

Al 在 InP(110) 面上的吸附

徐 至 中

(复旦大学现代物理所)

1984年9月3日收到, 1984年12月12日收到修改稿

采用饱和的紧束缚平板方法计算了覆盖度为 0.5ML 时 Al/InP(110) 的电子能态, 并与 Al/GaAs(110) 的情况进行了比较。

金属-半导体界面问题是目前普遍感兴趣的问题之一。Zhao 等^[1]指出: 在 Al 的覆盖度 θ 小于 0.1ML 及大于 1ML 的情况下, Al/InP(110) 的情况与 Al/GaAs(110) 情况相似。但在覆盖度 θ 介于 0.1ML 与 1ML 之间时, 两者呈现出不同的特性, 其原因在于 Al 原子与 P 原子间具有较强的结合力, 因此常形成吸附原子与衬底之间的价键。为了了解覆盖度 θ 介于 0.1ML 与 1ML 之间时, Al/InP(110) 的界面情况, 我们采用饱和的紧束缚平板方法计算了 $\theta = 0.5\text{ML}$ 时 Al/InP(110) 的电子能态。

我们以“类 In”及“类 P”原子饱和的五层平板模拟半无限的 InP 晶体。每一层平板的平面原胞内包含有一个 In 原子和一个 P 原子, 对第五层平板的伸向体内的悬挂键分别用类 P 原子及类 In 原子进行饱和。Al 原子吸附在第一层平板(表面层) P 原子伸向真空的悬挂键上。每个平面原胞内只含有一个 Al 原子。计算时, 我们采用了 Vogl 等^[2]的半经验紧束缚参数。对于类 In 及类 P 原子的饱和参数, 根据下面的方法拟合得到: 对三层平板的第一层及第三层的悬挂键都分别用类 In 原子及类 P 原子进行饱和, 并以这种对上、下平面都进行饱和的三层平板模拟体 InP 晶体, 调节饱和参数, 使由饱和的三层平板计算得到的电子能带尽可能与 InP 的体电子能带相一致。类 In 及类 P 原子都只用一个 s 轨道。与 GaAs 相似^[3], 假设当(110)表面吸附 Al 原子后, 表面原子不再弛豫, 都回到体内的理想位置上。为了考虑吸附的 Al 原子与表面层的 In 原子之间的置换反应(Al 原子取代表面层的 In 原子, 与 P 原子成键, 而 In 原子则越出体外, 成为吸附原子)^[4], 我们采用虚晶近似: 假设 x 是 Al 原子与表面层的 In 原子发生置换反应的百分数, (当 $x = 0$ 时, 吸附原子全是 Al 原子, 而表面层是理想的 InP(110) 面; 当 $x = 1$ 时, 吸附原子全是 In 原子, 而表面层则成为 AlP(110) 面。)那么, 吸附原子与表面层原子间的紧束缚参数可表示成:

$$\xi_a = \xi_{\text{InP}} \cdot x + \xi_{\text{AlP}} \cdot (1 - x).$$

而表面层原子间的紧束缚参数可表示成:

$$\xi_s = \xi_{\text{InP}} \cdot (1 - x) + \xi_{\text{AlP}} \cdot x.$$

式中 ξ_{InP} 及 ξ_{AlP} 分别表示 InP 及 AlP 的紧束缚参数。

二

下面给出理论计算的结果:

1. 系统的总能量

假设 $\rho_T(E)$ 是 Al/InP(110) 系统的总的态密度, 则定义系统的总能量

$$E_T = \int_{-\infty}^{E_F} E \rho(E) dE \quad (1)$$

这里 E_F 是系统的费米能级, 也即是电子填充到的最高能量. 图 1 示出了 E_T 与 x 间的关系图. 从图中可以看到 $x = 0$ (相应于不发生置换反应, 吸附原子全是 Al 原子) 及 $x = 1$ (相应于全部 Al 原子与表面 In 原子发生置换反应) 都分别对应于能量极小位置, 但是

$x = 0$ 的能量 (-203.77 eV) 比 $x = 1$ 的能量 (-197.51 eV) 小得多, 因此 Al 处于吸附原子位置上是能量比较稳定的状态. 也即在 $\theta = 0.5$ ML 的情况下, Al 原子与表面 In 原子不会发生置换反应.

