

GaAs (110) 面的电子结构*

张 开 明 叶 令

(复旦大学现代物理研究所)

提 要

本文研究 GaAs(110) 面旋转弛豫的电子结构,采用一个原子集团来模拟 GaAs(110) 面,在其内边界上用一些“类 Ga”和“类 As”原子来钝化伸向体内的悬挂键,以消除由于有限模型而引起的多余边界效应。用 EHT 方法计算集团的总能量,由能量极小定出 GaAs(110) 面最稳定的弛豫位置为表面旋转角 $\omega = 18^\circ$, 表面 Ga 原子向体内下降 0.33 \AA , As 原子上升 0.13 \AA , 这与 Pandey 等人从光电子部分产额谱所得的结果基本一致。本文还计算了理想和弛豫的 GaAs(110) 面的态密度,发现对于理想的(110)面禁带中确实存在一个空的表面峰。弛豫后,该峰向上移动进入导带,禁带中不再出现表面峰,与实验结果相符。

一、引 言

GaAs(110) 面的电子结构一直是近几年来讨论的中心。人们从理论计算和实验观测方面做了大量工作,希望搞清楚 GaAs(110) 面的电子态,包括表面原子的位移和表面态的分布。

晶体表面解理以后,表面原子要产生弛豫,表面的键长和键角都要发生变化。研究表面电子结构必须先定出表面原子弛豫的几何构形。一般研究几种弛豫^[1-4]。一种称为键长弛豫(Bond relaxation),即表面的 As 原子和 Ga 原子沿着垂直于表面的方向向体外和体内移动。一种称为旋转弛豫(Rotation relaxation),即表面的 As-Ga 键相对于(110)面旋转一角度 ω ,与此同时,表面 As 原子向体外移动,表面 Ga 原子向体内移动。在旋转弛豫中表面键长可以改变,亦可以不改变。Tong 等人认为^[2],表面键长的变化对弛豫的位置影响不大。他们对 $\omega = 23^\circ, 27^\circ, 34.8^\circ$ 三种旋转模型研究了表面原子的弛豫位置,并与 LEED 的观察结果作了比较,认为最可能的旋转弛豫角度是 $\omega = 27^\circ$,这时表面 Ga 原子与第二层的距离从原来的 1.999 \AA 下降到 1.452 \AA , 缩短 27.4%。但是, Pandey 等人^[7]根据光电子发射谱的测量得出旋转弛豫角度 ω 应为 19° 的结论。从本文理论计算的结果来看,后者的结论似更合理。

关于 GaAs(110) 面表面态的分布争论颇多。早期的理论计算结果和实验观察不相符合。主要分歧在于表面 Ga 原子导出的空的表面态是否落在禁带中。LEED 和光电子发射^[5-9]测出,表面 As 原子产生的占有的表面态靠近价带顶,而表面 Ga 原子产生的空的表面态落在导带底的上部,即表面态不会落在禁带中。在文献[10]中曾从光电子部分

* 1979 年 5 月 23 日收到。

产额谱的结果得出,在禁带中靠近导带的地方有一个空的表面态,后来 Pandey 等人^[27]又对此作了另外的解释.总之,实验观测基本上已经取得一致的意见:在禁带中不存在空的表面态.早期理论计算^[11,12]结果说明,表面 Ga 原子导出的空的表面态存在于禁带中.近年来的计算已经改变了这一结论.在文献[3,4]中 Chadi 用紧束缚法计算了旋转弛豫 $\omega = 27^\circ$ 和 $\omega = 34.8^\circ$ 的态密度,在禁带中不存在空的表面态. Cohen 等人^[13]也修改了他们原先的结论,用弛豫模型计算的态密度在禁带中不存在空的表面态.

本文首先用集团模型计算体系能量的极小值,从而确定了 GaAs(110) 面旋转弛豫模型的几何结构,得出旋转弛豫角度 ω 应为 18° 的结论.然后计算了表面态密度,证实了实验得出的结论:表面 Ga 原子导出的空的表面态位于导带中,在禁带中不存在空的表面态.

