

Si, GaAs(111) 表面弛豫效应

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所)

1982 年 12 月 9 日收到

提 要

本文将赝原子轨道的线性组方法应用于计算半导体表面电子结构。除了赝势的形状因子以外,不引入任何可调参量。用这方法计算了 Si 和 GaAs(111) 理想表面和弛豫表面的电子态和波函数。Si 的结果与 Appelbaum 和 Hamann 的自洽计算结果在表面能级位置和表面电荷分布两方面都符合得比较好。计算结果表明,当表面 Si 或 Ga 原子向内位移时,表面能级向上移动;表面 As 原子向外位移时,表面能级向下移动。同时,表面态波函数的性质往往也发生较大的变化。

一、引 言

由于半导体表面原子和体内原子周围势场的不同,表面原子的排列通常和体内不同,产生弛豫或重构。实验上研究表面原子弛豫主要通过低能电子衍射(LEED)。另外,还可以通过各种表面电子谱,如紫外光电子谱(UPS)、角分辨光电子谱等,利用表面弛豫对电子能谱的效应来研究它^[1]。为了研究表面弛豫对电子能谱的效应,Appelbaum 和 Hamann^[2](以下简称 A-H)首先比较精确地利用自洽方法计算和比较了 Si(111) 面理想表面和弛豫表面的电子态。以后,对 GaAs(110) 面表面弛豫,通过实验和理论比较,也得到了很好的了解。但是,总的来说,对半导体表面原子的弛豫,特别是非自然解理面表面原子的弛豫了解得并不很多。最近,在实验上对 GaAs(111) 面已经有了一些 UPS 方面的工作^[3]。在理论上,自从文献[2]发表以后,又出现了各种的方法,如经验紧束缚方法^[4]、键轨道方法^[5]、Hückel 方法^[6]以及自洽赝势方法^[7]等等。这些方法中,前三种是属于经验或者半经验的,有一些可调参量通过与实验的比较确定,因此只能给出定性的结果。自洽赝势方法是属于第一原理性质的,它能给出定量的结果。但是这种方法要求几百个平面波作为基矢,计算量很大,同时它的波函数以平面波线性组合表示,物理意义很不明显。

本文利用文献[8]所发展的赝原子轨道线性组合的方法(LCPAO)计算表面电子态,研究 Si 和 GaAs(111) 表面的弛豫效应。LCPAO 采用经验赝势^[9]作为晶体势,用四个高斯轨道 s, p_x, p_y, p_z 拟合每一个原子的价电子轨道。每一个轨道的局域参量通过比较布里渊区 Γ 点能量加以确定。这些轨道称为赝原子轨道。由 LCPAO 计算的能带与平面波方法计算的能带,不仅价带,而且导带也符合得很好。利用同样的赝势和这组赝原子轨道来研究表面问题时,就不再引入任何可调参数。我们希望利用这种方法能得到一些比较定量

的结果,并使表面态波函数具有比较明显的物理意义,同时计算工作量又不是太大.

二、物理模型

与通常研究表面的方法一样,采用平板(Slab)模型. 平板面平行于要研究的晶体表面,平板由若干层原子组成. 每个平板具有两个表面,只要平板不是太薄,则平板的电子态既包括了表面电子态,又包括了体内电子态.

先考虑三维晶体. 假设晶体势 $V(\mathbf{r})$ 由每个原子的原子势 $v_i(\mathbf{r})$ 叠加而成,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} v_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \boldsymbol{\tau}_j), \quad (1)$$

其中 $\mathbf{R}_i$ 为元胞坐标, $i = 1, 2$ 代表一元胞内的两类原子, $\boldsymbol{\tau}_j$ 为第 j 类原子在元胞内的相对坐标. $V(\mathbf{r})$ 具有晶格的周期性,可以在倒格矢空间展开,

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2)$$

$$V(\mathbf{G}) = \frac{1}{V} \int V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (3)$$

其中 $\mathbf{G}$ 为三维晶体倒格矢的基矢. 将(1)式代入(3)式,得到

$$V(\mathbf{G}) = \sum_j e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_j} v_j(\mathbf{G}), \quad (4)$$

$$v_j(\mathbf{G}) = \frac{1}{Q} \int v_j(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (5)$$

