

Cl 在 GaAs(110) 面上的吸附

张开明 叶 令

(复旦大学现代物理研究所)

1980 年 11 月 27 日收到

提 要

本文主要研究 Cl 是吸附在 GaAs(110) 理想表面还是弛豫表面,是与表面正离子成键还是与表面负离子成键. 计算采用集团模型和密度自洽的 EHT 方法. 结果表明 Cl 只能吸附在弛豫的 GaAs(110) 面上,与表面 As 原子成键. 在这个位置上吸附 Cl 的态密度与实验符合较好.

一、引 言

半导体表面化学吸附是普遍感兴趣的课题. 气体吸附中最简单的是 H 的吸附, 其次是 Cl. Cl 和 H 一样, 有一个电子的空位, 但 Cl 的价电子中有 p 态的性质, 这就比 H 复杂. 另一方面也为研究 p 电子在吸附中的作用提供一个简单的模型. 作者们曾经用密度自洽的推广的休克尔方法研究过 Cl 在 Si(111) 面和 Ge(111) 面的吸附^[3]. 进一步考虑的问题是简单气体在 III, V 族化合物半导体表面的吸附, 本文是其中之一.

III, V 族化合物半导体表面吸附研究中颇感兴趣的问题是: 吸附表面是弛豫表面还是不弛豫的理想表面? Cl 是吸附在正离子的上方, 与正离子成键, 还是吸附在负离子的上方与负离子成键^[2,4]? 本文也正是从这两个方面来讨论 Cl 在 GaAs(110) 面上的吸附. 计算结果表明, Cl 只能吸附在弛豫的 GaAs(110) 面上, 与向外伸出的 As 成键. 所得结果与 Margaritondo 与 Rowe 等人^[7]的实验和讨论符合较好. 他们的实验测得, 在距价带顶 4.6eV 左右有一吸附主峰 c , 由 Cl 的 p_x 和 p_y 态, 以及与 Cl 成键的表面 As 原子的 p_x 和 p_y 态构成. 本文理论计算表明, 当 Cl 原子吸附在弛豫的 GaAs 表面, 与伸出表面的 As 原子成键时, 也可以得到这样的吸附主峰 c .

在表面吸附的问题中, 吸附原子与基底之间有电荷转移, 电荷对体系的能量影响颇大. 通常的 EHT 方法计算中不能反映这个重要的性质, 因而往往会产生很大的误差, 难以得到令人满意的结果. 电荷密度自洽的 EHT 方法能自然地体现电荷转移对体系能量的影响, 从而可修正不自洽计算的误差. 因此, 凡研究表面化学吸附的问题, 我们都采用电荷密度自洽的 EHT 方法. 自洽的 EHT 方法主要在于修改了久期矩阵的对角元:

$$H_{\mu\mu} = -I_{\mu} - \alpha_{\mu}\Delta Q(A),$$

其中 I_{μ} 是原子轨道 μ 的电离势, $\Delta Q(A)$ 是 μ 轨道所属的原子 A 上电荷的变化量, α_{μ} 是适当的参数^[5]. 非对角元仍取为

$$H_{\mu\nu} = k \frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2} s_{\mu\nu},$$

而 $s_{\mu\nu}$ 是 μ 轨道与 ν 轨道的重叠积分. 这里的 ΔQ 是由波函数决定的量, 也正是这一项体现了电荷转移对整个体系能量的影响. 原来的对角元取为 $-I_\mu$, 完全是一个原子参数, 修正项 $-\alpha_\mu \Delta Q$ 主要是考虑到原子之间的相互作用, 用电荷的改变近似地表示原子之间的相互作用. 整个计算要求自洽, 即要求相邻二次迭代计算得到的电荷之差在允许的范围之内, 或要求相邻二次迭代计算得到的能量之差在一定的精度之内.

二、理想表面上的吸附

首先考虑理想的 GaAs (110) 面上的吸附. 由于自洽增加了计算量, 为节省时间, 本文采用的集团模型略小于文献 [5] 中的模型. 新的

集团模型仍由三层构成, 每一层有一个 Ga 原子和一个 As 原子, 伸向体内的悬挂键则用“类 As”和“类 Ga”原子饱和. 构成原子集团 $\text{Ga}_3\text{As}_3\text{Ga}'_3\text{As}'_3$ (图 1). 这个集团虽然略小于以前的模型, 但它所包含的 Ga 原子数和 As 原子数是一致的, 类 Ga 原子和类 As 原子的数目也相同. 这比较符合 GaAs 晶体的要求, 也较适合于电荷密度的自洽计算. 从这一点来看, 现在这个较小的模型优于以前的模型. 在第一层的 Ga 原子和 As 原子上各有一个指向真空

