

文章编号: 2096-1618(2025)01-0107-04

# 铟化镉半导体掺杂硫元素的能带结构、态密度以及光学性质研究

韩玉娇, 沈艳红, 虞游, 邓江, 盛佳南

(成都信息工程大学光电工程学院, 四川 成都 610225)

**摘要:**使用基于第一性原理的 Materials Studio 软件分别计算  $\text{InSb}$ 、 $\text{InSb}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ 、 $\text{InSb}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  的能带结构、态密度和光学性质,并对其进行分析比较。计算结果显示: S 原子的掺入使  $\text{InSb}$  导带顶附近产生杂质能级,导带上移,禁带宽度增加,电子从价带跃迁进入导带的几率降低;随着掺杂 S 浓度的增加,静态介电常数减小,吸收强度降低,能量损失峰值降低。

**关键词:**铟化镉;第一性原理;掺杂;电子性质;光学性质

中图分类号:O472<sup>+</sup>.3

文献标志码:A

doi:10.16836/j.cnki.jcuit.2025.01.016

## 0 引言

铟化镉是由镉元素和铟元素构成的重要的 III-V 族化合物半导体材料,是立方晶系闪锌矿结构,其物理化学性质稳定、工艺兼容性优良,是半导体材料领域研究的热点<sup>[1]</sup>。铟化镉的禁带宽度较窄,温度为 300 K 时为 0.178 eV<sup>[2]</sup>;电子的有效质量很小,为 0.014 惯性质量<sup>[3]</sup>;且电子的迁移率很高,300 K 时高达 78000 cm<sup>2</sup>/V·s<sup>[4]</sup>。尤其是,铟化镉在光谱 3~5 μm 属于本征吸收,具有接近百分之百的量子效率<sup>[5]</sup>,广泛应用于红外探测器<sup>[1]</sup>、光电探测器、高速电子器件<sup>[6,7]</sup>、磁敏器件<sup>[8]</sup>等领域中。例如,对应于大气透射窗口 3~5 μm 波段的成像器件和  $\text{InSb}$  焦平面阵列器件。另外在电荷注入器件方面, $\text{InSb}$  器件的位数已达 128×128 阵列。3~5 μm 波段  $\text{InSb}$  光伏探测器作为敏感元件组成的混成焦平面阵列也得到很大发展,并已作成元数较多的二维阵列。随着铟化镉焦平面阵列器件的规格向大规模方向发展,像元数逐渐增多,像元尺寸不断减小,整体性能不断提高<sup>[9-10]</sup>。但是目前对  $\text{InSb}$  的晶体结构、能带结构、电学性质,以及器件的性能和工作原理等方面的理解和研究积累还远远不够<sup>[11]</sup>。因此,本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究不同浓度 S 掺杂  $\text{InSb}$  的电子性质和光学性质具有重要的实际意义。

## 1 计算模型与方法

本文计算基于 Material Studio 软件中 CASTEP 模

块,采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似 (GGA) 赝势来描述交换相关能,用自洽场 (SCF) 求解 Kohn-Sham,并对截断能和布里渊区 k 点对总能量的收敛性影响进行测试,然后对  $\text{InSb}$  半导体及掺杂 S 元素后  $\text{InSb}$  的相关性能进行计算和分析,以便了解掺杂 S 元素后对  $\text{InSb}$  材料相性能带来的影响。

铟化镉是重要的 III-V 族化合物半导体材料,晶格结构为闪锌矿结构。在构建模型时,空间群应选择  $F-43m(216)$ ,晶体参数设置为  $a=b=c=6.478\text{Å}$ <sup>[12]</sup>。在建立三维模型时,In 原子的位置应设置为 (0,0,0),Sb 原子位置设置为 (0.25,0.25,0.25),然后将 k 点设置为 6×6×6,计算出不同截断能情况下体系的总能,选出总能量收敛时的截断能  $E\text{-cut}$  的值。完成 k 点和  $E\text{-cut}$  收敛测试后,计算 3 种比例下 S 元素掺杂  $\text{InSb}$  的能带、态密度、光学性质,并给出相关分析说明,其中  $\text{InSb}$  中掺杂 S 元素的比例为 0、0.25、0.5。在计算时都采用 4×1×1 的超晶胞结构,3 种模型的结构图如图 1 所示。在此结构中有 4 个点位可以进行掺杂,通过计算每个点位的能量,得出能量最低的位置,即为可以掺杂的点位。

