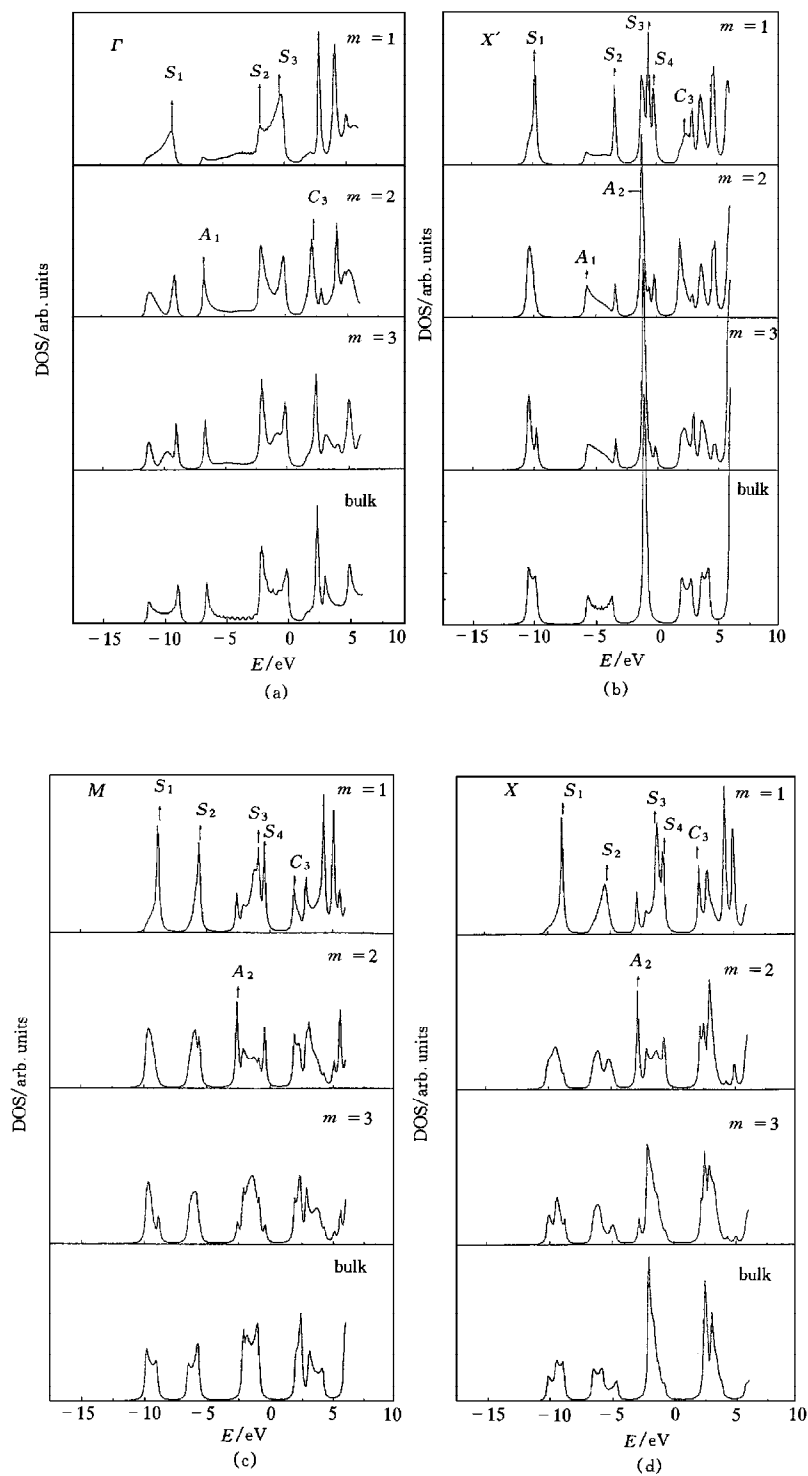


图3 (a)–(d)As-P 交换作用时在布里渊区的对称点 Γ , X' , M , X 点的表面前三层和体内的态密度

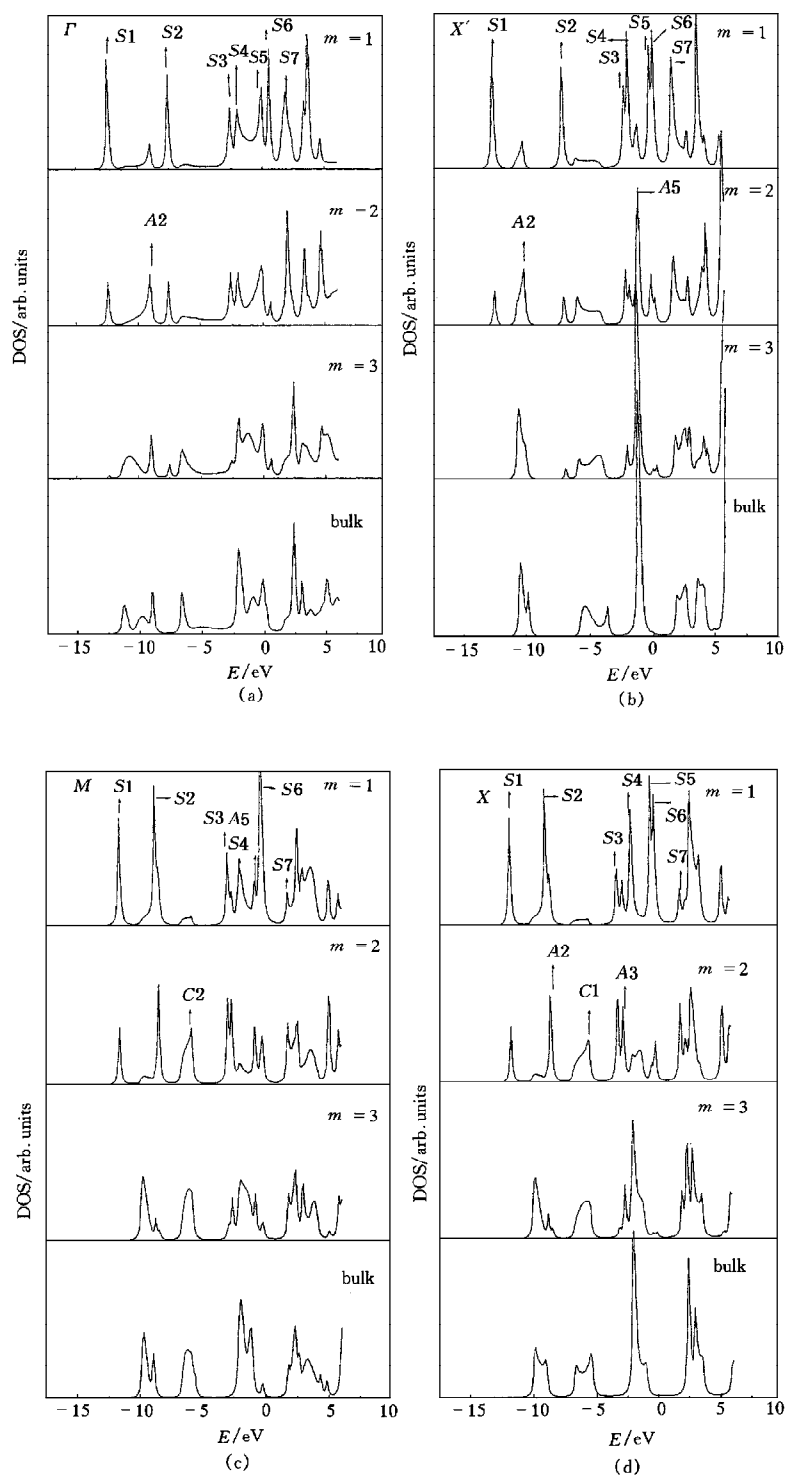


图4 (a)–(d)ECLS时在布里渊区的对称点 Γ , X' , M , X 点的表面前三层和体内的态密度

利用形式散射理论,可以不难计算出不同层的态密度,从而可以了解态密度随层数的变化情况.图 3 分别给出了 **As-P** 交换作用下,在布里渊区高对称点处的态密度,给出了前三层和体内的态密度曲线,从图 3 中可看出在投影能带结构中高对称点的束缚态和共振态产生的原因和随不同层的变化情况, S_1, S_2, S_3, S_4 都是局域在表面层的,其中 S_1, S_3 在大部分地方的态密度都较大,且 S_1 表面态在 $\Gamma X'$ 和 $X\Gamma$ 区域内大部分表现为共振态, A_2 态表现为较强的共振态,在 X' 处尤为突出, A_1 态仅在 Γ 点和 X' 点有较小的态密度,在 X, M 点都没有出现该态.同时,由 **As-P** 的交换作用并没有在禁带中出现表面态,体系仍表现为半导体性质.

