

# 稳定的 GaAs(2 5 11)高密勒指数表面的电子结构\*

贾 瑜<sup>†</sup> 杨仕娥 马丙现 李新建 胡 行

(郑州大学物理工程学院, 郑州大学材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2003 年 10 月 20 日收到, 2004 年 2 月 10 日收到修改稿)

采用格林函数方法对具有稳定结构的 GaAs(2 5 11)  $\sqrt{1 \times 1}$  表面的电子结构特性进行了计算. 结果表明, 对于理想的 GaAs(2 5 11) 表面, 基本带隙内的表面态主要处在三个能量区域, 即  $-0.1 \sim 0.1$  eV,  $0.85 \sim 1.0$  eV 和  $1.4 \sim 1.6$  eV 之间. 吸附两个 As 原子形成  $1 \times 1$  再构后, 表面态的变化主要表现在  $0.85 \sim 1.0$  eV 之间的表面态完全消失. 结合电子数目规则, 可以确定处在  $-0.1 \sim 0.1$  eV 之间的表面态为全部填满的阴离子悬挂键态或再构引起的 As-As 二聚体键的表面态, 而处在  $1.4 \sim 1.6$  eV 的表面态为阳离子空的悬挂键态.

关键词: 高密勒指数表面, 电子结构, 电子数目规则

PACC: 7320

## 1. 引 言

在以往的表面科学研究中, 人们主要关注的是在一些半导体材料的低密勒指数表面, 如半导体 Si, Ge 和 GaAs 的 (100) (110) (111) 表面等. 一般来说, 低密勒指数表面具有较高的晶格对称性和较低的表面能, 因而具有稳定的几何结构. 在近 20 年来, 对这些表面的研究已取得了非常丰富的成果<sup>[1, 2]</sup>.

与低密勒指数表面相比, 目前对半导体材料高密勒指数表面的研究还相当少. 由于高密勒指数表面的晶格对称性较低, 解理后的表面具有较高的表面能, 所以一般是不稳定的, 通常认为在淬火后易退化成一些低指数表面的台阶面<sup>[3]</sup>. 然而, 对半导体材料 Si, Ge 和 GaAs 的一些高密勒指数表面的研究结果表明, 事实并非如此. 这些材料的某些高密勒指数表面是稳定的, 它们不仅具有可以和低指数表面相比拟的表面能, 而且具有稳定的几何结构. 另外, 研究还发现一些高密勒指数表面具有许多优良特性, 如压电效应、掺杂效应、微结构的自组织及二元合金的有序性等. 采用一些材料的高密勒指数表面作为量子阱、量子线或超晶格生长的衬底, 可以大大提高量子结构的生长质量. 这进一步激发了人们对高密勒指数表面的研究兴趣<sup>[4, 5]</sup>.

近年来, 对 GaAs 高密勒指数表面的研究取得了较大进展<sup>[6]</sup>. 尤其是离子轰击退火 (IBA) 和分子束外延 (MBE) 等技术的应用, 使更多的高密勒指数表面得以研究. 例如, 目前实验已确定 GaAs(112) 表面是不稳定的. LEED 衍射图样和 STM 图像表明 GaAs(112)A 和 (112)B 表面经淬火后均裂解为若干个小面, 其中 (112)A 表面退化为 5 个小面, 分别是 (101) (011) (111) (124) 和 (214) 表面. (112)B 则裂解成 (011) (101) (111) 和 (113) 等 4 个小面<sup>[6, 7]</sup>. 与之相反, GaAs(113) 和 (114) 表面则具有稳定的几何结构. GaAs(113)A 的表面结构被解释为  $(8 \times 1)$  重构, 其表面原胞的侧面周期为  $3.2$  nm, 皱褶高度约为 3 个原子层, 整个表面原胞包含  $(3\bar{3}\bar{1})$  (311) 和 (313) 三个台阶表面<sup>[8, 9]</sup>. GaAs(114) 表面的几何结构不像 (113) 表面那样复杂, 而是简单的  $(2 \times 1)$  重构<sup>[10, 11]</sup>. 其他的表面如 (221) (331) (210) 表面等目前还没有确定的结论. 对这些表面电子结构的研究还处在起步阶段<sup>[12]</sup>. 另外, 目前研究所涉及的高密勒指数表面均位于 GaAs 极射赤面投影三角形的边线上, 如图 1 所示, 在极射赤面投影三角形内部有没有稳定的高密勒指数表面是一个值得探索的问题. 最近, Geelhaar 等<sup>[13, 14]</sup> 报道他们发现了一个新的稳定的 GaAs 的高指数表面——(2 5 11) 表面, 该表面正好位于 GaAs 极射赤面投影三角形内. STM 观察发