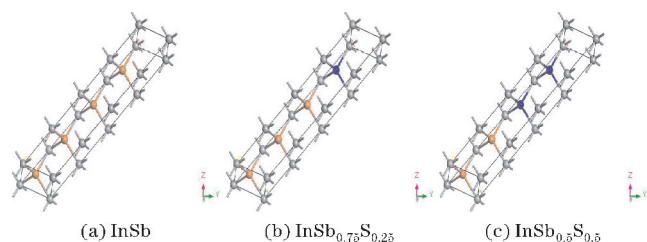


图1 3种模型的结构模型图

(灰色为 In 原子,橙色为 Sb 原子,蓝色为 S 原子。)

收稿日期:2023-10-09

基金项目:四川省自然科学基金资助项目(2022NSFSC1796、2023Z HCG0047)

2 计算结果与讨论

2.1 结构优化

建立 InSb 三维模型(固体物理学原胞)后,根据晶胞总能量最小化原理以得到最稳定的晶体结构,需要分别对不同浓度硫元素掺杂的 InSb 晶胞进行结构优化。结构优化时设置截断能为360 eV,k 点设置为6×6×6。优化前后的晶格常数如表 1 所示,可知优化后的晶格常数随掺杂比例的增加而减小,这是由于 S 原子半径(104 pm)小于 Sb 原子半径(141 pm),而在一般情况下原子半径越大,晶格常数也越大,因此晶格常数会随着掺杂 S 元素比例的增加而减小。

表 1 结构优化前后 InSb 及 S 掺杂 InSb 的晶格常数			
	InSb	InSb <sub>0.75</sub> S <sub>0.25</sub>	InSb <sub>0.5</sub> S <sub>0.5</sub>
优化前晶格常数/Å	6.478	6.478	6.478
优化后晶格常数/Å	6.551	6.432	6.303
其他理论计算值/Å	6.477 <sup>[12]</sup> ,6.47 <sup>[13]</sup>		
实验值	6.478 <sup>[12]</sup>		