图 4 是 ECLS 结构时的态密度在布里渊区内的高对称点处随层数的变化曲线.由于表面层是由两个不同性质的阴离子 **As** 组成,因此它的性质与 **InAs-InP** 结构的体系有很大的差别,由 **As** 原子 s 电子引起的 $S1$ 态,它的态密度在整个布里渊区内都很大,该态一直影响到表面下第二层,相对于 $S1, S2$ 的色散现象较强.尤其要指明的是在基本带隙中的 $S6$ 态,它在 $\Gamma X'$ 和 $X\Gamma$ 区域内,几乎是位于禁带的中间,在 Γ 点,距导带底仅 0.75 eV ,这一表面态对发光器件的制造具有很重要的价值.

5 结 论

利用形式散射的格林函数方法,计算了 **As/InP(110)** 表面不同吸附结构的电子性质,给出了理想、**As-P** 交换作用和 ECLS 三种结构的投影能带和在表面布里渊区中的高对称点的态密度随层数的变化.结果表明:1)三种结构都具有明显的基本带隙,因此,表面的产生和 **As** 的吸附不会改变 **InP** 的半导体性质;2)具有 **As-P** 交换作用的体系其结果与清洁的 **InP(110)** 弛豫表面的实验结果^[9]相似,给出了一些其他理论没有给出的新的表面态;3)对于 **As** 在 **InP** 表面形成的 ECLS 结构的体系,它的投影能带与理想的和 **As-P** 交换作用的有很大的差别,在价带下、异极带隙、腹带隙和基本带隙中都出现了新的表面态,如 $S1, S5$ 等.这些结果给实验方面提供了很好的参考依据,也为进一步研究象 **InAs-InP** 等类似结构的超晶格,提供了可借鉴的方法.

[1] H. J. Lee, L. Y. Juravel, J. C. Wolley and A. J. Spring Thorpe, *Phys. Rev.* **B21**(1980):659.

[2] T. Chasse, G. Neuhold, K. Horn, *Surf. Sci.*, **331—333**(1995), 511.

[3] Paulo V. Santos, B. Koopmans, N. Esser, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, *Phys. Rev. Lett.*, **77**(1996), 759.

[4] U. Grossner, W. G. Schmidt and F. Bechstedt, *Phys. Rev.* **B56**(1997), 6719.

[5] P. Vogl, H. P. Hebenstreit and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solid.*, **44**(1983), 365.

[6] M. Schmeits, A. Mazur and J. Pollmann, *Phys. Rev.* **B27**(1983), 5012.

[7] C. Mailhot, C. B. Duck and D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 2213.

[8] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).

[9] Y. O. Khazmi, P. O. Nilsson and J. Kanski, *Phys. Rev.*, **B52**(1995-I), 11206.

[10] G. P. Srivastava and R. P. Martin, *J. Phys.: Condens Matter.*, **4**(1991), 2009.

ELECTRONIC STRUCTURE OF As ON InP(110) SURFACE STUDIED THEORETICALLY

WANG SONG-YOU^{a)} JIA YU^{b)} ZHENG WEI-MIN^{a)} MA BING-XIAN^{b)}

QIAN DONG-LIANG^{a)} ZHENG YU-XIANG^{a)} CHEN LIANG-YAO^{a)}

a)(*Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433*)

b)(*School of Physics and Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

(Received 22 December 1997; revised manuscript received 23 March 1998)

ABSTRACT

Based on the tight binding scattering theoretical method , the electronic structure of As adsorption on the surface of InP(110) is studied. The bulk material is described by a realistic empirical tight binding Hamiltonians , the translationally invariant As/InP(110)(1×1) system is discussed in terms of the ordered As monolayer and an exchange reaction between surface P and As adatoms. Surface states and surface resonances are identified from the calculated local density of states along the four zone boundaries of the (110) surface Brillouin zone . In this calculation , some ETB parameters are adjusted at the surface, the results are in good agreement with the experiment and are better than other theoretical results.

PACC: 7320