其中 Q 为元胞体积. 通常称 $v_j(\mathbf{G})$ 为势的形状因子. 设 $v(\mathbf{r})$ 为球对称的, $v(\mathbf{r}) = v(r)$, 则 $v_j(\mathbf{G}) = v_j(G)$, 只与 G 的大小有关. 经验势相对于某一定的元胞体积 Q_0 , 对于前几个小 G ($|G|^2 = (3, 4, 8, 11)(2\pi/a)^2$), 给定了 $v_j(G)$ 的数值^[9].

假设平板晶体势也是由原子势叠加而成,为了使平板晶体势也具有三维周期性,在垂直于表面的方向,周期地放置这样的平板. 相邻平板之间隔开一定的空原子层,以保证各平板的势不致重叠. 在平板平面内,取两个基矢,再在垂直于平板的方向上(以后简称为 z 方向),取长度为两个平板间平移距离的第三个基矢. 由这三个基矢组成的元胞,对于这个系统来说,也具有三维周期性. 因此以上(1)–(5)式形式上仍适用. 但(4)式中对 j 求和,应理解为对大元胞内所有原子求和,(5)式中 Q 为大元胞体积.

可以把(4)式改写为

$$V(\mathbf{G}) = \frac{Q}{Q_s} \sum_j v_j(G) \sum_l e^{-i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_{lj}} \quad (6)$$

其中 Q_s 为大元胞体积, $\boldsymbol{\tau}_{lj}$ 代表大元胞内第 l 层第 j 类原子的坐标, $v_j(G)$ 仍归一至三维元胞体积 Q . 由于平板系统的 z 方向基矢比三维晶体的基矢大得多,因此倒格矢基矢 G_z 相对就小得多. 但经验势只给出了 $|G|^2 = (3, 4, 8, 11)(2\pi/a)^2$ 的 $v_j(G)$ 值,因此在利用(6)式时就遇到了困难.

为此,我们用下列函数来拟合 $v_j(G)$ ^[7]:

$$v(G) = \frac{a_1(G^2 - a_2)}{e^{a_3(G^2 - a_4)} + 1}, \quad (7)$$

使 $|\mathbf{G}|^2 = (3, 4, 8, 11)(2\pi/a)^2$, $v_i(\mathbf{G})$ 等于经验赓势值, 就得到关于 a_1, a_2, a_3, a_4 的一个非线性方程组. 对 Si, Ga, As 解得的 a_1, a_2, a_3, a_4 值列于表 1.

表 1 经验赓势的拟合参量

	a_1	a_2	a_3	a_4	归一化体积 (a.u.)
Si	0.2529	2.1743	0.7787	2.0080	169
Ga	0.1265	2.5214	1.7705	3.7979	152
As	0.2169	2.8244	0.9340	2.5991	152

由 (7) 式和表 1 给出的 Si, Ga, As 的 $v_i(\mathbf{G})$ 见图 1(a), 其中黑点是经验赓势值. 图 1(b) 为傅氏变换后的原子赓势 $v_i(r)$.

$$v_i(r) = \frac{Q}{(2\pi)^3} \int v_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{G}. \quad (8)$$

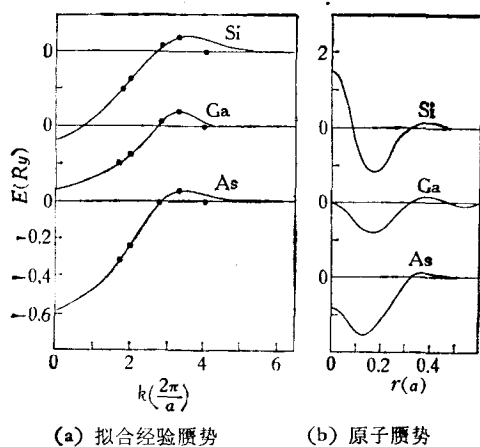


图 1

三、波函数和久期方程

每个原子有四个赓原子轨道,

$$\begin{aligned} \phi_s(\mathbf{r}) &= \left(\frac{2\alpha_s}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_s r^2} \\ \phi_{p_x}(\mathbf{r}) &= \frac{2^{\frac{7}{4}} \alpha_p^{\frac{5}{4}}}{\pi^{\frac{3}{4}}} x e^{-\alpha_p r^2}. \end{aligned} \quad (9)$$