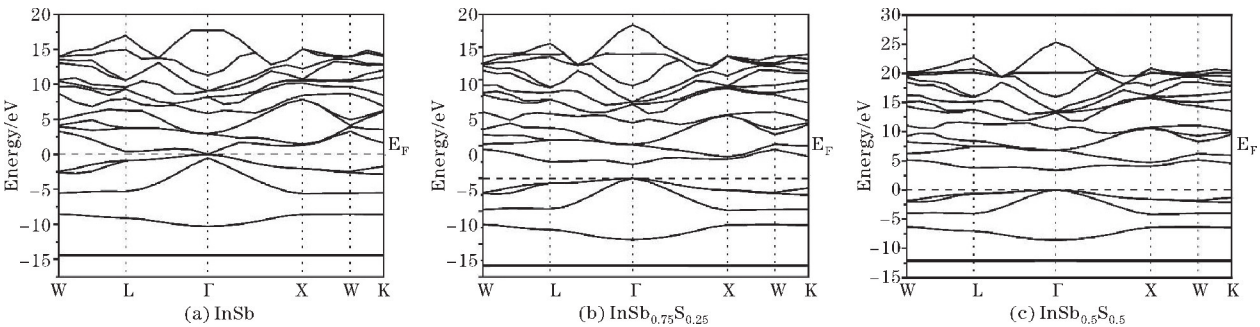


图2 3种结构的能带结构图

图 3 为 InSb、InSb<sub>0.75</sub>S<sub>0.25</sub>、InSb<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> 的分波态密度,图 4 为总态密度图。由图 4 可知,不管掺杂与否,在价带深处都有一个态密度的尖峰,且都是由 In-d 轨道贡献而成,可以得出此处电子局域性质较强。对于掺杂前的 InSb,在-10 eV附近峰值的态密度是由 In-s、Sb-s 杂化而成的,其中起主要作用的是 Sb-s 轨道。在-5 eV附近峰值的态密度由 In-s、Sb-p 杂化形成,占主导地位的是 In-s 轨道。位于价带顶处的峰值由 In-p、Sb-p 轨道形成,In-p 起主要作用。导带中的态密度由

2.2 能带结构和态密度分析

图 2 为计算出的 3 种结构的能带结构图。图 2(a)为 InSb 能带结构,可以看出价带顶和导带底在同一直线上,也就是  $\Gamma$  点,锑化铟是直接窄带隙半导体。从图 2 中发现 InSb 的禁带宽度为0.167 eV,其计算结果与锑化铟的带隙值0.178 eV(室温下)<sup>[2]</sup>和0.232 eV(温度77 K)<sup>[14]</sup>相比被低估了,导致带隙被低估的原因是密度函数理论计算方法低估了带隙的大小,但并不影响带隙和电子结构性质变化趋势的讨论<sup>[15]</sup>。图 2(b)为 InSb<sub>0.75</sub>S<sub>0.25</sub>的能带结构,其带隙为2.146 eV,图 2(c)为 InSb<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>的能带结构,其带隙为 3.375 eV。通过对比发现,掺杂硫元素后在能量为18.5 eV附近产生新的能级,且价带明显变窄,导带上移。随着掺杂比例的增加,导带上移的程度加深,禁带宽度也逐渐增加,这可能是由于硫离子掺入锑化铟后造成体系电子浓度的变化,此变化使电子从价带跃迁至导带变得困难,锑化铟的导电性能变差。

In-s、In-p、Sb-s、Sb-p 轨道杂化而成。对于掺杂后的 InSb,参与形成电子态密度的轨道并没有太大变化,只是参与电子态密度形成的原子从 Sb 变为了 Sb<sub>0.75</sub>S<sub>0.25</sub>、Sb<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>。通过对比掺杂前后的态密度还可以看出,电子态密度在价带的范围变窄,且随着掺杂硫浓度的增加逐渐变窄,禁带宽度也会随着掺杂浓度的增加逐渐增加,使电子从价带跃迁至导带的几率降低。整体态密度朝着高能方向移动,这与能带结构计算后得出的结论一致。