与 Al/GaAs(110) 情况相比较, 文献 [3] 指出, 即使在 $\theta = 0.5$ ML 的情况下, Al 与 Ga 发生完全的置换反应的组态具有比较低的能量.

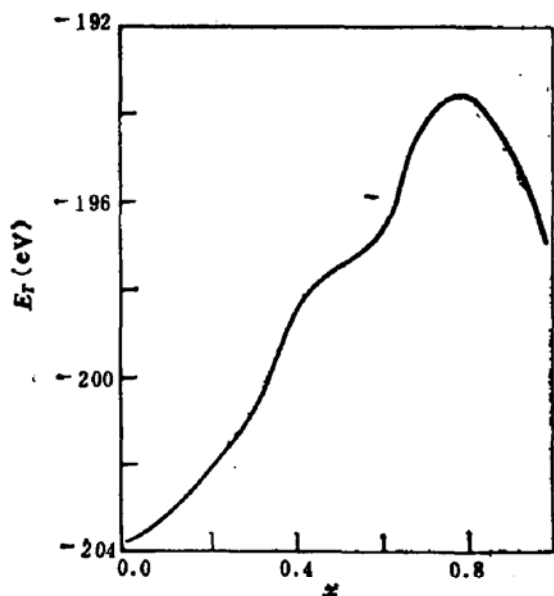


图 1 系统总能量 E_T 与 Al 原子和表面层 In 原子发生置换反应的百分数 x 之间的变化关系.

2. 电荷转移情况

Al/GaAs(110) 的理论计算表明^[3]: 当 Al 吸附在 GaAs(110) 表面上时, Al 与 Ga 之间要发生电荷转移. 在完全置换的情况下, 跑出体外的 Ga 原子成为负离子, 而取代 Ga 原子的 Al 原子成为正离子, 因此形成表面为正的偶极矩; 但在不发生置换反应的情况下, 结果正好相反, 形成表面为负的偶极矩.

我们的计算表明, 对于 Al/InP(110) 情况, 不管 x 为何值, 吸附原子及表面层原子总是失去电荷, 而把电荷转移给次表面层, 因此总是形成表面为正的偶极矩. 在发生完全的置换反应情况下, 跑出体外的 In 原子失去电荷, 而取代 In 原子的 Al 原子成为负离子. 在不发生置换反应情况下, 两者均成为正离子.

3. 态密度

图 2、图 3 分别示出了 $x = 0$ (不发生置换反应) 及 $x = 1$ (发生完全置换反应) 时的电子局域态密度. 其中曲线 a 对应于处于表面层 (当 $x = 0$ 时) 或吸附位置 (当 $x = 1$ 时) 处的 In 原子附近的电子局域态密度; 曲线 b 对应于处于表面层 (当 $x = 1$ 时) 或吸附

