

Xe 原子吸附对 GaAs(110) 表面重构的影响^{*}

戴佳钰 张栋文 袁建民[†]

(国防科学技术大学物理系, 长沙 410073)

(2005 年 12 月 6 日收到, 2005 年 12 月 30 日收到修改稿)

基于第一性原理的自洽场密度泛函理论(DFT)和广义梯度近似(GGA), 利用缀加平面波加局域轨道(APW+lo)近似方法, 建立了五层层晶超原胞模型, 模拟了 GaAs(110) 表面结构和单个 Xe 原子在其表面的吸附. 利用牛顿动力学方法, 对 GaAs(110) 表面原子构形的弛豫和 Xe 原子在 GaAs(110) 表面的吸附进行了计算. 从三种不同的初始构形出发, 即 Xe 原子分别在 Ga 原子的顶位, As 原子的顶位以及桥位, 都发现 Xe 原子位于桥位时体系能量最低. 由此, 认为 Xe 原子在 GaAs(110) 表面的吸附位置在桥位, 并且发现吸附 Xe 原子后 GaAs(110) 表面有趋向于理想表面的趋势, 表面重构现象趋于消失, 表面原子间键长有一定的恢复, 这与理论预言相符合.

关键词: 密度泛函理论, 表面结构, APW, 表面原子吸附

PACC: 7320, 7340

1. 引 言

对于表面问题, 人们利用能量取最小值原理来确定表面原子的结构. 而局域密度近似框架下的各种能带计算方法也已经成功应用于表面电子态的计算, 且已能够达到表面原子结构的确定和表面电子态的计算同时自洽^[1-9]. 人们利用这一原理已经成功计算出许多很好的结果, 在这方面, 对 III-V 族和 IV 族半导体表面的研究最深入最成功^[1,9]. 其中, GaAs 的成功研究对微电子技术的发展做出了重要的贡献. GaAs 具有直接能隙、高的电子和空穴迁移率, 以及高饱和漂移速率等优越性, GaAs 器件与电路具有高速度、低功耗、小噪声、耐高温、抗辐射等优点, 在光纤通信、卫星、超高速计算机、高速测试仪器、移动通讯和航空航天等领域中有着重要的应用, 是一种非常重要的高速和发光半导体器件材料. GaAs(110) 面是 GaAs 晶体的解理面, 对该面的研究已经有许多理论成果, 并且得到了实验的有力证明.

本文所要介绍的是基于第一性原理的对 GaAs(110) 表面和 Xe 原子在其实际表面上的物理吸附的理论研究结果. 我们利用建立在第一性原理之上的

密度泛函理论计算方法, 构造超原胞模型, 首先对 GaAs(110) 表面进行了研究, 与实验结果进行比较, 肯定了我们的计算模型的正确性. 之后, 再研究了 Xe 原子在该表面上的吸附这一典型的物理吸附过程.

2. 计算模型

GaAs 晶体是一个典型的具有闪锌矿结构的晶体, 其天然解理面是(110)面, 在这个面上有相等数目的镓原子和砷原子. 但实际的 GaAs(110)面是要发生变化的. LEED 实验表明, GaAs(110)面是(1×1)结构, 但发生了弛豫效应: 在最外层的原子中, As 原子向体外移动, Ga 原子则向体内移动, 两个子层的间距达到 69pm(10^{-12} m), 新的 Ga-As 连接键与原来的(110)面约成 27°的角. 第二层的子层间距也有 19pm, 且越往晶体内部深入这种弛豫的影响越弱^[9]. 弛豫表面的侧视图如图 1 所示, 左侧为超原胞所在坐标系, 图中 d_0 表示 GaAs 各(110)面间的层间距. 容易推算出层间距 $d_0 = \frac{1}{4}\sqrt{2}a_0$ (a_0 表示理想 GaAs 晶体的晶格常数).

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10474138)和国家杰出青年科学基金(批准号:10025416)资助的课题.