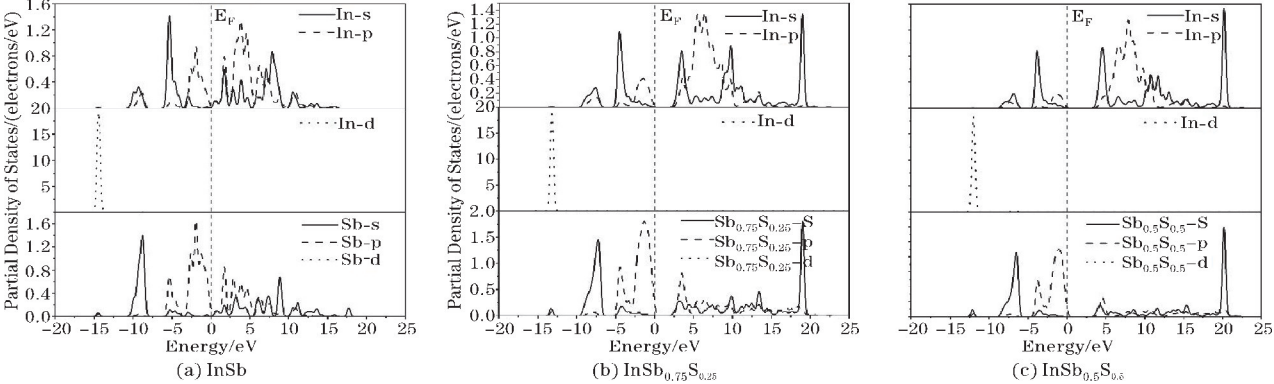


图3 3种结构的分波态密度图

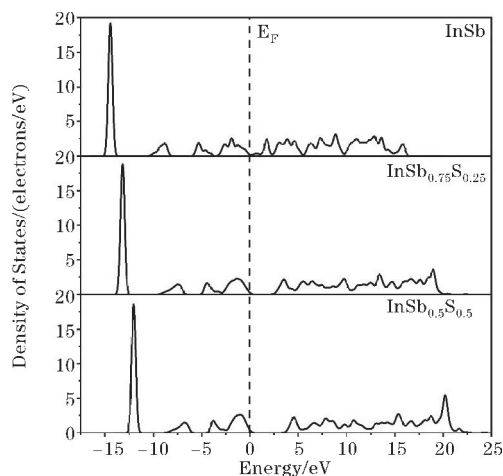
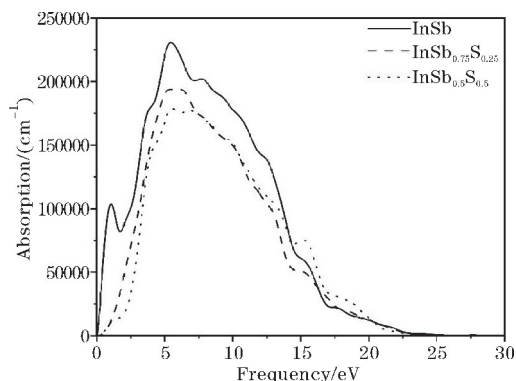


图4 总态密度图

### 2.3 光学性质分析

图5为InSb掺杂前后的吸收光谱,其中纵坐标代表光子的吸收系数,横坐标表示光子的频率。可见光波长的范围为390~770 nm,根据公式 $E = \frac{hc}{\lambda}$ 可以得到可见光波长的能量范围为1.61~3.18 eV。其中, $h$ 为普朗克常数,其值等于 $6.6260693 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \approx 4.13566734 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ 。 $E$ 为能量(单位:eV)。 $c$ 是真空中的光速,大约为 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 。 $\lambda$ 是波长(单位:m)。在此范围内,InSb对应的吸收光谱为 $82794.3 \sim 143349.8 \text{ cm}^{-1}$ , $\text{InSb}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ 的可见光吸收光谱为 $30062.9 \sim 105049.5 \text{ cm}^{-1}$ , $\text{InSb}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ 的吸收光谱为 $14132.9 \sim 84227.5 \text{ cm}^{-1}$ 。由

此可见,随着掺杂浓度的升高,对可见光的吸收程度在降低。

图5 InSb、InSb<sub>0.75</sub>S<sub>0.25</sub>、InSb<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub>的吸收光谱

InSb的吸收峰值为 $230494.3 \text{ cm}^{-1}$ ,能量在5.46 eV; $\text{InSb}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ 的吸收峰值为 $193780.4 \text{ cm}^{-1}$ ,能量为6.11 eV; $\text{InSb}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ 在能量为5.54 eV时具有吸收光谱最大值 $178819.6 \text{ cm}^{-1}$ 。由此可见随着铟化钢中掺杂硫原子浓度的增加,吸收光谱的峰值逐渐降低,对相同能量的光吸收程度逐渐下降,吸收强度减弱,透过率增强。

图6为不同浓度S元素掺杂InSb的介电函数图像。介电函数可以表示为 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ,其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别代表在频率 $\omega$ 下的实部和虚部。实部表示在该频率下的折射率,虚部则表示电子跃迁引起的损耗。