其中前面系数为归一化系数, α_s, α_p 为高斯轨道的局域参量. 对于 Si, Ga, As, 它们的数值已经在文献[8]中确定. 令

$$\alpha = \left(\frac{x}{a} \right)^2, \quad (10)$$

其中 a 为晶格常数, 相应的 x 值列于表 2.

由赓原子轨道组成在平板平面内的 Bloch 波函数为

表 2 原子轨道的局域参量

	Si	Ga	As
x_s	3.62	3.53	4.50
x_p	3.89	3.53	4.50

$$\phi_{l,mj} = \frac{1}{\sqrt{N_{\parallel}}} \sum_i e^{i\mathbf{k}_{\parallel} \cdot (\mathbf{R}_i + \mathbf{r}_{li})} \phi_m(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i - \mathbf{r}_{li}), \quad (11)$$

其中指标 l 代表原子层数, m 为轨道类, j 为原子类. $\phi_{l,mj}$ 又可对平面内的平面波展开

$$\phi_{l,mj} = \frac{1}{\sqrt{s}} \sum_{\mathbf{G}_{\parallel}} \alpha_{lm}^j(z, \mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel} + \mathbf{G}_{\parallel}) \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}, \quad (12)$$

其中 $\mathbf{k}_{\parallel}$, $\mathbf{G}_{\parallel}$, $\mathbf{r}_{\parallel}$ 都代表平面内的矢量, $\mathbf{G}_{\parallel}$ 为倒格矢, s 为平面的面积. 以下为了书写简洁, 在不会混淆的场合, 将脚标 $\parallel$ 去掉.

由(11)和(12)式得

$$\alpha_{lm}^j(z, \mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{\sqrt{s}}{s} \int \phi_{l,mj}(\mathbf{r}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_{lj}} \phi_m(z', \mathbf{k} + \mathbf{G}), \quad (13)$$

其中,

$$\begin{aligned} \phi_m(z', \mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{Q}_{\parallel}}} \int \phi_m(\mathbf{r}') e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}_{\parallel}, \\ z' &= z - z_{jl}, \end{aligned} \quad (14)$$

z_{jl} 为 $\mathbf{r}_{jl}$ 的 z 分量, $\mathcal{Q}_{\parallel}$ 为平面元胞的面积.

将(9)式代入(14)式, 就可求得

$$\begin{aligned} \phi_s(z', \mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \left(\frac{2\pi}{\mathcal{Q}_{\parallel}\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left[-\alpha z'^2 - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{4\alpha}\right], \\ \phi_{px}(z', \mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \left(\frac{2\pi}{\mathcal{Q}_{\parallel}\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{i}{\sqrt{\alpha}}(k_x + G_x)\right] \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \\ &\quad \times \exp\left[-\alpha z'^2 - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{4\alpha}\right], \\ \phi_{py}(z', \mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \left(\frac{2\pi}{\mathcal{Q}_{\parallel}\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \left[-\frac{i}{\sqrt{\alpha}}(k_y + G_y)\right] \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \\ &\quad \times \exp\left[-\alpha z'^2 - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{4\alpha}\right], \\ \phi_{pz}(z', \mathbf{k} + \mathbf{G}) &= \left(\frac{2\pi}{\mathcal{Q}_{\parallel}\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{z'\alpha^{\frac{3}{4}}}{\pi^{\frac{1}{4}}}\right) z' \exp\left[-\alpha z'^2 - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{4\alpha}\right]. \end{aligned} \quad (15)$$