\* 河南省自然科学基金 (批准号: 0111050400) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: jiayu@zsu.edu.cn

现 (2 5 11) 表面在沿  $[\bar{2} \bar{3} 1]$  方向有一系列等间距条纹, 每对条纹之间均有三个隆起的峰; 与 GaAs (100) 和 (111) 表面不同的是 (2 5 11) 表面结构非常完整, 几乎不存在任何空位和缺陷, 这说明该表面确实是非常稳定的. 根据他们的实验结果, Geelhaar 等提出了如下的表面原子结构模型: 即稳定的 GaAs (2 5 11) 表面是由理想截断的 (2 5 11) 表面通过吸附两个 As 原子后, 在其表面形成三个 As-As 二聚体键的 (1 × 1) 结构.

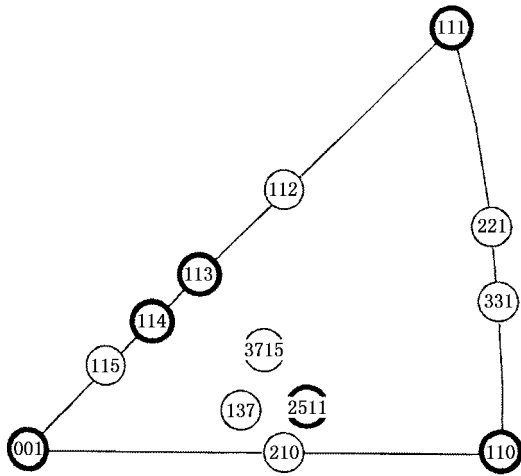


图 1 GaAs 表面极射赤面投影图( 图中标出了目前实验研究所涉及到的各个表面, 粗圆圈内为实验上已确定的稳定表面)

## 2. 表面几何和表面布里渊区

图 2 为 GaAs (2 5 11) 表面结构示意图, 其中实心球代表 As 原子, 空心球代表 Ga 原子, 灰色球代表被吸附的原子. 理想截断的 GaAs (2 5 11) 表面原胞是一平行四边形, 表面原胞内包含两个原子, 即一个 As 原子和一个 Ga 原子, 二者严格的处在同一个平面层内. 该表面的布里渊区如图 3 所示.

与 (100) 和 (110) 等低指数表面相比, GaAs (2 5 11) 表面的层间距要小得多( 约为 0.023 nm ), 沿垂直于  $[2 \bar{5} 11]$  晶向解理 GaAs 晶体需截断 9 个表面原子层. 对理想截断的 GaAs (2 5 11) 表面, 位于表面第一层和第二层的每个原子各有两个二重对称性的悬挂键; 第三层和第四层各有三个悬挂键, 其中两个是具有两重对称性的 As 原子悬挂键, 另一个是三重对称性的 Ga 悬挂键; 第五层至第七层各有一个阴离子和阳离子的悬挂键; 第八层和第九层均有一个阳离子的悬挂键. 也就是说, 理想截断的 GaAs (2 5 11) 表