[†] E-mail: jmyuan@nudt.edu.cn

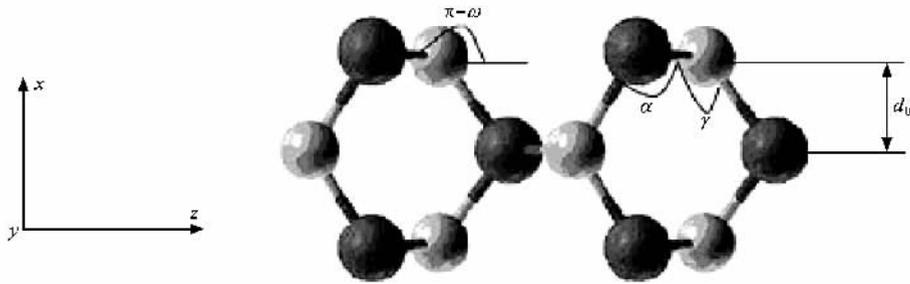


图1 GaAs(110)表面侧视图

Alves 等人曾经建立过 8 个原子层的层晶模型来计算 GaAs(110)面的结构^[10],得到一系列较好的结果.本文利用层晶模型,建立超原胞结构.考虑到表面结构的影响,原则上应该是超原胞模型的生长表面层数越多,该超原胞与实际表面越相似.经检验,综合考虑对称性和计算速度等原因,建立一个 5 层 GaAs(110)表面和厚度为 $5d_0$ 的真空层组成的超

原胞模型.这样的模型具有镜面对称性,每相邻的两层为一个周期.在超原胞结构的两侧真空层的适当位置放置 Xe 原子,就得到有 Xe 原子吸附的超原胞模型.其侧视图如图 2 所示,其中两侧的单个原子为 Xe 原子.此处是将 Xe 原子置于 Ga 原子顶位时的情况.左侧为超原胞所在坐标系.

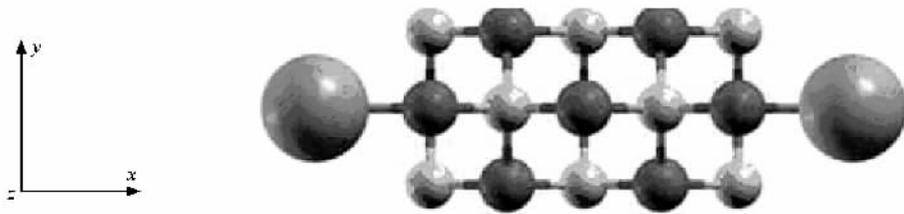


图2 Xe原子在GaAs(110)表面的吸附侧视图

在这个超原胞中,不等价的原子只有 7 个.这个超原胞具有较高的对称性,其所属的空间群为 $Pmm2$.

建立好超原胞模型之后,必须选取合理的波函数展开.此处利用 APW + l_0 方法,交换关联势采用广义梯度近似(GGA)方法,运用 WIEN2k 软件包进行计算^[4,11,12].综合考虑计算速度和计算精度的要求,选取如下参数:原子球半径均为 $2.00a.u.$, k 格点取 100 个(即在不可约布里渊区选择 35 个采样点), $R_{mt}K_{max}$ 取 5.0,基函数包括 1021 个平面波.每次迭代中如果两个循环的能量差小于 $0.1mRy$,则认为该迭代收敛,直到超原胞中每个原子受力均小于 $1.0mRy/a.u.$,迭代结束.

3. 结果与讨论

对于表面重构问题,邓丙成等人用 LEED 对 $6H-Si(0001)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ 表面的重构^[13],李波等人用

理论方法计算了乙烯在 $Ni(110)$ 表面吸附的几何结构^[14],He 在密度泛函近似下计算了 Si 在 $Cu(100)$ 和 $Cu(111)$ 表面的吸附^[15],Wei 等人用自洽束缚轨道理论研究了 Au 原子在 $Si(001)$ 表面的吸附^[16],本文经过第一性原理计算,得到了 GaAs(110) 表面的重构以及 Xe 原子吸附后的 GaAs(110) 表面的重构.

3.1. GaAs(110) 表面的研究

GaAs(110) 表面结构在力的作用下自由移动,使超原胞自动调整结构至每个原子受力为零(约为零)的结构,得到计算的表面实际结构.在计算中,固定超原胞 5 层理想(110)面的中间一层,模拟体结构;而使中间层两面的各两层不受限制,模拟表面结构.