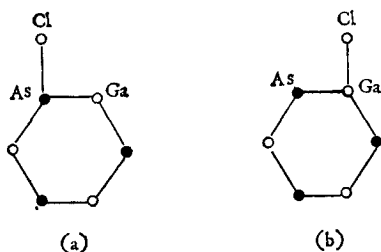


图 1 GaAs (110) 理想表面的吸附模型

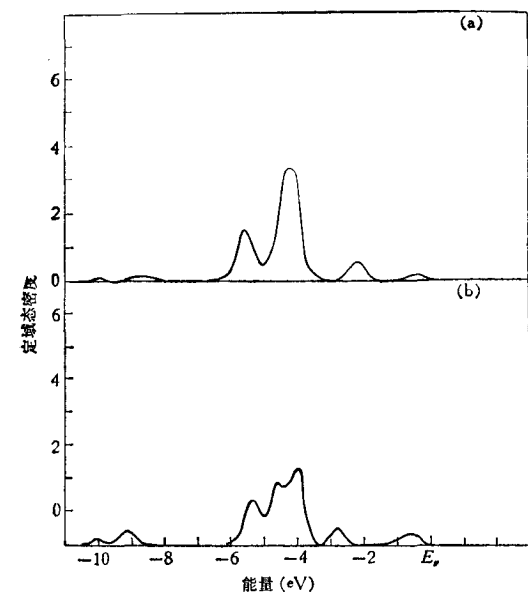


图 2

(a) 为理想 GaAs(110) 面的 Ga 键上吸附 Cl 的定域态密度 (b) 为理想 GaAs(110) 面的 As 键上吸附 Cl 的定域态密度

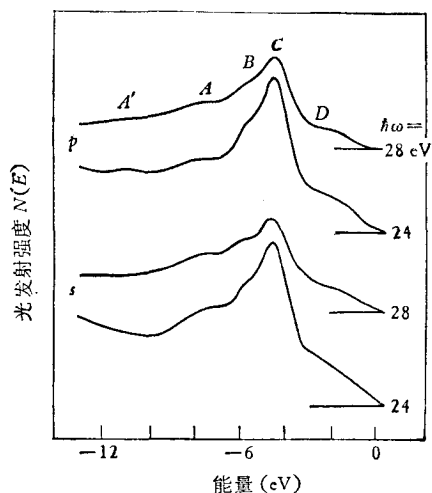


图 3 Cl/GaAs 偏振光电子谱的结果 (引自文献 [7])

的悬挂键. Cl 原子在 GaAs (110) 理想表面上的吸附有两种可能的构型; 一种是吸附在 As 的悬挂键上, 另一种是吸附在 Ga 的悬挂键上, 如图 1 所示.

分别对这两种构型作了计算. 当 Cl 原子沿着悬挂键移动时, 两种构型都可以找到体系总能量的最低点. 当 Cl 与表面 Ga 原子距离为 $1.69 \text{ \AA}$ 时, 图 1 的构型 (a) 能量最低. 在构型 (b) 中当 Cl 与表面 As 原子距离为 $1.85 \text{ \AA}$ 时总能量最低. 并且二者的吸附能都是负的. 这说明若只从理论计算的角度来看, 二者都有可能吸附. 但是从态密度的分布来看, 与实验偏离较远. 图 2 是这两种吸附的定域态密度. 图 3 是实验^[7]的观测结果. 从与实验的比较中可以看出, Cl 的吸附主峰离价带顶太近. 而且从波函数的组成中, 分辨不出对应于 c 峰的 Cl 的 $p_x p_y$ 态和 As 的 $p_x p_y$ 态的贡献, 也分辨不出 Cl 的 p_x 和 As 的 p_x 态构成的 a 峰. 换句话说, 态密度与实验不符合.

三、弛豫表面的吸附

关于 GaAs (110) 面的弛豫问题争论很多. 究竟 GaAs (110) 面旋转弛豫的角度是 27° ^[4], 还是 19° ^[8]. 作者们^[5,6]曾用集团模型计算得到弛豫 18° 的结论. 本文仍在弛豫 18° 的 GaAs (110) 面上讨论 Cl 的吸附.

用自洽的 EHT 方法计算吸附前后体系能量的变化. 记吸附前 GaAs (110) 清洁弛豫表面的能量为 E_0 , Cl 原子的能量为 E_{Cl} , 吸附后 GaAs (110) + Cl 的体系总能量为 E_{tot} , 若

$$\Delta E = E_{\text{tot}} - E_0 - E_{\text{Cl}}$$

为负, 表示有可能吸附, 否则不能吸附.

考虑了两种吸附构型 (I) 和 (II) (见图 4). 构型 (I) 是 Cl 原子在表面 As 原子的上方沿垂直于 (110) 面的方向移动, 构型 (II) 是 Cl 原子在表面 Ga 原子的上方沿垂直于 (110) 面的方向移动. 这两种构型都可以找到能量 ΔE 的最低点.

