文章编号:1000-5773(2013)03-0468-05

表面吸附氧原子的 GaAs 电子结构及光学性质的研究*

朱姗姗,殷春浩,徐振坤,吴彩萍,侯磊田

(中国矿业大学理学院,江苏徐州　221116)

摘要:在密度泛函理论的基础上,利用第一性原理计算了表面吸附氧原子的 GaAs 的电子结构及光学性质。结果表明,表面氧原子的吸附导致表面能带向深部移动,禁带中出现由 As 4*p* 轨道和 Ga 4*p* 轨道构成的杂质能级,以及由 As 4*s* 轨道和 Ga 4*s* 轨道分裂形成的表面态能级;氧原子的吸附还导致表面 *d* 态和 *sp* 态电子的重新分布;氧原子的存在改善了晶格周期的缺陷性,改变电子跃迁的过程,影响晶体的光学性质。

关键词:GaAs;表面吸附;第一性原理

中图分类号:O472　　**文献标识码**:A

1　引　言

GaAs 是微电子和光电子的基础材料,是化合物半导体中最重要、最广泛的半导体材料,也是目前研究得最成熟、生产量大的化合物半导体材料,由于它具有电子迁移率高、禁带宽度大且为直接带隙,容易制成半绝缘材料,其本征载流子浓度低、光电特性好,以及具有耐热、抗辐射性能好和对磁场敏感等优良特性,用它制成的器件频率响应好、速度快、工作温度高,能满足集成光电子的需要。它是目前最重要的光电子材料,也是继硅材料之后最重要的微电子材料,适合于制造高频、高速的器件和电路。理论研究表明,在固态晶体表面上,原子或分子的力场是不饱和的,固体表面的分子或原子具有剩余的力场,清洁的固体表面处于不稳定的高能状态,极易产生表面吸附。吸附影响固体表面的稳定结构和电学性质以及器件性能,因此,固体表面的吸附行为受到很大的关注。材料很多重要的物理、化学性质首先发生在表面和界面,表面结构表现出不同于体材料的光、电、磁和力学性质[1]。

针对 GaAs 清洁表面和有吸附 O 原子的情况下计算了它的电子能带结构以及光学性质。计算结果表明,GaAs 表面吸附 O 原子后,禁带宽度变窄,这对晶体的光学性质有重要影响,禁带中出现杂质能级和表面态能级;表面吸附 O 能够补偿周期性势场截断而引起自洽表面势,从而改变表面分态电子的分布;同时,O 原子的存在改善了清洁表面状态下晶格周期的缺陷性,使电子态的晶格产生畸变现象,即晶格弛豫增大,从而改变电子跃迁的过程,进而影响晶体的光学性质。

2　构建模型及理论计算

本研究是利用 Materials Studio 软件中的 CASTEP 模块来计算的,GaAs 的晶体结构为面心立方闪锌矿结构,其空间群为 $F43m$,原子结构类型为 $B3$,晶格常数是 0.565 4 nm。建立模型时,首先导入

* **收稿日期**:2011-03-22;**修回日期**:2011-05-10

基金项目:国家自然科学基金面上项目(CE041004);国家教育部留学回国人员实验室建设科研基金(2003.18)

作者简介:朱姗姗(1986—),女,硕士,主要从事磁性材料制备与性能研究. E-mail:fengyexingzhu@163.com

通讯作者:殷春浩(1959—),男,教授,主要从事磁性材料研究以及仪器设计. E-mail:chunhaoyin@sohu.com

GaAs 晶胞,采用平板(Slab)和超原胞模型来近似拟合半无限大晶体(表面),即取一定厚度的晶体原子层和真空层,在垂直于二维平面上周期重复排列而形成超原胞结构。本实验中选取 5 个原子层厚度的平板模型,真空层沿 z 轴方向的厚度为 1 nm。截断能 E_{cutoff}选取为 300 eV,为减少平面波基个数,体系中各原子核与内层电子对外层电子之间的库仑吸引势,采用超软赝势描述离子实与价电子之间的相互作用,电子间交换关联能泛函选取广义梯度近似(GGA)表征中的 PW91 形式。参与计算的价电子为 O $2s2p$、Ga $3d4s4p$、As $4s4p$,各项计算之前都采用 BFGS 方法对晶胞进行几何优化,以求得局域最稳定结构,收敛标准:原子最大位移 0.2 pm,单原子能量 20 μeV,原子间相互作用力 0.1 GeV/m,晶体内应力 0.1 GPa。切面后,先优化几何结构,此时优化要考虑弛豫,故要选择优化原子(Optimized Cell),完成优化以后,添加吸附物(此处即为 O 原子),然后再一次几何优化,此时不用考虑弛豫,直接优化即可,再进行计算。