二、计算方法和计算模型

本文采用 EHT 方法.这是一种半经验的分子轨道方法,用通常的原子轨道线性组合 (LCAO) 来表示分子的波函数.取基函数组 $\{\varphi_i\}$ 为普通的 Slater 轨道

$$\varphi_\mu = \mathcal{N} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1)$$

分子波函数为

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{i\mu} \varphi_{\mu}. \quad (2)$$

将其代入薛定谔方程

$$H\phi = E\phi \quad (3)$$

中,得出久期方程

$$\det(H - ES) = 0, \quad (4)$$

其中 S 为重叠矩阵,

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu} \varphi_{\nu} d\tau \quad (5)$$

是轨道 μ 和轨道 ν 的重叠积分,是二中心积分.在 EHT 方法中保留重叠矩阵,而用经验方法选取哈密顿矩阵元,即取

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= -I_{\mu}, \\ H_{\mu\nu} &= k \frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2} S_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (6)$$

这里 I_{μ} 是原子轨道 μ 的电离势,而 k 是适当选取的参数.轨道之间的重叠积分可以反映原子之间的一种相互关系,不仅可以反映最近邻原子之间的关系,也能反映次近邻及较远原子之间的关系.因此保留重叠积分显然比只考虑最近邻原子相互作用而忽略其他原子之间相互作用的紧束缚方法较为精确.

本文用有限集团模型来模拟半无限的 GaAs(110) 面.这个集团由三层构成.第一层一个 Ga 原子两个 As 原子,第二层两个 Ga 原子两个 As 原子,第三层和第一层一样,一个 Ga 原子两个 As 原子.表面第一层的 As 和 Ga 都各有一个悬挂键伸出体外.而其他处于这个集团边界上的原子都有伸向体内的悬挂键,这是由于从无限晶体中截取了

有限部分而产生的。为消除这种多余的边界效应，必须将这一部分悬挂键予以钝化。我们用一些“类 Ga”和“类 As”原子来饱和这些伸向体内的悬挂键。一个“类 Ga”原子模拟 3/4 个 Ga 原子的作用，一个“类 As”原子模拟 5/4 个 As 原子的作用。在边界上放置了十个“类 Ga”原子和三个“类 As”原子，从而构成 $\text{Ga}_4\text{As}_6\text{Ga}'_{10}\text{As}'_3$ 的集团(见图 1)。

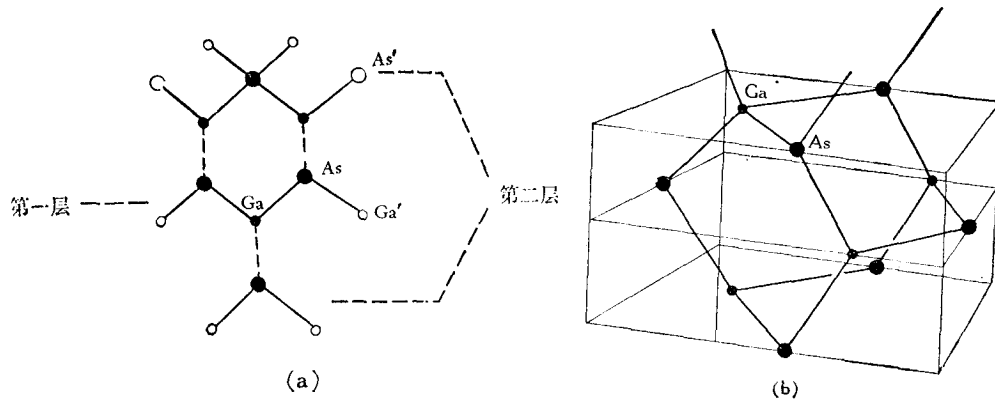


图 1 $\text{GaAs}(110)$ 面的集团模型 $\text{Ga}_4\text{As}_6\text{Ga}'_{10}\text{As}'_3$
(a) 平面图(第三层与第一层的原子相同,图中未画出) (b) 立体图

此外,为作相应的比较,还考虑了由四层原子构成的体集团 $\text{Ga}_9\text{As}_8\text{Ga}'_{11}\text{As}'_{15}$ 。前面模拟 $\text{GaAs}(110)$ 面的集团中的表面原子在这个体中处于内层。