关于构型 (II), 当 Cl 处于 (110) 面弛豫向下的 Ga 原子上方时, 与 Ga 原子距离约 $2.08 \text{ \AA}$ 时体系总能量最低. 但此时 $\Delta E_{\text{II}} > 0$, 表示 Cl 原子在此位置是相斥的. 计算还表明, 在此位置 Cl 原子占有过多的电荷, 与实验也不符合.

关于构型 (I) 的计算表明, 当 Cl 处于 (110) 面上方约 $1.98 \text{ \AA}$ 处体系能量最低. 由于表面弛豫的结果, As 原子向外伸出, 故 Cl 与伸出表面的 As 原子的距离为 $1.86 \text{ \AA}$. 此时吸附能 $\Delta E_{\text{I}} = -0.45 \text{ eV}$. 说明 Cl 原子有可能在 As 原子的上方被吸附. 在此平衡位置, Cl 上的电子数为 7.28, 即 GaAs 本底向吸附的 Cl 原子转移了 0.28 个电子, 与文献 [7] 中理论计算结果符合较好. 此外, 吸附原子 Cl 与表面 As 原子结成很强的键, Cl—As 键上约有 0.64 个电子, 与 GaAs 中 As 和 Ga 之间的键相当. 而 Cl 原子与表面 Ga 原子之间没有键合.

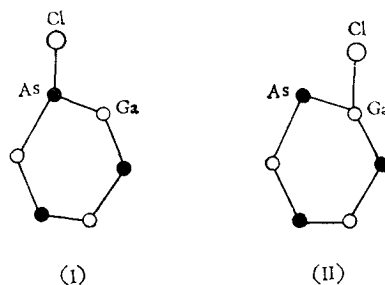


图 4 弛豫表面吸附模型示意图

图 4 是 Cl 在 As 上方(构型 I)和 Ga 上方(构型 II)被吸附的态密度. 在构型 I

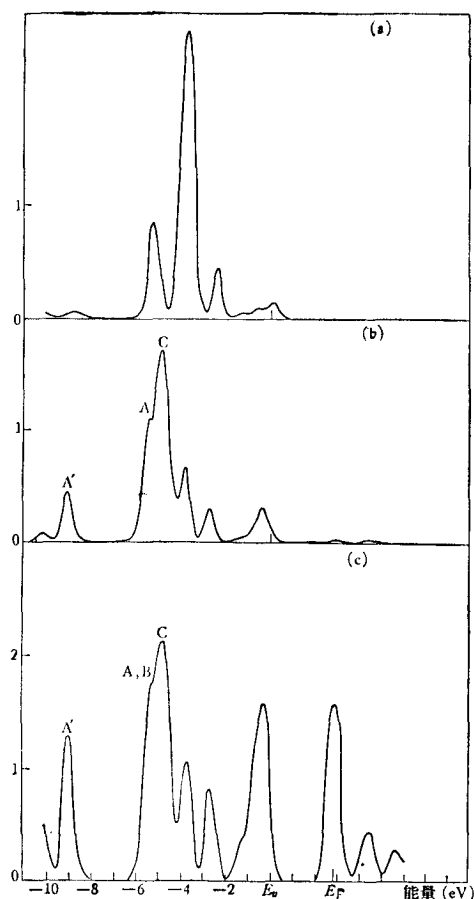


图 5 Cl 在弛豫的 GaAs (110) 面上的吸附
(a) 为吸附在 Ga 顶上方的 Cl 的定域态密度;
(b) 为吸附在 As 顶上方的 Cl 的定域态密度;
(c) 为 Cl 在 As 顶吸附时, Cl 和表面 GaAs 层的定域态密度

的态密度[图 5 (b) 和 (c)] 中, 吸附主峰是 c 峰, c 峰距价带顶的距离约在 4.8—5eV 之间. c 峰主要是 Cl 原子的 p_x 和 p_y 态的贡献, 也有表面 As 原子的 p_x 和 p_y 态的部分贡献, 它包含了吸附原子与表面 As 原子的成键态. Cl 的 p_z 峰与表面 As 的 p_z 态构成 a 峰和 a' 峰, Ga 的 s 态构成 b 峰, 在态密度中 a' 峰距价带顶约 9—10eV, a 峰则与 b 峰合并, 距价带顶约 5.5eV 左右. 除 a 峰和 a' 峰高于实验观测以外, 其它 b 峰和 c 峰的位置与实验符合较好. 而在构型 II 的态密度[图 5(a)] 中, 成键峰距价带顶的距离太近. Cl 原子与表面 Ga 原子的成键态的能量太高, 使 Cl 不能吸附在 Ga 顶的上方.