以 Bloch 函数(12)式作为基函数, 将它们的线性组合代入薛定谔方程, 可得到久期方程为

$$|H_{lmj, l'm'j'} - ES_{lmj, l'm'j'}| = 0, \quad (16)$$

其中 $H_{lmj, l'm'j'}$ 和 $S_{lmj, l'm'j'}$ 分别为哈密顿量矩阵元和重叠积分. 哈密顿量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}_1, \mathbf{G}} V(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{G}_1 + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (17)$$

利用(12)式, 可以求得重叠积分为

$$\begin{aligned}
 S_{lmj, l'm'j'} &= \langle lmj | l'm'j' \rangle \\
 &= \sum_{\mathbf{G}} \int \alpha_{lm}^{j*}(z - z_{jl}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) \alpha_{l'm'}^{j'}(z - z_{j'l'}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) dz.
 \end{aligned} \quad (18)$$

动能算符矩阵元为

$$\begin{aligned}
 &\langle lmj | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | l'm'j' \rangle \\
 &= \sum_{\mathbf{G}} \left[\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \int \alpha_{lm}^{j*}(z - z_{jl}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) \alpha_{l'm'}^{j'}(z - z_{j'l'}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) dz \right. \\
 &\quad \times (z - z_{j'l'}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) dz - \int \alpha_{lm}^{j*}(z - z_{jl}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) \\
 &\quad \times \left(\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \alpha_{l'm'}^{j'}(z - z_{j'l'}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) dz \left. \right].
 \end{aligned} \quad (19)$$

势能算符矩阵元为

$$\begin{aligned}
 &\langle lmj | V(\mathbf{r}) | l'm'j' \rangle \\
 &= \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} \left[\sum_{G_2} V(G_2, \mathbf{G} - \mathbf{G}') \int \alpha_{lm}^{j*}(z - z_{jl}, \mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{iG_2 z} \alpha_{l'm'}^{j'}(z - z_{j'l'}, \right. \\
 &\quad \left. \mathbf{k} + \mathbf{G}') dz \right].
 \end{aligned} \quad (20)$$

利用(13), (15)式就可计算上述各量. 计算过程是冗长的, 但是直接的. 由于计算结果的表达式很长, 以下只列出 s 态的结果.

$$\begin{aligned}
 &\langle lsj | l's'j' \rangle \\
 &= \frac{2\pi}{Q_{||} \sqrt{\alpha\alpha'}} \left(\frac{2\sqrt{\alpha\alpha'}}{\alpha + \alpha'} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha/2(z_{jl} - z_{j'l'})^2} \\
 &\quad \sum_{\mathbf{G}} \exp \left[i\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_{jl} - \boldsymbol{\tau}_{j'l'}) - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2\bar{\alpha}} \right];
 \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned}
 &\langle lsj | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 | l's'j' \rangle \\
 &= \frac{2\pi}{Q_{||} \sqrt{\alpha\alpha'}} \left(\frac{2\sqrt{\alpha\alpha'}}{\alpha + \alpha'} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha/2(z_{jl} - z_{j'l'})^2} \sum_{\mathbf{G}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\hbar^2 \bar{\alpha}}{2m} [1 - \bar{\alpha}(z_{jl} - z_{j'l'})^2] \right\} \\
 &\quad \times \exp \left[i\mathbf{G} \cdot (\boldsymbol{\tau}_{jl} - \boldsymbol{\tau}_{j'l'}) - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2\bar{\alpha}} \right];
 \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned}
 &\langle lsj | V(\mathbf{r}) | l's'j' \rangle \\
 &= \frac{2\pi}{Q_{||} \sqrt{\alpha\alpha'}} \left(\frac{2\sqrt{\alpha\alpha'}}{\alpha + \alpha'} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha/2(z_{jl} - z_{j'l'})^2} \\
 &\quad \times \sum_{\mathbf{G}''} \left[\sum_{G_2} \exp \left[\frac{iG_2}{\alpha + \alpha'} (\alpha z_{jl} + \alpha' z_{j'l'}) - \frac{G_2^2}{4(\alpha + \alpha')} \right] \right. \\
 &\quad \left. \times V(G_2, \mathbf{G}'') \right] \cdot \left[\sum_{\mathbf{G}} \exp \left[i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_{jl} - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{4\alpha} \right] \right]
 \end{aligned}$$

$$-i(\mathbf{G} - \mathbf{G}'') \cdot \boldsymbol{\tau}_{j'j''} - \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{G}'')^2}{4\alpha'} \Big] \Big]. \quad (23)$$