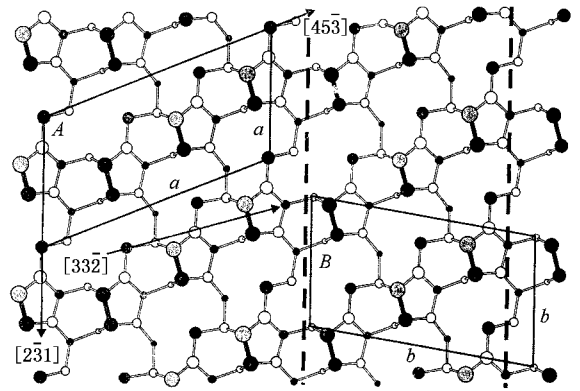


图 2 GaAs (2 5 11) (1 × 1) 表面几何结构示意图( 图中实心球代表 As 原子, 空心球代表 Ga 原子, 灰色球代表表面原胞中增加的 As 原子; A 和 B 为两个等价的表面原胞)

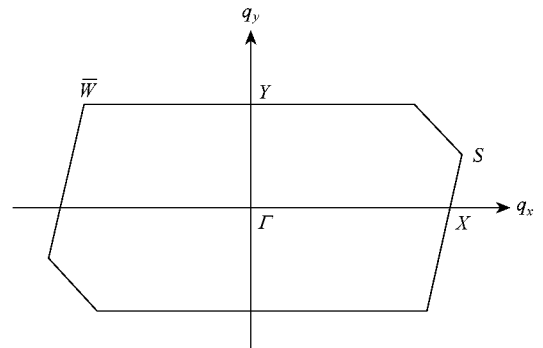


图 3 GaAs (2 5 11) 表面布里渊区示意图( 图中各高对称点的坐标分别为  $\Gamma(0, 0)$ ,  $X\left(\frac{11}{150}\sqrt{14}, 0\right)$ ,  $S\left(\frac{8}{105}\sqrt{14}, \frac{\sqrt{21}}{70}\right)$ ,  $\bar{W}\left(\frac{\sqrt{14}}{15}, \frac{\sqrt{21}}{30}\right)$ ,  $Y\left(0, \frac{\sqrt{21}}{30}\right)$ ,  $\bar{W}\left(-\frac{\sqrt{14}}{15}, \frac{\sqrt{21}}{30}\right)$ )

面的表面原胞内共有 22 个悬挂键, 其中阴离子和阳离子悬挂键各 11 个, 平均单位面积( 以晶格常数为单位) 内的悬挂键数目为 3.27 个( 理想的 GaAs (100) 表面单位面积内的悬挂键的数目为 4 个( 110) 表面为 2.8 个).

理想截断的 GaAs (2 5 11) 表面吸附两个 As 原子后形成如下结构: 两个被吸附的 As 原子( 分别记作 As1 和 As2) 分别与表面第二层和第三层的 As 原子悬挂键形成 As-As 的二聚体键; 同时, 表面第一层和第四层中的 As 原子之间也形成了 As-As 键, 如图 2 所示. 每个表面原胞中共有三个 As-As 二聚体键, 它们均沿同一个方向, 但具有不同的高度. 另外, As1 和 As2 原子还分别与第一、第八层和第二、第九层的 Ga 原子形成 Ga-As 键. 若假定表面吸附的 As1 和

As<sub>2</sub> 原子仍保持 sp<sup>3</sup> 杂化, 则重构后的表面原胞中悬挂键数目减少至 16 个, 平均单位面积内的悬挂键数目为 2.6 个.

### 3. 计算方法

散射理论方法是通过求解 Dyson 方程得到体系的表面格林函数, 进而对表面格林函数的虚部求迹得到表面电子态密度等物理量. 该方法曾成功用于半导体低密勒指数表面和界面电子结构的计算<sup>[15-17]</sup>. 虽然这种经验方法的计算结果不如第一性原理的计算结果精确, 但对于处理一些复杂的、上下表面不对称的高密勒指数表面来说, 仍具有较大优势.