经计算,表面在弛豫前的体系总能量比弛豫后体系的总能量高大约 $1.4eV$,而原子的受力也在规定范围内.这是因为弛豫前体系受到表面效应的影响,体系相当于处于一个力场中,能量较高,表面发生弛豫,能量降低.计算所得结果和实验结果的参数的对比见表 1、表 2,长度单位均为 \AA ,角度单位均为

($^{\circ}$) 其中 $\Delta_{1,\perp}$ 、 $\Delta_{2,\perp}$ 分别表示第一层和第二层表面的子层间距, $\Delta_{1,z}$ 表示同一层内不同原子在 z 方向的间距, $d_{12,\perp}$ 表示第一层和第二层的层间距, $d_{12,z}$ 表

示同一层内相同原子在 z 方向上的间距, β 表示表面层相邻的 As-Ga-As 连接键的夹角, ω 、 α 、 γ 如图 1 所示; “—”表示没有该数据.

表 1 GaAs(110) 表面参数的对比

	a_0	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{1,z}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,z}$	
理想体结构(110)面参数	5.654	0	0	4.241	1.999	2.827	
实验结果 ^[10,17]	Duke	5.654	0.690	0.120	4.518	1.442	3.339
	Tong	—	0.686	0.03	4.36	1.47	3.17
	Puga	—	0.708	0.06	4.43	1.45	3.18
	Chadi	—	0.65	0.13	4.40	1.47	3.17
理论结果 ^[10,17]	Malilhiot	5.559	0.68	0.20	4.45	1.35	3.18
	Ferraz	—	0.75	0.035	4.45	1.46	3.36
本文所得结果	5.654	0.697	0.121	4.442	1.501	3.253	

表 2 各角度的对比为

	$\omega(^{\circ})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
实验结果 ^[10,17]	31.1	90	111.7	123.6
本文结果	28.5	89.2	112.8	124.1

通过比较可以看出, 本文所得的结果与以前的工作所得的结果符合得较好, 因此可以肯定上述超原胞模型是正确的, 能很好地描述表面结构. 同时我们发现, 表面层原子间键长也发生了变化. 体结构的键长为 $d_V = 0.2448\text{nm}$, 表面层的键长为 $d_s = 2.439\text{nm}$, 这也是表面重组的结果之一. 经过重组, 层与层之间的间距也生了变化, 理想体结构中(110)表面之间的间距为 $d_{12,\perp} = 0.1999\text{nm}$, 表面弛豫后间距缩小了, 变为 0.150nm , 这与预想的一致^[9]. 在弛豫后, 超原胞各层的态密度图如图 3 所示, 图中, 1st layer 指靠近真空的表面层, 此处选取费米能级为能量零点, 虚线表示弛豫前的理想体结构的态密度.

可以看到, 超原胞模型的中间层体结构与理想体结构的态密度基本符合. 但靠近真空层的表面原子态密度会发生明显变化, 而且越靠近真空层, 表面态密度变化越大. 这就是由于表面效应的影响, 表面原子产生悬挂键, 使其态密度发生变化. 其中, 对表面层的 Ga 原子, 与理想表面的电子态密度相比, 在 -7eV 附近的电子态密度的增加主要来自 Ga 原子外层 4s 电子形成悬挂键后的贡献, -5eV 到 0eV 之间的态密度增长主要是来自 4p 电子形成悬挂键的贡献, 而 4s 电子的贡献很小; 在 0eV 到 5eV 之间的态密度增加则是 4s 电子与 4p 电子的共同影响, 两者的贡献相差不多. 而对表面层的 As 原子, -10eV

附近的态密度增加主要是 As 原子外层 4s 电子形成悬挂键的影响; -7eV 附近的态密度增加同样来自 4s 电子的贡献, 而 -5eV 到 0eV 之间的态密度增加这主要是 4p 电子形成悬挂键的贡献, 0eV 到 5eV 之间的态密度增加是 4s 电子和 4p 电子的共同影响, 但 4s 电子的贡献大于 4p 电子的贡献.

3.2. Xe 原子的吸附研究

Hida 等人曾经研究过 Xe 原子在 GaAs 表面的散射过程^[18], Da Silva 等人也曾研究过 Xe 原子与金属表面的作用^[19], 而此处要研究的是稀有气体原子在半导体表面的吸附. 稀有气体原子的吸附是典型的物理吸附, 原子之间基本上就是 van der Waals 力和 Pauli 力. 其吸附结果受温度的影响较大, 我们此处取为绝对零度点计算. GaAs(110)表面基本上没有重构, 而只有弛豫效应^[9]. 我们研究 Xe 原子在其表面的吸附, 首先应该考虑其稳定的吸附位置, 并给予合理的解释. 之后, 再给出吸附表面的综合结构.