3　结果和分析

3.1　能带以及态密度分析

图 1 是 GaAs 清洁表面和有吸附氧原子时费米能级附近的能带结构图,从总态密度图(见图 2)可以看出,表面吸附 O 原子以后,导致禁带宽度变窄,能带向深部移动,说明体系电子数增加[2],禁带宽度的减小将对晶体的光学性质产生重要的影响,引起光催化可见光效应[3-4],并且费米能级更靠近价带。另外,从图 1 中还可以明显看出,表面吸附 O 原子后,GaAs 面禁带中出现杂质能级,结合图 2 的分态密度图,可以看出禁带中的杂质能级的形成,一部分是由于表面 O 的存在,导致阴离子 As 的 $4s$ 轨道发生分裂形成的表面态,有证据表明,在 GaAs 上氧于表面形成局部键,氧是与表面 As 原子成键的,且 Russell 等人也证明了表面 As 原子的电子发生了转移,可见 O 原子的引进确实是与 As 原子成键,引起杂质能级的出现。本实验计算得到,表面 O 原子与 As 原子形成两种共价键,即两种电子分布,重叠布居值分别为 0.62 和 0.61,这与原子的位置有关,可见 As、O 原子之间有较强的电子分布,即能够形成稳定的共价键;另外,As 与 O 原子的作用,引起 Ga 的 $4s$ 轨道分裂形成表面能级。

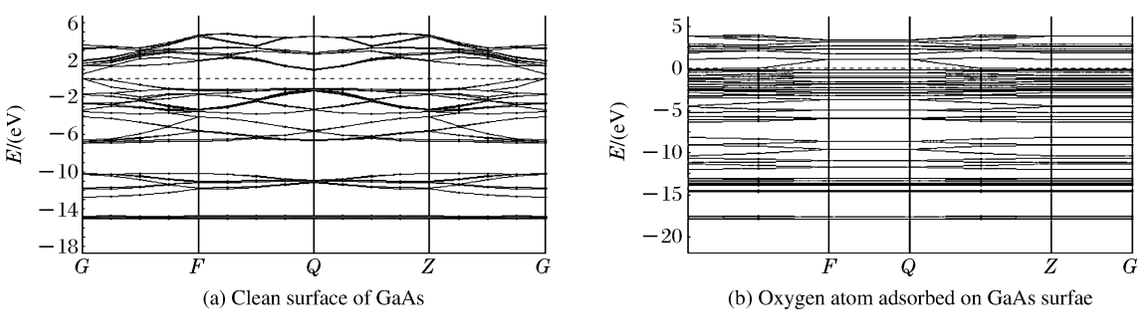


图 1　GaAs 表面的能带结构

Fig. 1　Energy band structure for GaAs surface

图 2 是 GaAs 表面原子的总电子态密度和各原子分态密度图,图中虚线是清洁表面的电子密度图,而实线则表示吸附氧原子后 GaAs 的电子态密度图。从图 2 中可以看出,清洁表面时,在价带深部出现峰值主要是 Ga 原子的 $3d$ 轨道构成的(但这些态在这里的意义不大,因为它们在吸附质成键时通常活性比较小),导带主要由 As 原子的 $4s$ 轨道构成。总态电子密度图显示存在吸附质时,费米能级向低能方向移动进入价带,共价成键作用更加明显,另外,从图 2 还可以看到,清洁表面时,价带顶部主要是由阴离子 As 贡献的,表明价带的表面态能级将体现阴离子的原子轨道,而且这些表面态能级会有电子占据。表面吸附氧原子以后,价带顶部主要贡献的 As $4p$ 及 Ga $4p$ 密度图出现明显的变化,可见 O 原子的存在导致 As $4p$ 及 Ga $4p$ 轨道电子跃迁产生杂质能级。