计算中的基函数组取为 Ga 原子的 $4s$, $4p$ 轨道, As 原子的 $4s$, $4p$ 轨道,而取 Ga 的 $4s$ 轨道和 As 的 $4s$ 轨道作为“类 Ga”原子 Ga' 和“类 As”原子 As' 的价轨道。具体参数选取如下: As 的轨道指数 $\zeta_{4s} = 2.2360$, $\zeta_{4p} = 1.8623$; Ga 的轨道指数 $\zeta_{4s} = 1.7667$, $\zeta_{4p} = 1.5554$; Ga' 的轨道指数 $\zeta_{\text{Ga}'} = 1.8623$, As' 的轨道指数同 As 原子的 $4s$ 轨道指数, $\zeta_{\text{As}'} = 1.7667$ 。对轨道电离势作了修改。考虑到 GaAs 晶体中 Ga 要转移电子给 As, 取

$$\text{As 的电离势 } I_{4s} = 16.802 \text{ eV}, \quad I_{4p} = 8.560 \text{ eV},$$

$$\text{Ga 的电离势 } I_{4s} = 13.464 \text{ eV}, \quad I_{4p} = 6.392 \text{ eV}.$$

“类 Ga”和“类 As”原子的电离势取 Ga 和 As 原子的 sp^3 平均电离势,

$$\text{As}' \text{ 的电离势取平均值 } I_{\text{As}'} = 10.620 \text{ eV},$$

$$\text{Ga}' \text{ 的电离势取平均值 } I_{\text{Ga}'} = 8.160 \text{ eV}.$$

EHT 方法中体系的总能量就取为占有轨道能量之和,

$$E_{\text{TOT}} = \sum_i n_i E_i,$$

其中 n_i 为轨道上的电子数, E_i 为轨道能量。

三、表面弛豫

我们考虑了几种可能的旋转弛豫, $\omega = 34.8^\circ, 27^\circ, 20^\circ, 19^\circ, 18^\circ, 17^\circ, 16^\circ, 15^\circ$ 。

对各种旋转角度计算了体系的电子总能量. 在各种旋转角度下, 表面原子都要发生位移. 对一定旋转角度, 表面 Ga 原子沿垂直于表面方向向体内移动, 而表面 As 原子也作相应的移动. 体系的总能量将随着表面原子的移动而变化. 平衡点应使体系总能量为最低, 从而得到弛豫位置. 在我们的模型中允许表面键长变化, 但不考虑表面原子的横向移动.

设(110)面为 $z = 0$, 表面 Ga 原子与第二层的垂直距离为 d_{\perp} . 二层之间的面间距为 1.999 \AA , 因此当表面 Ga 原子向体内移动时, d_{\perp} 将由 1.999 \AA 开始减小. 表 1 中对不同旋转角度 ω 列出体系总能量随表面 Ga 原子向内移动而变化的情况. $\omega = 0^{\circ}$ 就是理想的无弛豫的表面, 此时总能量最高, 说明最不稳定. 对每一旋转角度都有一相对稳定的位置, 表 1 中以“*”标之. 当 ω 介于 17° 与 19° 之间, 平衡位置的 d_{\perp} 介于 1.68 \AA 与

表 1

E d_{\perp}	ω	0°	15°	18°	20°	27°	34.8°
1.999 \AA		-649.484eV					
1.787			-649.719				
1.734			-649.730*	-649.720			
1.666			-649.720	-649.735**	-649.718		
1.628				-649.730	-649.729*		
1.576					-649.721	-649.600	
1.470						-649.638*	
1.417						-649.630	-649.306
1.285							-649.369*

1.66 \AA 之间, 体系的总能量介于 -649.733 eV 与 -649.735 eV 之间, 能量处于最低状态. 说明在 $17^{\circ} \leq \omega \leq 19^{\circ}$, $1.66 \text{ \AA} < d_{\perp} < 1.68 \text{ \AA}$ 的范围中体系比较稳定. 而能量的最低点是在 $\omega = 18^{\circ}$, $d_{\perp} = 1.666 \text{ \AA}$ 处, 在表 1 中以“**”标之. 这时表面 Ga 原子下降 0.333 \AA , 表面 As 原子上升 0.126 \AA , 表面 Ga 原子伸向第二层的背向键缩短的 10.6% , 表面键长伸长约 0.2% . 因此, 我们认为, GaAs(110) 面旋转弛豫的角度 ω 应为 18° . 这个结论与 Pandey 等人根据光电子部分产额谱得到的 $\omega = 19^{\circ}$ 的结果^[7]基本一致.