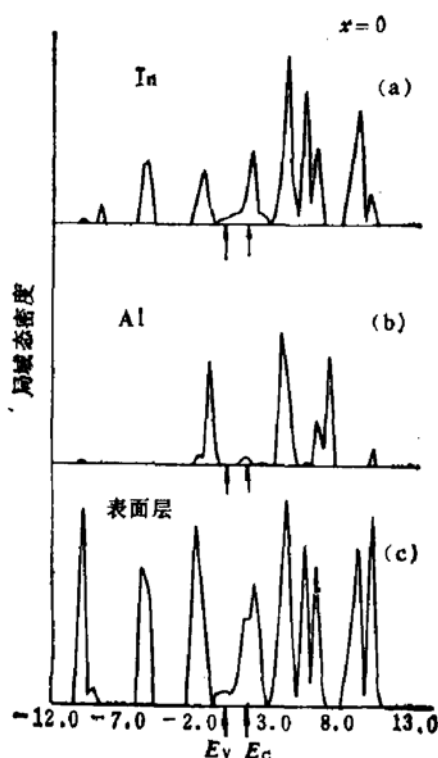


图2 当 $x=0$ (不发生置换反应) 时, 在表面 In 原子、吸附 Al 原子以及表面层处的电子局域态密度

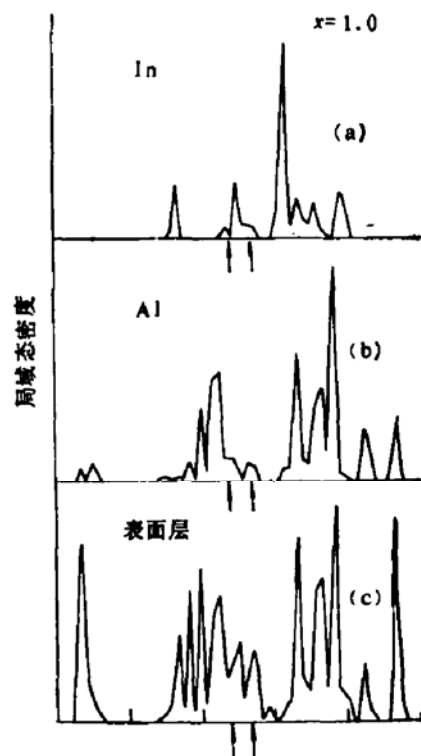


图3 当 $x=1$ (发生完全置换反应) 时, 在处于吸附位的 In 原子、表面 Al 原子以及表面层处的电子局域态密度

位置(当 $x=0$ 时)的 Al 原子附近的电子局域态密度; 曲线 c 表示表面层附近的电子局域态密度。从图中可以看到, 不管 x 为何值, 在体禁带中间均存在有表面电子态。在不发生置换反应的情况下, 导带底附近存在有比较大的定域在表面 In 原子附近的表面态; 在发生完全置换反应的情况下, 体禁带中存在有两个峰值, 峰 1 主要由处于吸附位置的 In 原子所产生, 峰 2 主要由取代表面 In 原子的 Al 原子所产生。

三

Zhao 等^[1]及 Kahn 等^[4]都指出: Al/InP(110) 与 Al/GaAs (110) 相似, 即使在很低的覆盖度的情况下, ($\theta \approx 0.1-0.2$ ML), 吸附的 Al 原子常聚集在一起, 形成 Al 的集团, 这种 Al 集团的形成常与吸附的 Al 原子和表面层的 In 原子间发生置换反应相联系。加热退火可以使这种置换反应加剧, 最后使 Al 集团下面的表面成为 AlP。

加热退火使置换反应加剧的事实说明不发生置换反应的组态 ($x=0$) 及发生完全置换反应的组态 ($x=1$) 应分别处于能量的极小位置, 其间存在有一个能量的峰值(势垒), 我们的计算结果能定性地说明这一事实, $x=0$ 及 $x=1$ 的组态分别处于能量极小位置, 其间存在有一个势垒。但是加热退火使 $x=0$ 的组态逐渐向 $x=1$ 的组态转化, 说明 $x=1$ 组态的能量值应低于 $x=0$ 组态的能量值。这与我们的计算结果不相一致。这可能是由于在 Al 集团形成时, 在 Al 集团所在的局部区域里, 其覆盖度已大大超过 0.5ML, 因此我们的计算模型已不再适用, 这或许已成为金属 Al 与半导体 InP 间的界面问题。我

们打算把这一问题留作为今后进一步研究的对象,但是我们这里讨论的模型至少可以看成是 Al 集团形成过程中的某一环节。可以想象当 Al 原子逐个地吸附到 InP(110) 表面上时,它首先占据 P 原子的悬挂键位置,与 P 原子形成价键;当覆盖度逐渐增加时,在某局部区域里所有 P 原子的悬挂键都可以被 Al 原子所占据,这就在此局部区域里形成了我们这里所讨论的模型。我们的计算结果表明,在与此相应的覆盖度的情况下,Al 原子并不会与表面 In 原子发生置换反应,只有当覆盖度进一步增加时,Al 原子才有可能与表面 In 原子发生置换反应。但是要真正说明这个问题,必须计算讨论 Al 金属与半导体 InP 间的界面问题。