根据上面的计算可以确定, Cl 只能吸附在弛豫的 GaAs (110) 面上, 并且位于弛豫向上的表面 As 原子的上方, 与 As 成键.

四、讨 论

实验和理论计算都证实, GaAs (110) 的清洁表面在禁带中不存在表面态, 即禁带中没有费密能级的钉扎. 但吸附以后, 情况就不一样了. Al 在 GaAs(110) 表面吸附时, Al 将取代表面 Ga 原子, 形成 AlAs 层^[10,11], 表面 Ga 原子跳出 (110) 面, 此时在禁带中出现了由跳出表面的 Ga 原子构成的态, 而在距导带

底约 0.2—0.3eV 处有一半满态. 本文对 Cl 吸附的计算表明, 在导带底的下面约 0.23eV 处也存在一半满态, 可以接受电子. 这都说明在禁带中有费密能级的钉扎, 这是吸附表面与清洁表面的不同之处. 有人认为, Al 吸附时禁带中出现费密能级的钉扎是由于跳出表面的 Ga 原子构成的. 但从本文的计算来看, 当 Cl 吸附时, Ga 并未跳出表面, 也同样有费密能级的钉扎. 这个结果说明, 任何外界的微扰都有可能导导致费密能级的钉扎.

从计算得到的波函数中还可以清楚地看出吸附后电子态的构成. 在模型 (I) 中, 吸附的主峰 c 主要是 Cl 原子的 p 态贡献, 也有表面 As 的 s 态和 p 态的贡献, 包含了 Cl 和表面 As 的成键态. 而在导带的上方, 可以找到 Cl 与表面相互作用构成的反键态, 这些态相当高. 在这些态的干扰下, 原来处于导带底部的表面 Ga 的悬挂键构成的态向下移动, 被推进了禁带, 构成了费密能级的钉扎. Mele 和 Joannopoulos^[9] 曾研究过有缺陷的 GaAs

(110) 面, 讨论了 p 型和 n 型的 GaAs, 认为当表面 As—Ga 键断裂时, n 型 GaAs 的费密能级移到导带底下约 0.2—0.3eV 处. 可见构型 (I) 的吸附与有缺陷的 n 型材料费密能级的钉扎相似.

另外, 模型 (II) 的波函数与模型 (I) 有显著的差异, 模型 (II) 的价带中 Cl 原子与 Ga 原子的成键态相当高, 而且还存在一些近乎 Cl 原子 p 态的非键态. 这样一来, 就把价带顶往上推, 进入禁带, 构成费密能级的钉扎. 这些非键态的能量与成键态的能量都高于模型 (I) 的 c 峰对应的能量. 因此模型 (II) 的总能量高于模型 (I), c 峰的位置也高于实验观测的值. 所以模型 (II) 不能表示 Cl 在 GaAs (110) 面的吸附. 换言之, Cl 应该在表面 As 原子的上方被吸附. 模型 (II) 的费密能级在价带顶上约 0.2—0.3eV 处. 根据文献 [9] 的研究, 这与 p 型材料当表面 As—Ga 键断裂时的电子态的特征比较相似.

参 考 文 献

- [1] P. Pianetta, I. Lindau, C. Garner and W. E. Spicer, *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 1356.
- [2] R. Ludeke, *Solid State Comm.*, **21**(1976), 815.
- [3] 张开明、叶令, 物理学报, **29**(1980), 1596.
- [4] S. Y. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstik and M. A. Van Hove, *Phys. Rev. B*, **15**(1978), 3303.
- [5] Zhang Kaiming and Yeh Ling, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1980), 506.
- [6] 张开明、叶令, 物理学报, **29**(1980), 686.
- [7] G. Margaritondo, J. E. Rowe *et al.*, *Phys. Rev. B*, **20**(1979), 1538.
- [8] K. C. Pandey, J. L. Freeouf and D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.*, **14**(1977), 904.
- [9] J. D. Joannopoulos and E. J. Mele, *Phys. Rev. B*, **19**(1979), 2928.
- [10] E. J. Mele and J. D. Joannopoulos, *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**(1979), 1154.
- [11] D. J. Chadi and R. Z. Bechraeh, *ibid.*, **16**(1979), 1159.

THE CHEMISORPTION OF Cl ON THE GaAs(110) SURFACE

ZHANG KAI-MING YE LING

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

ABSTRACT

There are two problems involved in the Cl chemisorption on the GaAs (110) surface, one is whether Cl adsorbs on the relaxed surface or on the unrelaxed one, while the other is whether Cl bonded with the surface anion or with the cation. The present work indicates that the Cl atom adsorbs on the relaxed GaAs (110) surface and is bonded with the surface As. The density of states calculated from this configuration seems to agree well with existing experimental results.