值得指出的是, 本文所得结果与 Tong^[2] 的结论不一致. 但是当 $\omega = 27^{\circ}$ 时, 本文计算得到的相对平衡位置 $d_{\perp} = 1.470 \text{ \AA}$ 与文献[2]中 $d_{\perp} = 1.452 \text{ \AA}$ 的结果非常接近.

四、态 密 度

光电子部分产额谱曾在 GaAs 价带顶上 1 eV 处看到 GaAs(110) 面有一空的表面峰. 后来 Pandey 等人对此作了重新解释, 认为这是由于有一很强的激子结合能 ($\geq 0.5 \text{ eV}$) 的缘故. 若减去这一激子能量, 这个空的表面峰应进入导带底部. 因此和其它实验结果一样, 证实在禁带中不存在 GaAs(110) 面的空的表面峰.

本文计算了 GaAs(110) 面无弛豫的理想表面和前面得到的旋转 18° 的弛豫表面的态密度. 为作比较, 还计算了由 $\text{Ga}_9\text{As}_8\text{Ga}'_{11}\text{As}'_3$ 构成的较大的体集团的态密度.

态密度的计算公式如下: 从久期方程(4)解得本征值 E_μ 和对应的本征向量 $c_{\mu\nu}$, 代入(2)式得到对应于能级 E_μ 的波函数 ϕ_μ . 体系的总态密度为 δ 函数之和 $\sum_\lambda \delta(E - E_\lambda)$,

作图时一般用高斯分布将 δ 函数光滑化, 因而总态密度为

$$D(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma}} \sum_\lambda \sum_\mu \sum_\nu c_{\lambda\mu} c_{\lambda\nu} s_{\mu\nu} \exp\left(-\frac{(E - E_\lambda)^2}{\sigma^2}\right), \quad (7)$$

$s_{\mu\nu}$ 为重叠积分. 第 μ 个原子轨道对态密度的贡献为

$$D_\mu(E) = \frac{1}{\sqrt{\pi\sigma}} \sum_\lambda \sum_\nu c_{\lambda\mu} c_{\lambda\nu} s_{\mu\nu} \exp\left(-\frac{(E - E_\lambda)^2}{\sigma^2}\right). \quad (8)$$

这就是第 μ 个轨道的定域态密度. 某原子上各轨道的定域态密度之和就是该原子的定域态密度. 本文计算中取高斯分布的宽度

$$\sigma = 0.3\text{eV}.$$

图 2 是总态密度图. 下半部是 GaAs 体的态密度, 上半部是 GaAs(110) 面的态密度. 从图 2 可以看出, 理想的无弛豫的表面和弛豫表面的结果是不一样的. 表面弛豫的结果使占有的表面峰和非占有的空的表面峰都从禁带向外移动. 对弛豫的 GaAs(110) 面而言, 在禁带中不存在空的表面峰, 这和实验观察完全一致.

图 3 和图 4 上半部是 GaAs(110) 面表面 Ga 原子、下半部是 GaAs(110) 面表面 As 原子的定域态密度, 从这里可以看到表面原子对表面峰的贡献. 图 3 和图 4 中标出了主要的表面峰, 占有的表面峰记为 B_1, B_2, \dots , 空的表面峰记为 B'_1 . 从解得的波函数可以清楚地看到, 空态 B'_1 是由表面 Ga 原子的悬挂键产生的, 具有表面 Ga 原子的 p_z 和 p_x 对称性. 占有态 B_1 是由表面 As 原子的悬挂键产生的, 具有表面 As 原子的 p_z 和 p_x 对称性. 此外, B_2 峰主要具有表面 As 原子的 p 轨道对称性, 也含有少量表面 Ga 原子的 p_y 对称性, 它是(110)面上的表面 As-Ga 键产生的. B_3 峰具有表面 Ga 原子的 s 对称性和表面 As 原子的 $s-p$ 对称性. B_4 和 B_5 峰混合有表面 Ga 原子和表面 As 原子的 s 对称性.