在实际计算中, 我们同样用中间一层模拟体结构而使之固定, 靠近真空层的两层表面层自由移动来模拟实际表面层. 放在表面层之上的 Xe 原子也由于受到力的作用而移动, 直到各个原子受力都小于 1.0mRy/a.u. 时, 弛豫过程停止, 就可以得到 Xe 原子吸附后的 GaAs(110)表面的结构.

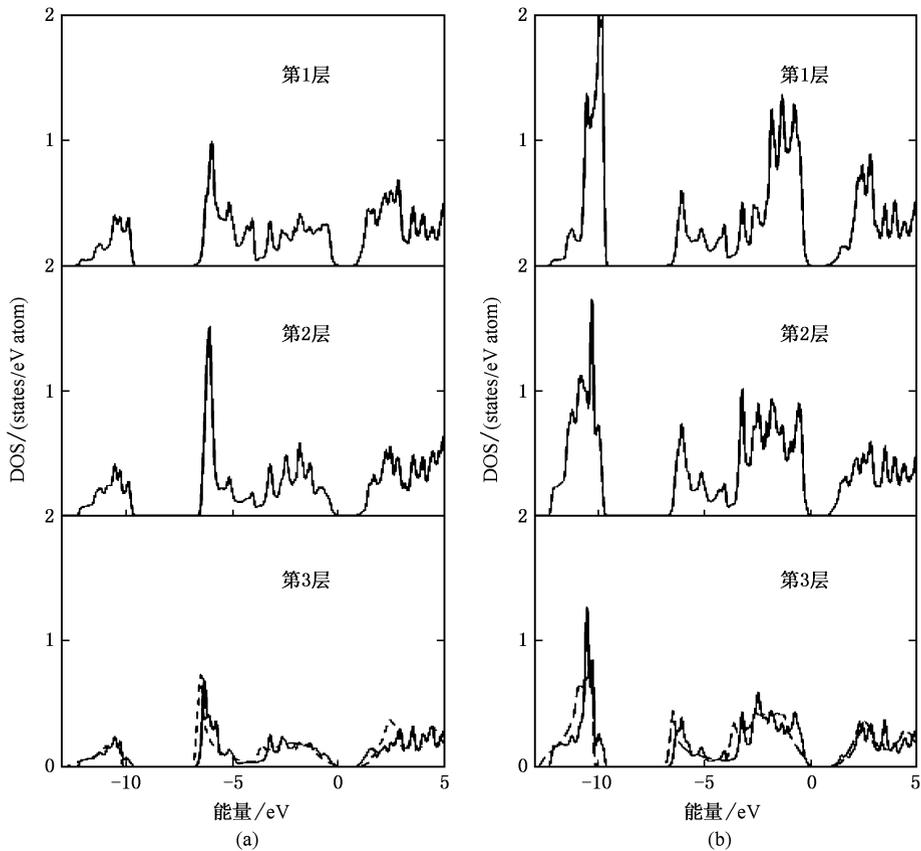


图3 弛豫前后表面原子的态密度比较 (a)表示表面各层 Ga 原子的态密度 (b)表示表面各层 As 原子的态密度

首先把 Xe 原子放在 As 原子和 Ga 原子顶位,利用牛顿动力学方法使原子向平衡位置移动.得到稳定的吸附结构时,Xe 原子将移动到 Ga 原子与 As 原子之间的趋势,即位于桥位处.且经过计算,无论 Xe 原子的初始位置如何,其最终位置都在桥位处.同时,在体系总能量上,Xe 原子在桥位时体系总能量最低,体系最稳定.这是因为当 GaAs(110)表面有 Xe 原子吸附时,各原子相当于一个力场中,体系的能量增大.此时,表面结构就会重新组合,向能量较低的结构变化,直到能量最小,结构最稳定.这正好符合能量越低结构越稳定的原理^[1].

所以我们认为 Xe 原子的稳定吸附位置是在桥位,并且计算结果表明 Xe 原子吸附位置在表面上方大约 3.05\AA 左右.同时,超原胞的结构参数也发生了一些变化.