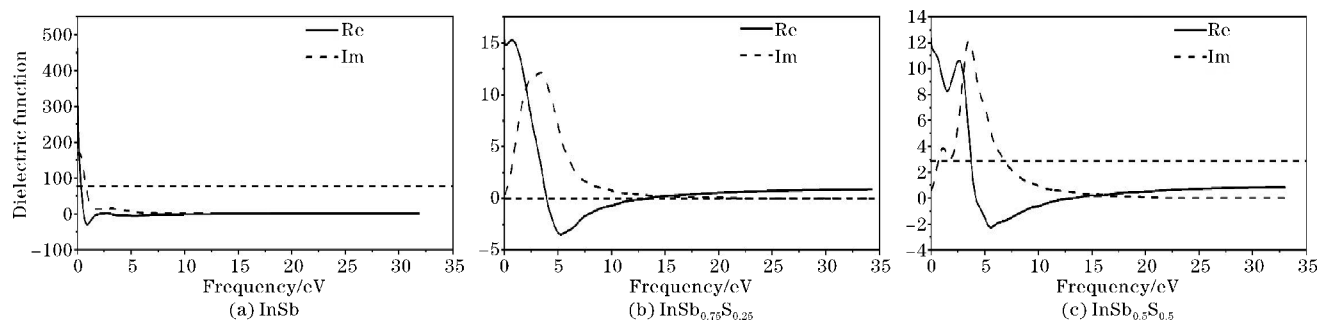


图6 3种结构的介电函数

Re是介电函数的实部,代表真正的介电常数,与外界的频率有关。晶体的介电常数与晶体的结构密切相关。由于晶体结构的多样性,不同的晶体结构会导致不同的极化方式,从而导致介电常数的差异。当频率为零时,对应的介电常数被称为静态介电常数。InSb的静介常数为153.5, $\text{InSb}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ 的为15.3, $\text{InSb}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ 的为12.3。由此,静介常数会随着掺杂硫浓度的增加而降低。

Im是介电函数的虚部,表示电子跃迁引起的损耗。由图6可以看出,InSb在能量为0.2 eV时出现虚部的最大值169.9。而 $\text{InSb}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ 在能量为3.4 eV有一个峰值12.13。 $\text{InSb}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ 的虚部的最大值为12.16,

能量为3.54 eV。可以看出,在InSb中掺入硫离子后使电子跃迁引起的损耗降低。

图7为不同浓度S元素掺杂下InSb的能量损失谱。能量损失谱是指利用入射电子引起材料表面原子芯级电子电离、价带电子激发、价带电子集体震荡以及电子震荡激发等,发生非弹性散射而损失的能量来获取表面原子的物理和化学信息的一种能量分析方法<sup>[16]</sup>。能量损失谱中的谱线峰值表示在某个能量范围内电子的能量损失概率最大的位置。可以看出,InSb在14.42 eV具有最大的能量损失, $\text{InSb}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ 在13.70 eV具有能量损失峰值, $\text{InSb}_{0.5}\text{S}_{0.5}$ 能量损失峰出现在14 eV。在掺入硫原子后,可以看出InSb的能量损失峰明显减小。



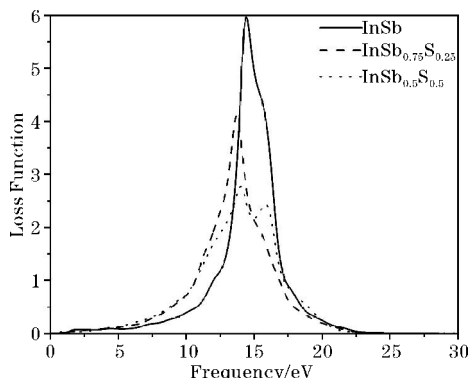


图7 3种结构的能量损失谱

### 3 结束语

本文基于密度泛函理论的第一性原理,使用 Materials Studio 软件,计算锑化铟掺杂 3 种不同浓度硫元素半导体的能带结构、态密度和光学性质,其中锑化铟掺杂不同浓度硫元素的比例为:0%、25%、50%。通过对电子结构的计算结果表明:未掺入硫元素时 InSb 的禁带宽度为 0.167 eV,是由于密度函数理论计算方法低估了带隙的大小,但不影响对电子结构的变化趋势;掺入硫元素后,价带明显变窄,导带上移,且在导带深处形成新能级,禁带宽度随着掺杂浓度的增加而增加。对光学性质的计算结果发现,在掺入硫原子后,介电函数和能量损失峰值的峰值降低。对于吸收光谱,硫元素浓度的增加使对相同能量的光吸收程度逐渐下降,吸收强度减弱,透过率增加。