四、(111) 表面几何和投影表面能带

以上各节讨论的公式对任意表面都是适用的。下面具体考虑 (111) 表面的情形。

(111) 表面上, 原子的一个键被切断, 形成悬键, 其余三个键对称地伸向表面下面, 与下一层原子的键相接。这样一层 A 原子, 一层 C 原子向下排列 (我们用 A, C 区分一元胞内两类原子)。各层原子都平行于表面。在层平面内, 原子按照正三角形排列。各原子之间的距离列于图 2 中, 单位为晶格常数 a 。

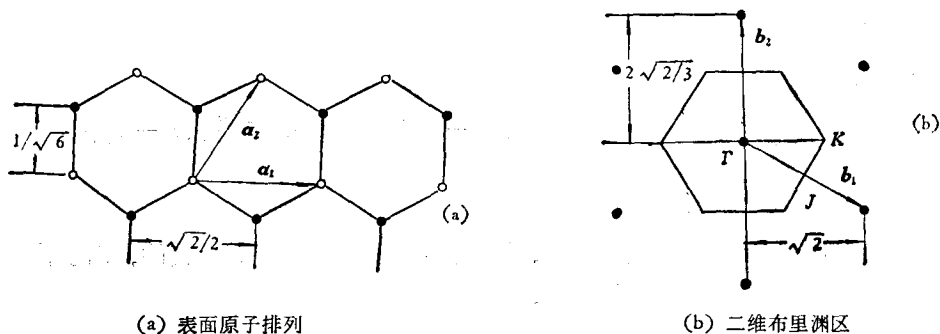


图 2

在层平面内, 取基矢

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1 &= \frac{\sqrt{2}}{2} a \mathbf{i}, \\ \mathbf{a}_2 &= \left(\frac{\sqrt{2}}{4} \mathbf{i} + \frac{\sqrt{6}}{4} \mathbf{j} \right) a. \end{aligned} \quad (24)$$

可以求得平面倒格矢基矢

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 &= \frac{1}{a} \left(\sqrt{2} \mathbf{i} - \sqrt{\frac{2}{3}} \mathbf{j} \right), \\ \mathbf{b}_2 &= \frac{1}{a} 2 \sqrt{\frac{2}{3}} \mathbf{j}. \end{aligned} \quad (25)$$

平面元胞面积

$$\Omega_{\parallel} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2. \quad (26)$$

由倒格矢基矢(25)式组成的布里渊区是正六边形, 见图 2。对称点 Γ, J, K 也在图上标出。

为研究表面能带结构, 利用投影能带^[10]是方便的。投影能带是这样构造的: 先取三维理想晶体, 构造一最小的三维元胞, 使得它与二维的表面元胞是相容的。也就是它的两

个基矢必须是平面基矢 (24) 式, 第三个基矢必须在 z 方向. 在 (111) 表面的情形为

$$\alpha_3 = \sqrt{3} a k. \quad (27)$$

在二维布里渊区中任意一点 $k_{\parallel}$ 的允许能量是在所有点 $(k_{\parallel}, k_2)$ 上的能量本征值.

$$-\frac{1}{2\sqrt{3}a} \leq k_2 \leq \frac{1}{2\sqrt{3}a} \quad (28)$$

因此对应于二维布里渊区的一个 $k_{\parallel}$ 点, 就有一个子能带. 不同 $k_{\parallel}$ 点的子能带组成了投影能带. Si 和 GaAs(111) 面的投影能带分别示于图 3 和图 5.