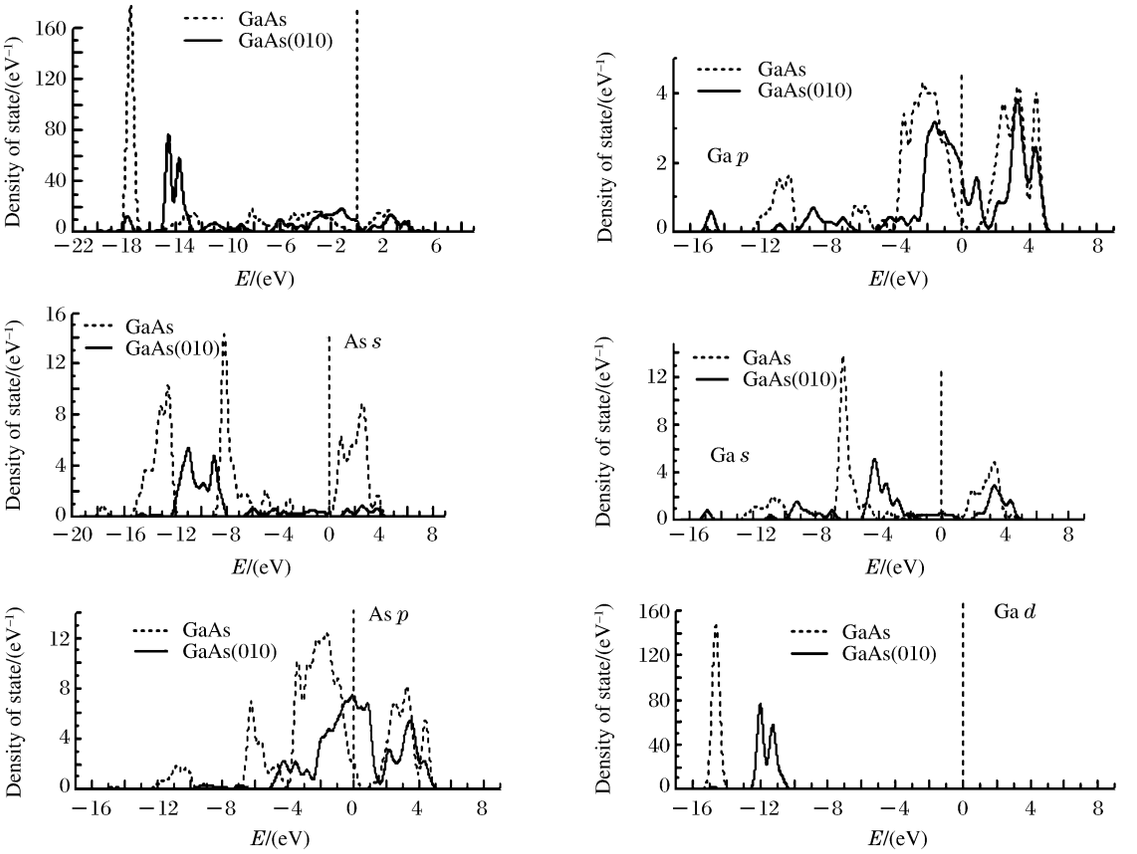


图 2 总态电子密度图以及各个分态电子密度图

Fig. 2 DOS, PDOS for GaAs surface

3.2 表面电荷分析

清洁表面以及表面吸附氧原子的 GaAs 表面的 sp 态和 d 态电子分布如表 1 所示。从表 1 可知，对于清洁表面，sp 电子数(64)与 d 电子数(80)相比，表面顶层 d 电子数没有变化，而 sp 电子数增加到 64.02。这是由于表面之外没有原子，引起电子分布适当调整，顶层电子数略微增加，在表面形成偶极层和相应的自洽表面势，使 sp 电子数增多。当 GaAs 表面吸附氧原子时，与清洁表面相比，sp 电子分布相反减小了 3.6，表层 d 电子数减小 0.04，表明表面氧原子的存在能够补偿因周期性势场截断而引起的自洽表面势，从而改变了表面 d 态和 sp 态的电子分布[5-9]。估计原因是，由于表面势的改变，在表面吸附 O 原子以后，导致部分电子向体内移动。

表 1 GaAs 表面的 sp 态和 d 态电子分布

Table 1 Electron distribution of sp and d states on GaAs surface

GaAs	State distribution on bulk			State distribution on surface		
	sp	d	Total	sp	d	Total
Perfect	64	80	144	64.02	80.00	144.02
O adsorbed	64	80	144	60.40	79.96	140.36

3.3 光学性质

在线性响应范围内，固体宏观光学响应函数通常可以由光的复介函数 $\varepsilon(\omega)=\varepsilon_1(\omega)+\varepsilon_2(\omega)$ 描述，其中 $\varepsilon_1=n^2-k^2$，$\varepsilon_2=2nk$。而介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以利用计算占据态和非占据态波函数的矩阵元素得到，介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 则可以用 Kramers-Kroning 色散关系求出。这样吸收系数和反射率以及能量损失谱就可以