图 2 $\text{Ga}_9\text{As}_8\text{Ga}'_{11}\text{As}'_3$ 体集团和 $\text{Ga}_4\text{As}_6\text{Ga}'_{10}\text{As}'_3$ (110) 面集团的态密度

——为弛豫的表面; - - - 为理想的无弛豫的表面

在图 2 中 B_2 峰特别强, 这是因为 B_2 峰中含有非表面原子的贡献. 在图 3 和图 4 中已经除去了非表面原子的贡献, 表面峰 B_2 减弱了, 表面峰 B_1 最强.

这些峰的大致位置如表 2 所示.

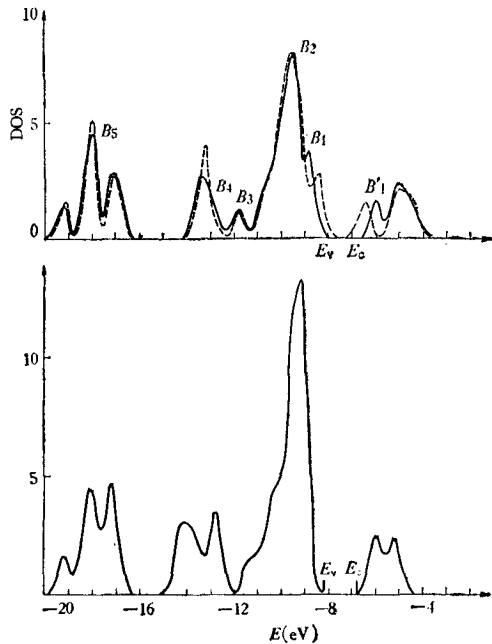


图 2 $\text{Ga}_9\text{As}_8\text{Ga}'_{11}\text{As}'_3$ 体集团和 $\text{Ga}_4\text{As}_6\text{Ga}'_{10}\text{As}'_3$ (110) 面集团的态密度

——为弛豫的表面; - - - 为理想的无弛豫的表面

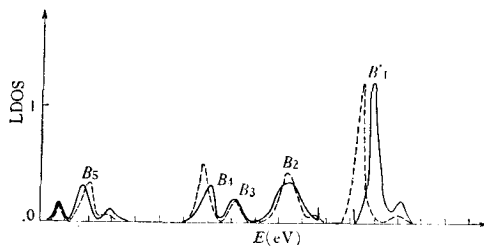


图3 $\text{Ga}_4\text{As}_6\text{Ga}_{10}\text{As}_3(110)$ 面集团表面 Ga 原子和表面 As 原子的定域态密度
——为弛豫的表面; ----为理想的无弛豫的表面

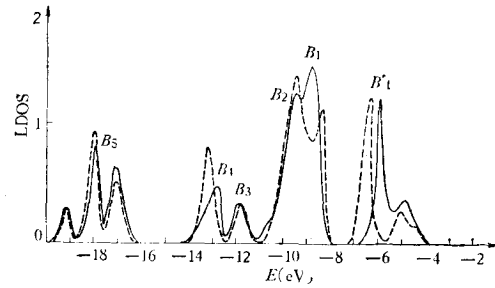


图4 $\text{Ga}_4\text{As}_6\text{Ga}_{10}\text{As}_3(110)$ 面集团表面 As 和 Ga 原子的定域态密度
——为弛豫的表面; ----为理想的无弛豫的表面

表 2

表 面 峰	与价带顶的距离 (eV)
B'_1	2.3
B_1	-0.4
B_2	-1.1
B_3	-3.5
B_4	-4.6
B_5	-10

五、讨 论

本文采用有限集团模型研究晶体表面的电子结构。这是一个有限的模型。因为表面原子的位移主要由于表面附近势场的改变所致。表面破坏了势场的周期性,使表面附近的势场发生变化。这种势场的改变向体内衰减很快,因此受到这种变化影响的主要是表面层的原子,第二层的影响就减少了。表面弛豫是一种局部性质,我们认为,用一个有限的模型来描述这种局部的性质是比较合适的。