首先,表面层被 Xe 原子诱导发生了表面重构,重新构成了一个新的表面结构.这是 Xe 原子的作用,使表面上的 Ga 原子和 As 原子向相反方向移动,从而破坏原来的表面结构.其次,表面层原子之间的

键长和层与层之间的间距也发生变化,有向理想体结构恢复的趋势.

为了明显地看出这种趋势,我们将理想体结构参数与没有 Xe 原子吸附时的弛豫表面结构参数以及 Xe 原子吸附后的表面结构参数进行比较,见表 3、表 4、表 5,长度单位为 \AA ,角度单位为($^\circ$),各符号的意义同表 1、表 2.

通过以上对比,可以比较清楚地看出 GaAs(110)表面在 Xe 原子吸附后,除个别参数外,各参数均有了向理想体结构恢复的趋势.

对电子态密度,在 Xe 原子吸附前后也有区别.为了明显看出 Xe 原子对 GaAs(110)表面的影响,将吸附 Xe 原子前后的表面各层原子的态密度进行比较,如图 4、5 所示,虚线表示弛豫前的理想体结构的态密度.

经过对比可以得出,Xe 原子的吸附使表面层各个 Ga 原子和 As 原子的态密度有所增加,这主要是由于 Xe 原子的各个电子对 GaAs 的作用(但并未成键),使得 Ga 原子和 As 原子的电子分布更密集.经

表 3 GaAs(110) 表面参数的对比

	a_0	$\Delta_{1,\perp}$	$\Delta_{2,\perp}$	$\Delta_{1,z}$	$d_{12,\perp}$	$d_{12,z}$
理想表面结构参数 ^[10]	5.654	0	0	4.241	1.999	2.827
无 Xe 原子吸附的弛豫表面结构参数	5.654	0.697	0.121	4.442	1.501	3.253
Xe 原子吸附后的表面结构参数	5.654	0.68	0.08	4.241	1.53	2.765

表 4 各角度的对比

	$\omega(^{\circ})$	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
理想体结构(110)面的角度参数 ^[10]	0	90	109.45	109.50
无 Xe 原子吸附的弛豫表面结构参数	28.5	89.2	112.8	124.1
Xe 原子吸附后的表面结构参数	31.2	89.89	109.75	124.2

表 5 相邻原子间距离的对比

	键长	层间距
理想表面角度参数 ^[10]	2.448	1.999
无 Xe 原子吸附的弛豫表面结构	2.439	1.501
Xe 原子吸附后的表面结构参数	2.444	1.53

过对各原子的局域电子态密度进行分析,我们发现对表面层的 Ga 原子, Xe 原子吸附后的态密度增加

主要集中在 -7eV 附近和 2eV 附近,而 -7eV 附近的态密度增加主要是 Xe 原子的外层电子对 Ga 原子外层 $4s$ 电子作用而造成的, 2eV 附近的态密度增加则主要是 Xe 原子的外层电子对 Ga 原子的 $4p$ 电子作用造成. 对于表面层的 As 原子, Xe 原子吸附后的态密度的增加主要集中在 -3eV 附近和 2eV 附近, -3eV 附近的态密度增加主要是 Xe 原子的电子对 As 原子外层的 $4p$ 电子作用的结果, 2eV 附近的态密