利用 $\varepsilon_2(\omega)$和 $\varepsilon_1(\omega)$推导得出。图 3 是清洁表面和有吸附质存在的 GaAs 的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$。

在清洁表面 GaAs 中,主要有 3 个峰,分别在 2.3、5.1 和 7.2 eV 处。表面有吸附 O 原子以后,介电函数虚部的曲线有比较大的变化,峰值只有 2 个,这是由于 O 原子的加入,改善了清洁表面状态下晶格周期的缺陷性,使电子态的晶格产生畸变现象,即晶格弛豫增大,从而改变电子跃迁的过程,导致光谱质心的移动,即峰值的移动,以及红移的产生。图 4 是 GaAs 的反射、吸收、消光以及能量损失光谱图,其中也能体现出峰值的移动。

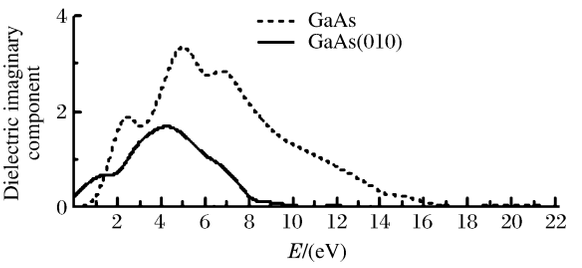


图 3　介电函数虚部

Fig. 3　Imaginary component of dielectric function

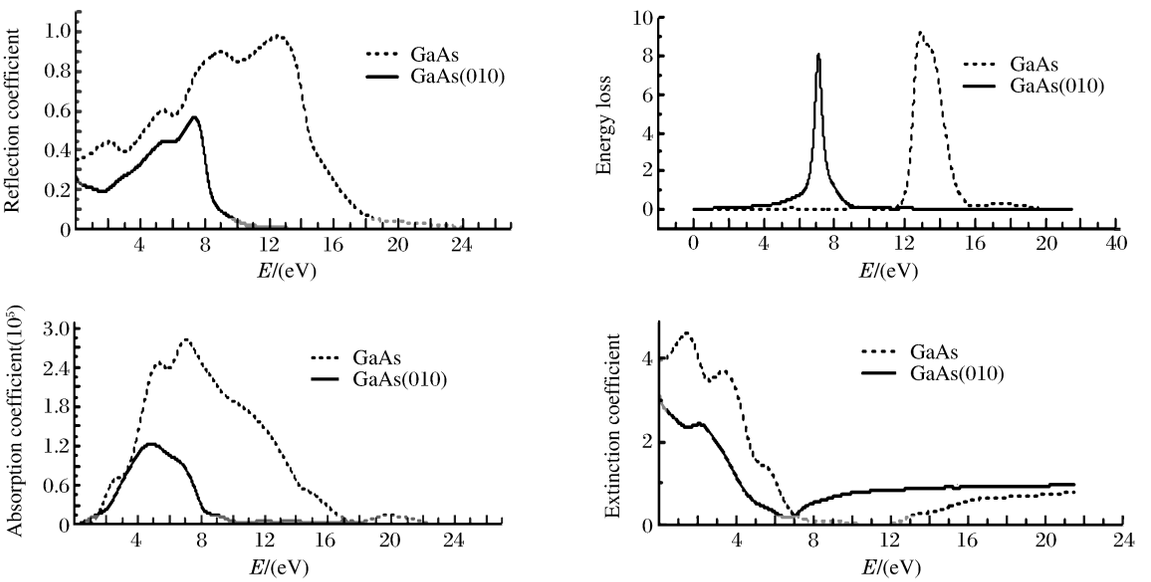


图 4　GaAs 的光学能谱图

Fig. 4　Optical spectrogram of GaAs

从反射谱图和吸收光谱图中可以看出,表面吸附 O 原子以后,吸收峰向低能方向移动(发生红移),吸收边缘也发生红移,且峰值个数减少,吸收跨度明显减小,这是因为电子跃迁要考虑弛豫效应,而不是简单的两个能级差,这与费米能级进入价带也有一定的关联。能量损失是描述电子在通过均匀的电介质时能量的损失情况,它的峰则描绘了等离子的共振频率。从图 4 可以看出,表面吸附后,能量损失峰向长波方向移动;而在能量损失峰处,分别对应着反射系数谱、吸收谱和透射谱均急剧下降。另外,能量损失峰值减小非常明显,这从几个谱图上也可以看出,能量损失峰值减小分别对应着反射系数减小,吸收增大,而透射也增大,说明他们之间存在内在的联系,这些都与电子态密度分布有关,峰值大小变化是由电子跃迁的几率来决定的。