采用这种有限模型来描述无限的晶体也带来一些问题,主要是晶体截断处的边界效应。对这种边界效应很多人做过处理。Nishida^[14]采用杂化轨道,将边界原子经 sp^3 杂化后的轨道中伸向体内的杂化键丢掉。他用 $\text{Ga}_{14}\text{As}_{14}$ 构成的四层模型进行计算,所得结果并不理想,禁带太宽 (4.86eV),价带太窄 (7.83eV),离实验值相差较远。有人采用处理晶体硅截断后用 H 饱和的办法^[16],也用 H 原子来饱和 GaAs ^[15],这显然没有足够的依据。况且文献 [15] 的模型太小,只有一个 As-Ga 分子,不能说明表面。本文采用“类 Ga”和“类 As”原子来取代原来的真正的 Ga 和 As。作为边界,配合 EHT 方法,用 Ga 和 As 的 $4s$ 轨道作为“类 Ga”和“类 As”的轨道,用 sp^3 的平均电离势作为“类 Ga”和“类 As”轨道的电离势。从上面的计算结果看来,这样的处理是合理的。本文的结果,无论是表面原子弛豫的几何构型,以及表面电子态的分布,都与实验符合较好。

角分辨光电子谱^[18]和角积分光电子谱^[17,19]都曾指出,在价带顶的附近有两个与表面有关的峰,其位置应在离价带顶 0.5eV 以下。这就是本文所得到的 B_1 和 B_2 峰。实验还看到在离价带顶 -4eV 处有一表面峰,这应该就是 B_3 峰。 B_4 峰和 B_5 峰则略高于实

验观测的结果。

在价带底的 B_1 峰出现分裂现象, 与其他能带计算方法所得结果不完全一致。这是用有限集团模型来处理无限晶体的不足之处。对于更大的集团, 这种分裂现象必然可以减弱或消除。

本文用 EHT 方法计算有限集团模型。转之一般的能带计算方法的计算工作量少, 而所得结果较好。我们认为, 本文处理集团边界效应的方法, 以及用 EHT 研究晶体电子结构的方法, 对于一般的共价晶体有一定的普遍意义。但是, 这样的处理方法得不到布里渊区中电子态的对称性质, 这是不足之处。

工作过程中得到谢希德教授的亲切关怀和指导, 特致诚挚的谢意。

参 考 文 献

- [1] A. R. Lubinsky, C. B. Duke, B. W. Lee and P. Mark, *Phys. Rev. Lett.* **36**, (1976), 1058.
- [2] S. Y. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstik and M. A. Van. Hove, *Phys. Rev.*, **B15**, (1978), 3303.
- [3] D. J. Chadi, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**(1978), 631.
- [4] D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, **B15**, (1978), 1800.
- [5] W. E. Spicer *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, (1976), 233.
- [6] I. Lindau *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**(1976), 780.
- [7] W. Gudat and D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, (1976), 831.
- [8] A. Huijser and J. Van Laar, *Surf. Sci.*, **52**(1975), 202.
- [9] A. U. MacRae and G. W. Gobeli, *J. Appl. Phys.*, **35**(1964), 1629.
- [10] D. E. Eastman and J. L. Freeouf, *Phys. Rev. Lett.*, **33**(1974), 1601; **34**(1974), 1624.
- [11] J. D. Joannopoulos and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 5075.
- [12] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B13**(1976), 826.
- [13] J. R. Chelikowsky, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B14**, (1976), 4724.
- [14] M. Nishida, *Surface Sci.*, **72**, (1978), 589.
- [15] William, A. Goddard, III *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, (1978), 1274.
- [16] L. C. Snyder and Z. Wasserman, *Surf. Sci.*, **77**(1978), 52.
- [17] K. C. Pandey, J. L. Freeouf and D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 904.
- [18] J. A. Knapp and G. J. Lapeyre, *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, (1976), 757.
- [19] J. A. Knapp, D. E. Eastman, K. C. Pandey and F. Patella, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, (1978), 1252.

THE SURFACE STRUCTURE OF GaAs(110)

ZHANG KAI-MING YE LING

(*Institute of Modern Physics, Fudan University*)

ABSTRACT

The rotational relaxation of the GaAs (110) surface is considered. A cluster model is used for simulating the crystal surface, and some quasi atoms are added in order to saturate the dangling bonds in the cluster boundary. The stable relaxation geometry of the GaAs(110) surface is determined by minimizing the total energy of the cluster calculated by the Extended Huckel Method. According to the calculation a value of 18° for the tilted angle of the surface bond is suggested, it is in fairly good agreement with that given by the partial yield photoelectron spectroscopy. The density of states for the cluster is also calculated, it is shown that for this relaxation model there is no empty cation state existing within the band gap.