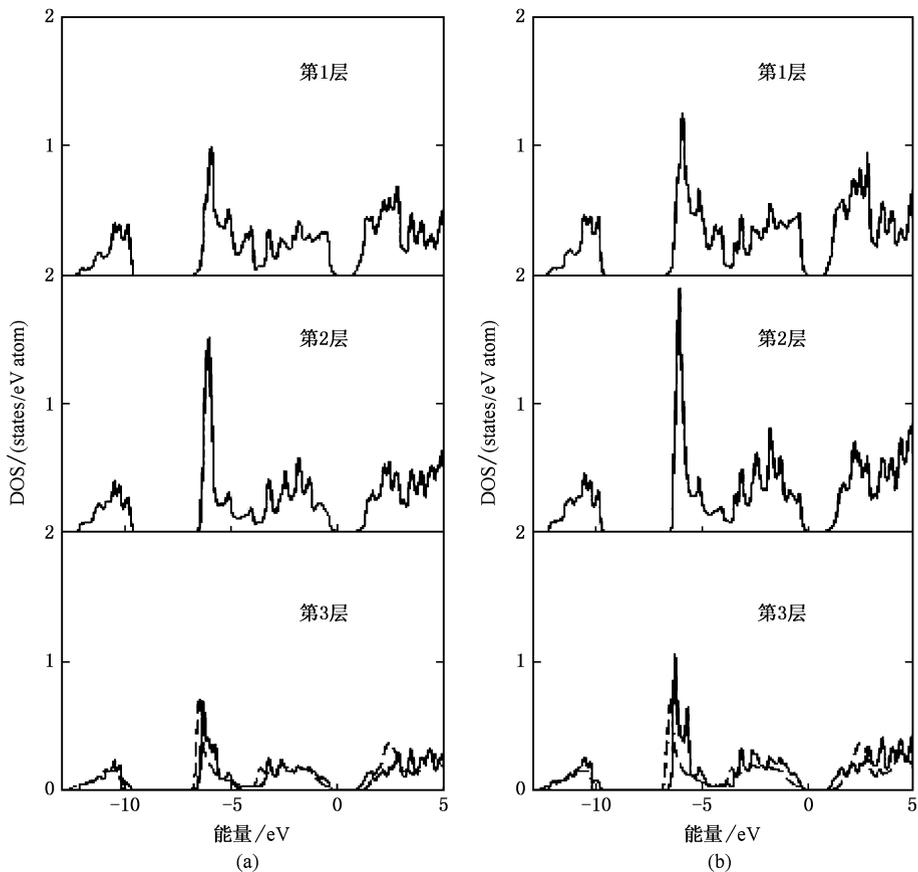


图 4 Xe 原子吸附前后表面各层 Ga 原子的态密度比较 (a) 吸附 Xe 原子前的各层态密度图 (b) 吸附 Xe 原子后的各层态密度图

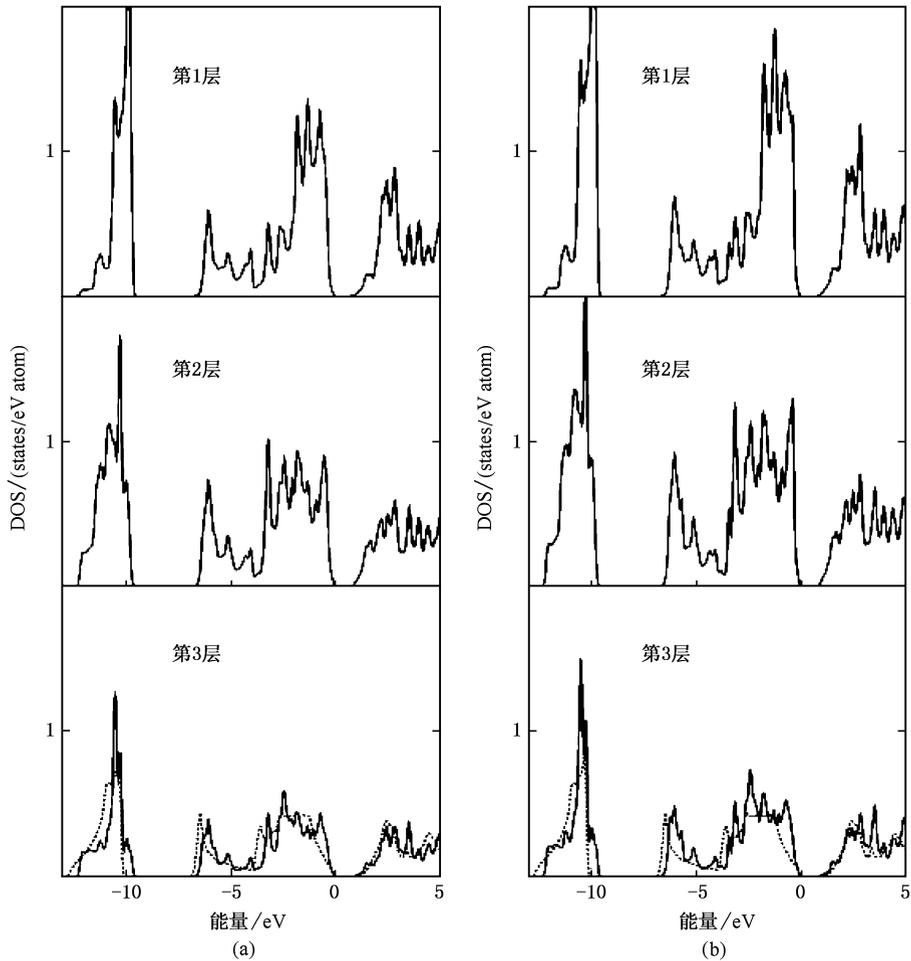


图5 Xe原子吸附前后表面各层As原子的态密度比较 (a)吸附Xe原子前的各层态密度图 (b)吸附Xe原子后的各层态密度图

度增加则主要是Xe原子的电子对As原子4s电子作用造成.