### 参考文献:

- [1] 柏伟,赵超,刘铭. 锑化铟晶体材料的发展及应用[J]. 人工晶体学报,2020,49(12):2230-2243.
- [2] 张兴旺,吴金良,尹志岗. InSb 光学带隙的掺杂调控研究[J]. 空间科学学报,2016,36(4):420-423.
- [3] Smith R A. Semiconductors[M]. 2nd ed. London: Cambridge University Press,1978.
- [4] Dixit V K,Bhat H L. Growth and characterization of antimony-based narrow-bandgap III-V semiconductor crystals for infrared detector applications, in Handbook of Crystal Growth[M]. Berlin:Spring,2010.
- [5] 柏伟,庞新义. 4 英寸高质量 InSb 晶体生长研究[J]. 红外,2018,39(9):8-13.
- [6] Ashley T, Emeny M T, Hayes D G, et al. High Performance InSb QWETs For Low Power Dissipation Millimetre Wave Applications [C]. Proceeding of the 5th European Microwave Integrated Circuits Conference. 2010:158-161.
- [7] Ashley T, Emeny M T, Hayes D G, et al. High Performance InSb Based Quantum Well Field Effect Transistors for Low-Power Dissipation Applications [C]. 2003 IEEE International Electron Devices Meeting. 2009:4.
- [8] 秦玉伟. 基于锑化铟磁敏电阻的接近开关动态特性研究[J]. 河南科学,2011,29(7):850-852.
- [9] 彭焕亮. 红外焦平面热成像技术的发展[J]. 激光与红外,2006,36(2):776-780.
- [10] 马京立. 光伏型 InSb 红外焦平面探测器的性能研究[D]. 西安:西安电子科技大学,2015.
- [11] 李立明. InSb 和 GaSb 纳米线电子结构特性的第一性原理计算[D]. 长沙:湖南大学,2015.
- [12] Wang M M, Gao T, Yu Y, et al. Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of InSb [J]. The European physical journal. Applied physics,2012,57(1):10104.
- [13] Chelikowsky J R, Cohen M L. Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors[J]. Physical Review. B,1976,14(2):556.
- [14] 计雨辰,王小龙. InSb 材料的表征,激光与红外[J]. 2016,46(5):522-526.
- [15] 张会媛,邢怀中,张蕾. Ga/N 共掺杂对 InSb 电子结构的影响[J]. 红外与毫米波学报,2012,31(3):231-234.
- [16] 于海平. N 掺杂 ZnO 纳米线的制备及光学特性的 Materials Studio 理论计算[D]. 大连:辽宁师范大学,2012.

## Study on the Band Structure, Density of States and Optical Properties of Sulfur Doped Indium Antimonide Semiconductors

HAN Yujiao, SHEN Yanhong, YU You, DENG Jiang, SHENG Jianan

(College of Optoelectronic Engineering, Chengdu University of Information Technology, Chengdu 610225, China)

**Abstract:** The band structure, density of states, and optical properties of InSb, InSb<sub>0.75</sub>S<sub>0.25</sub> and InSb<sub>0.5</sub>S<sub>0.5</sub> were calculated and compared by using Materials Studio software based on first principles. The calculation results displayed that the doping of S element caused the impurity levels to be generated near the top of the conduction band in InSb, the conduction band moved up, the band gap increased, and the probability of electron transition from the valence band to conduction band decreased. As the concentration of doped S in InSb was increased, the static dielectric constant, the range of absorption spectrum, the absorption intensity, and the peak value of energy loss will be declined.

**Keywords:** indium antimonide; first principles; doping; electronic properties; optical properties