五、计算结果

1. Si 用以上方法计算了理想表面和弛豫表面两种情形. 弛豫的大小取得与文献[2]一致, 也就是考虑到当没有表面时, 每个原子对它的每一个键贡献一个价电子. 当形成表面时, 它的悬键上没有电子, 因此其它三个键每个键分到 $4/3$ 个电子. 键被加强了, 长度缩短, 使最外层原子向内位移. 按照 Pauling^[11], 由于“键级” (bond order) n 由 1 增加到 $4/3$, 键的长度按照下列公式变化. 对于键缩短的情况 ($n \geq 1$),

$$R(n) = R(1) - 0.71 \lg n (\text{\AA}). \quad (29)$$

对于键伸长的情况 ($n \leq 1$),

$$R(n) = R(1) - 0.60 \lg n (\text{\AA}). \quad (30)$$

将 $n = 4/3$ 代入 (29) 式, 可求得键缩短 $0.0887 \text{\AA}$, 结果使最外层原子向内位移 $0.33 \text{\AA}$.

计算结果大部分能级都落在投影能带中, 表明它们是体能级. 而在禁带中的能级则是表面能级. 理想表面和弛豫表面能级都画在图 3 中. 表面能级位置和波函数列于表 3. 表中能级位置是相对于价带顶的. 波函数栏中, 只列出了波函数中最外层原子的 s 和

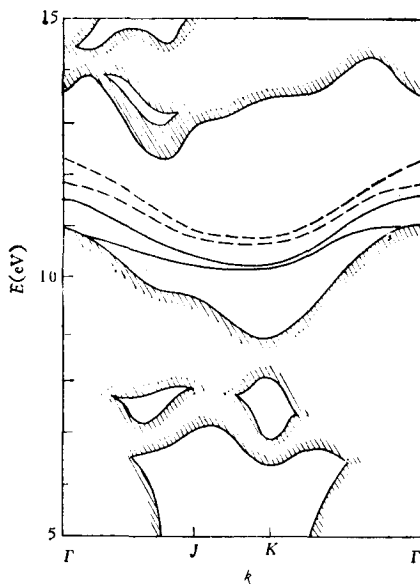


图 3 Si(111) 面的投影能带和表面能级 虚线为弛豫表面能级

表 3 Si 理想和弛豫(111)面的表面能级和波函数

	理 想			弛 豫		
	能 级 (eV)	波 函 数		能 级 (eV)	波 函 数	
		s	p_z		s	p_z
Γ	0.587	0.047	-1.944	0.764	1.083	-2.199
				1.274	-1.830	2.127
J	-0.557	-0.997	-1.940	-0.070	0.534	2.292
	-0.806	1.229	2.010	-0.285	-0.745	-2.320
K	-0.767	-1.142	-2.203	-0.309	0.845	2.437
	-0.847	1.180	2.212	-0.408	0.867	2.424
	-8.049	3.017	-0.144	-8.408	2.824	-0.073

p_x 轨道分量. 由于 p_x 和 p_y 分量较小, 不再列出.

由图和表可见, 弛豫时禁带中的表面能级都向上移, 在 K 点的低表面能级 (-8eV) 向下移. 同时, 波函数的组成也发生变化. 在 Γ 点, 由 p_z 态变为悬反键态; 在 J 点, 悬键态成分减少, p_z 态成分增加; 在 K 点, p_z 态成分也增加.

为了考察计算的正确程度, 我们和 A-H 的自洽计算结果^[2]作一比较. 能级位置的比较列于表 4.

表 4 能级位置与自洽计算结果^[2]的比较

(eV)	理 想		弛 豫	
	A-H	本 文	A-H	本 文
Γ	0.61	0.587	0.88	0.764 1.274
			-1.95	-1.474 -1.481
				-1.414 -1.421
J			-12.87	
	0.03	-0.557 -0.806	0.04	-0.070 -0.285
			-3.55	-3.123 -3.160
			-10.67	-8.075 -8.647

我们的计算一般同时产生两个能级, 这是由于平板有两个表面, 对于 Si 来说, 两个表面能级是共振的. 共振相互作用使得两个能级之间有一定距离. 比较 A-H 和本文的结果, 可以看到, 对于禁带中的表面能级, 它们基本上是相符的, 除了理想表面的 J 点. 按照 A-H, 这一点的能量在由理想变到弛豫时, 基本不变 (由 0.03eV 变至 0.04eV), 似乎是有问题的. 其它的能级都位于投影能带之内, 我们也找到了相应的能级.