4. 结 论

经过计算,我们得到与实验符合得很好的结果.

Xe原子的稳定吸附位置在桥位处,且吸附对GaAs(110)表面的重构产生了较大的影响,使GaAs(110)表面向理想表面结构趋近,实际表面的重构现象趋于消失,原子间键长也有一定的回复.

- [1] Xie X D, Lu D 1998 *Energy Band Theory of Solids* (Shanghai: Fudan University Press) (in Chinese) [谢希德、陆 栋 1998 固体能带理论(上海:复旦大学出版社)]
- [2] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [3] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [4] Singh D J 1994 *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* Kluwer Academic Publishers
- [5] Andersen O K 1975 *Phys. Rev. B* **12** 3060

- [6] Cottner S 2004 *Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction* Institute voor Kennis- en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium, ISBN 90-807215-1-4 (to be found at http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks)
- [7] Sjostedt E, Nordstrom L, Singh D J 2000 *Solid State Communication* **114** 15
- [8] Yu Y, Xu L F, Gu Ch Zh 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2710 (in Chinese) [于 洋、徐力方、顾长志 2004 物理学报 **53** 2710]

- [9] Qiu S Ch 1995 *Physics of Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Wuhan :Huazhong University of Technology Press)(in Chinese) [丘思畴 1995 半导体表面与界面物理 武汉 :华中理工大学出版社]
- [10] Luiz J , Alves A 1991 *Phys. Rev. B* **44** 6188
- [11] Schwarz K , Blaha P 2003 *Computational Materials Science* **28** 259
- [12] Blaha P , Schwarz , Madsen G *et al* 2001 " WIEN2k , an augmented plane wave plus local orbitals program for calculating crystal properties , " Karlheinz Schwarz , Techn. Universität Wien , Austria , ISBN 3-9501031-1-2
- [13] Deng B Ch , Chen Y , Xu G *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 0106 (in Chinese) [邓丙成、陈滢、徐耕等 2001 物理学报 **50** 0106]
- [14] Li B , Bao Sh N , Zhuang Y Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 0202 (in Chinese) [李波、鲍世宁、庄友谊等 2003 物理学报 **52** 0202]
- [15] He G M 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 2245
- [16] Wei S Y , Wang J G , Ma L 2004 *Chin. Phys.* **13** 0085
- [17] Qian G X , Martin R , Chadi D J *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **37** 1303
- [18] Hida , Iwase , Mera *et al* 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **209** 140
- [19] Da Silva J L F , Stampfl C , Scheffler M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 066104

Reconfiguration of GaAs(110) surface with the adsorption of Xe atoms^{*}

Dai Jia-Yu Zhang Dong-Wen Yuan Jian-Min[†]

(Department of Physics , National University of Defense Technology , Changsha 410073 , China)

(Received 6 December 2005 ; revised manuscript received 30 December 2005)

Abstract

First-principle calculations in the frame of density-functional theory (DFT) in the general gradient approximation (GGA) are performed by using the augmented plane wave plus local orbital (APW + lo) method for pure GaAs(110) surface and the adsorptions of Xe atoms on it. A supercell consisting of five atomic layers is constructed to simulate the geometical configuration of clean GaAs(110) surface and the adsorption of Xe atoms. The Newton dynamics method is used to relax the atomic positions. Initiating with the Xe atom on top of Ga atom , As atom , and at the bridge site , respectively , it is found that the total energy of the supercell reaches the minimum when the Xe atoms are located at the bridge site. Additionally , it is shown that the adsorption of Xe atoms make the relaxed GaAs(110) surface to return to the ideal crystal geometrical configuration as generally expected.

Keywords : density-functional theory (DFT) , surface structure , APW , atomic adsorption on surface

PACC : 7320 , 7340

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10474138) and the Natural Science Fund for Distinguished Yong Scholars (Grant No. 10025416).

[†] E-mail : jmyuan@nudt.edu.cn