四

为了说明平板层数对计算结果的影响,我们作了三层、四层、五层以及六层的平板计算。表 1 示出了 $x = 1$ (即发生完全置换反应)时,表面层、次表面层、Al 原子以及被 Al 原子替代的 In 原子附近的电子占有数。从表中可以看到,当取五层平板时,其计算结果已趋于稳定,层数再增加时,其计算结果变化甚微。因此采用五层平板进行计算,其计算结果可以认为是可信的。

表 1 $x = 1$ 时表面层、次表面层、铝原子以及镓原子附近的电子数

计算时平板层数	三 层	四 层	五 层	六 层
表面层电子数	8.60	7.88	7.73	7.75
次表面层电子数	8.11	9.74	9.05	9.06
铝原子电子数	3.39	3.27	3.21	3.21
镓原子电子数	1.64	1.37	1.37	1.37

另外,我们也考察了类原子饱和参数对计算结果的影响。取用三组不同的饱和参数,采用五层平板对 $x = 1$ 时,表面层、次表面层、Al 原子以及被 Al 原子替代的 In 原子附近的电子占有数进行了计算,其结果如表 2 所示。从表中可以看到,饱和参数对计算结果并不十分灵敏,特别是对表面层及吸附原子的特性更不灵敏。为了节约计算机的用机时数,在确定类原子的饱和参数时,仍取饱和的三层平板去模拟体 InP 晶体。由此得到的饱和参数对计算结果所引进的误差可以认为是不重要的。这里所采用的三组不同饱和参数 A、B、C 的值分别由表 3 给出。其中 DC(1)、DC(2) 分别表示乘在类 P 原子及类 In 原子的对角紧束缚参数上的饱和参数;DC(3)、DC(4) 分别表示乘在类 P 原子及类 In 原子的非对角紧束缚参数上的饱和参数。

表 2 采用不同类原子饱和参数计算得到的 $x = 1$ 时,表面层、次表面层、Al 原子以及 In 原子附近的电子数

饱和参数	表面层电子数	次表面层电子数	Al 原子电子数	In 原子电子数
A	7.73	9.05	3.21	1.37
B	7.74	9.06	3.21	1.37
C	7.75	9.07	3.21	1.37

表 3 三组不同饱和参数 A 、 B 、 C 的值

饱和参数	DC(1)	DC(2)	DC(3)	DC(4)
A	1.0	1.0	2.2	2.5
B	0.5	0.5	1.5	1.5
C	0.5	0.5	3.0	3.0

五

我们的计算结果说明,在 $\theta = 0.5\text{ML}$ 情况下, Al/InP(110) 与 Al/GaAs(110) 间存在着一些差别:

1. Al/InP(110) 在此覆盖度情况下,吸附的 Al 原子与表面 In 原子不会发生置换反应,而 Al/GaAs(110) 则已发生置换反应。

2. 在此覆盖度情况下, Al/InP(110) 呈现出正的表面偶极矩,而 Al/GaAs(110) 呈现出负的表面偶极矩。

上述计算结果有待于实验进一步予以验证。

本文得到谢希德、张开明两位老师的指导和帮助,在此表示深切谢意。

参 考 文 献

- [1] Zhao Te-Xin *et al.*, *J. Vac. Sci. Tech.*, B1, 610 (1983).
- [2] P. Vogl *et al.*, *J. Phys. Chem. Solid*, 44, 365 (1983).
- [3] 张开明等, *物理学报*, 29, 1613(1980).
- [4] A. Kahn *et al.*, *J. Vac. Sci. Tech.*, B1, 613 (1983).

Adsorption of Al on the InP(110) Surface

Xu Zhizhong

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Abstract

The electronic state in the Al/InP(110) system has been calculated by saturated tight binding slab method. The results have been compared with those in the Al/GaAs(110) system.