表面附近电荷密度分布的比较示于图 4 中. 左边的图是从文献 [2] 上描下来的. 右边的图是本文的结果. 由于采用了原子轨道的线性组合, 在一个原子附近, 电荷密度主要由它的轨道分量决定. 在通过某一表面原子的 z 轴上, 波函数可近似地取为

$$\begin{aligned}\psi &\approx c\phi_s + b\phi_{p_z} \\ &= c\left(\frac{2\alpha_s}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_s r^2} + b\left(\frac{2\alpha_p}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} z e^{-\alpha_p r^2},\end{aligned}\quad (31)$$

其中系数 c , b 就是表 3 中的波函数分量. 利用 (31) 式, 我们求得了通过表面原子的 z 轴上, 表面能级电荷密度的变化情形. 图 4(a) 为理想表面、 J 态, 4(b) 为弛豫表面、 J 态, 4(c) 为弛豫表面、 Γ 态的电荷密度. 由图可见, 我们的结果与 A-H 自洽计算的结果符合得很好, 电荷密度峰值的相对大小和位置都基本一致 (其中图 4(c) 的左图是 XY 平面平均结果). 由图说明, 理想表面的 J 态基本上是悬键态, 弛豫表面的 J 态则接近于 p_z 态. 弛豫表面的 Γ 态是悬反键性质. 电荷密度分布与自洽计算结果符合一致, 这说明本文所取的赝原子轨道基本上代表了晶体中价电子在赝势场中的波函数.

2. GaAs 同样也计算了理想表面和弛豫表面两种情形. 弛豫表面又分为 Ga 弛豫和 As 弛豫. 类似 Si 弛豫的模型, 认为没有表面

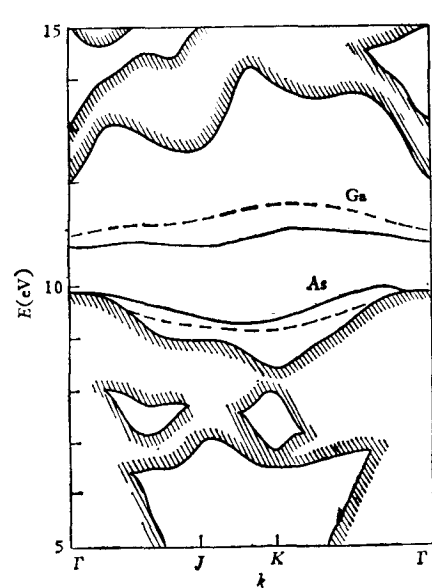


图 5 GaAs(111) 面的投影能带和表面能级
虚线为弛豫表面能级

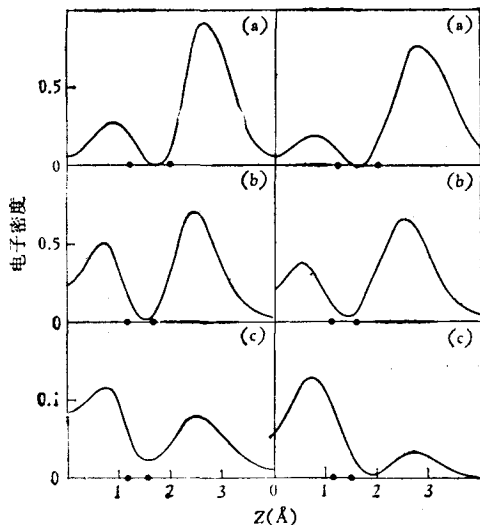


图 4 Si(111) 面表面原子附近电子密度分布
黑点表示原子 z 坐标

时, 每个 Ga 原子对每个键贡献 $3/4$ 个电子, 每个 As 原子贡献 $5/4$ 个电子. 当 Ga 原子位于表面时, 表面悬键上没有电子, 其余三个键每个键由 Ga 原子分到 1 个电子, 因此键级由 1 增加到 $5/4$. 当 As 原子位于表面时, 表面悬键上有两个电子, 其余三个键每个键分到 1 个电子, 键级由 1 减小为 $3/4$. 按照 (29) 和 (30) 式可以算出表面 Ga 原子向内移动 $0.26 \text{ \AA}$, 表面 As 原子向外移动 $0.19 \text{ \AA}$ [6].