4　结　论

(1) GaAs 表面吸附氧原子导致能带向深度移动,能带变窄。禁带出现表面能级,这是由于 As 的 $4s$ 轨道和 Ga 的 $4s$ 轨道分裂形成表面态能级,和 As 的 $4p$ 电子跃迁形成杂质能级。

(2) GaAs 表面吸附氧原子能够补偿周期性势场截断而引起自洽表面势,从而改变表面 d 态和 sp 态电子的分布。

(3) 表面氧原子的吸附,改善了清洁表面状态下晶格周期的缺陷性,使电子态的晶格产生畸变现象,即晶格弛豫增大,从而改变电子跃迁的过程,引起光学性质的变化。

References:

[1] Chen J H, Zeng X Q. First principle study of effect of Fe impurity on electronic structure and activation of sphalerite surface [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1517-1523. (in Chinese)
陈建华, 曾小钦. 铁杂质对闪锌矿表面电子结构及活化影响的第一性原理研究 [J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1517-1523.

[2] Guan L, Li Q. First-principles study of the optical properties of ZnO doped with Al, Ni [J]. Acta Phys Sin, 2009, 58(8): 5624-5631. (in Chinese)
关 丽, 李 强. Al 和 Ni 共掺 ZnO 光学性质的第一性原理研究 [J]. 物理学报, 2009, 58(8): 5624-5631.

[3] Hou Y Q, Zhang Y. Study on first principle of optical property of oxygen vacancy-doped anatase TiO_2 [J]. Acta Optica Sinica, 2008, 28(7): 1347-1352. (in Chinese)
侯清玉, 张 跃. 含氧空位锐钛矿 TiO_2 光学性质的第一性原理研究 [J]. 光学学报, 2008, 28(7): 1347-1352.

[4] von Oertzen G U, Jones R T, Gerson A R. Electronic and optical properties of Fe, Zn and Pb sulfides [J]. Phys Chem Minerals, 2005, 32(4): 255-268.

[5] Martin R, Udo B. First-principle calculations of the thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite [J]. Chem Geol, 2006, 225(3/4): 278-290.

[6] Marc B, Maria A, John B, et al. Arsenic incorporation into FeS_2 pyrite and its influence on dissolution: A DFT study [J]. Geochim Cosmochim Ac, 2007, 71(3): 624-630.

[7] He K H, Yu F, Ji G F. Study of optical properties and electronic structure of V in ZnS by first principles [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(1): 56-59. (in Chinese)
何开华, 余 飞, 姬广富. 第一性原理研究 ZnS 掺 V 的光学性质和电子结构 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(1): 56-59.

[8] Xiao Q, Qiu G Z. Computational simulation to mechanical activation of pyrite (Ⅰ)—Relation of structural strain to chemistry reaction activity [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(5): 900-904. (in Chinese)
肖 奇, 邱冠周. 黄铁矿机械化学的计算模拟(Ⅰ)——晶格畸变与化学反应活性的关系 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 900-904.

[9] Li S Z, Liu J C. First-principles calculation of ZnS doped with Mn or Fe [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(6): 449-454. (in Chinese)
李胜旨, 刘锦超. Mn、Fe 掺杂 ZnS 的第一性原理计算 [J]. 高压物理学报, 2010, 24(6): 449-454.

[10] Hao J H, Wu Z Q. First principles calculation of SiO_2 at high pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2010, 24(4): 260-266. (in Chinese)
郝军华, 吴志强. 高压下 SiO_2 的第一性原理计算 [J]. 高压物理学报, 2010, 24(4): 260-266.

Research on Electronic Structure and Optical Properties of Oxygen Atom Adsorbed on GaAs Surface

ZHU Shan-Shan, YIN Chun-Hao, XU Zhen-Kun, WU Cai-Ping, HOU Lei-Tian

(*College of Science, China University of Minging and Technology, Xuzhou* 221116, *China*)

Abstract: Electronic structures and optical properties of oxygen atom adsorbed on GaAs surface have been calculated by using the first-principle based on density functional theory. The results show that the presence of O shifts the energy band to the deep part, with impurity level composed of As 4*p* and Ga 4*p* and Tamm surface caused by the splitting of As 4*s* and Ga 4*s* appearing in the forbidden band. Adsorption of O changes the distribution of d state and sp state electrons. The existence of O improves the defects in lattice-periodicity and changes the transition of electrons, resulting in the change in optical properties.

Key words: GaAs; adsorption on surface; the first-principle