计算的表面能级和波函数分别示于图 5 和表 5 中. 由图可见, 在禁带中有两个表面能级, 高的为 Ga 原子表面能级, 低的为 As 原子表面能级. 在 Ga 弛豫的情形, Ga 表面能级向上移; 在 As 弛豫的情形, As 表面能级向下移.

由表 5 可见, 当由理想表面变为弛豫表面时, 除了 Γ 点外, 其余点的波函数类型变化不大. 在 Γ 点, 波函数由悬键态变为 s 态和悬反键态.

六、讨 论

1. 我们用赝原子轨道线性组合法计算的 Si(111) 表面电子态的结果与 A-H 自洽方法的

表5 GaAs 理想和弛豫 (111) 面的表面能级和波函数

		理 想			弛 豫		
		能 级 (eV)	波 函 数		能级 (eV)	波 函 数	
			s	p_z		s	p_z
Ga 表 面 态	Γ	0.872	1.570	1.439	1.181	2.615	0.679
					1.839	2.885	-2.149
	J	0.878	2.356	2.411	1.411	2.175	2.599
	K	1.180	-2.184	-2.986	1.732	1.816 -0.462i	3.238 -0.824i
As 表 面 态	J	-0.477	-0.841	2.734	-0.679	0.802	-2.527
	K	-0.577	0.969 -0.263i	-3.112 +0.846i	-0.780	-0.973	3.110

结果在能级位置和波函数特征方面都符合得很好。本文的方法虽然不是自洽的,但是它考虑了弛豫时原子赝势的移动和原子轨道的移动,因此包含了原子移动所引起的大部分效应。

2. GaAs(111) 面电子态目前虽然有了一些实验结果^[3],但是要将理论计算结果直接与实验比较还是有困难的。一是实验资料太少,对表面原子的结构(重构、弛豫)还不清楚,二是理论上还需计算态密度。但是本文的结果给出了表面态能带结构和弛豫效应的一般性质,可以作为实验分析的依据。

作者对黄昆教授的指导表示感谢。

参 考 文 献

- [1] D. J. Chadi, *Phys. Rev. B*, **18**(1978), 1800.
- [2] J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **31**(1973), 106.
- [3] W. Ranke, K. Jacobi, *Solid State Commun.*, **13**(1973), 705.
- [4] K. C. Pandey, J. C. Phillips, *Phys. Rev. B*, **13**(1976), 750.
- [5] F. Casula *et al.*, *Solid State Commun.*, **30**(1979), 309.
- [6] M. Nishida, *J. Phys. C*, **14**(1981), 535.
- [7] M. Schlüter, M. L. Cohen *et al.*, *Phys. Rev. B*, **12**(1975), 4200
- [8] 夏建白, 半导体学报, **4**(1983), 1.
- [9] M. L. Cohen, V. Heine, *Solid State Phys.*, **24**(1970), 38.
- [10] E. Caruthers, L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, **10**(1974), 376.
- [11] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd, (1960).

RELAXATION EFFECTS OF THE (111) SURFACE OF Si AND GaAs

XIA JIAN-BAI

(*Institute of Semiconductors, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The method of linear combination of pseudoatomic orbitals is applied to calculate the surface electronic structure of semiconductors. Besides the form factors of pseudopotential, the method does not introduce any adjustable parameters. The electronic states and wave functions of the ideal and relaxed (111) surfaces of Si and GaAs are calculated. The results of Si are compared with Appelbaum and Hamann's results of self-consistent calculation, it is found that both results are consistent well about the position of surface energy levels and distribution of surface electronic charges. It is shown that the surface energy levels shift upward when the Si or Ga atoms at the surface move inward, and shift downward when the As atoms at the surface move outward. At the same time the properties of the wave function of surface states often show more obvious changes.