定义  $G_0$  为体格林函数, 则表面格林函数为

$$G = G_0 + G_0 U G, \quad (1)$$

电子态密度为

$$N(E) = -(1/\pi) \text{Im Tr}(G), \quad (2)$$

(1) 式中的  $U$  表示产生理想表面的微扰. 在紧束缚的框架下, 是通过移去若干原子层使得产生的两个无穷大表面完全退耦. 为了求解方程(1), 首先应将  $G_0$  表示出来, 采用原子层轨道表象, 取沿(2 5 11)表面层内的原子轨道的 Bloch 和作为基函数, 沿[2 5 11] 晶向将体布里渊区内的波矢  $k$  投影到表面布里渊区, 得到投影到(2 5 11)表面的体格林函数矩阵元. 由于 GaAs(2 5 11)表面布里渊区面积仅为  $\frac{2}{5\sqrt{6}} \times (\frac{2\pi}{a})^2$ , 投影时需将处在表面布里渊区以外的部分折叠到表面布里渊区中, 由此得到沿(2 5 11)表面方向的体格林函数矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle m' \alpha' \mu' | \mathbf{q} | G^0 | m \alpha \mu | \mathbf{q} \rangle \\ &= \frac{1}{10\sqrt{6}} \sum_n \int_{-5/6}^{5/6} dz \frac{C_{m\alpha\mu}^{n*}(z, \mathbf{q}) C_{m\alpha\mu}^n(z, \mathbf{q})}{E - E(z, \mathbf{q})} \\ & \times e^{i\frac{\pi}{5\sqrt{6}}(m-m')}, \end{aligned} \quad (3)$$

式中各物理量的意义见文献<sup>[15-17]</sup>. 采用移去层法产生的两个半无限大表面, 在紧束缚近似框架下, 若只考虑最近邻原子的相互作用, 移去层数应大于 11 层. 本文在计算中采用最近邻近近似, 取移去层数为 12 层, 整个格林函数矩阵大小为  $300 \times 300$ .

计算时, 文中仅考虑表面吸附后形成的 As-As 二聚体键和 As-Ga 键对表面电子结构的影响, 而忽略表面原子弛豫所引起的电子结构变化. 一般来说,

表面层原子弛豫会使带隙内的表面态发生一些变化, 如占据的表面态向下移动, 非占据的表面态向上移动等. 在原子位置没有较大弛豫的情况下, 这样处理问题不仅可以预言一些主要的表面特性, 同时又大大减小了计算量.

### 4. 结果和讨论

鉴于格林函数法要求对每个能量点进行计算, 而要完成对表面布里渊区的一个波矢点积分是非常费时的, 本文仅给出表面布里渊区各高对称点的态密度. 图 4(a) 和(b) 分别是理想截断和有两个 As 吸附原子时在表面布里渊区  $\Gamma$  点上的波矢可分辨的层态密度. 由于表面悬挂键较多, 由此产生的表面态的数目也很多, 为了便于讨论, 将表面以下 12 层的波矢可分辨态密度全部画在一起.

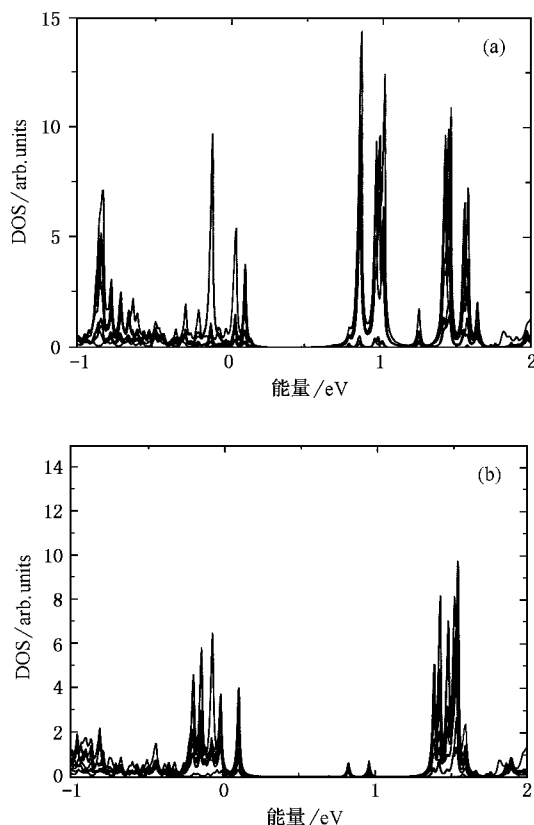


图 4 表面布里渊区  $\Gamma$  点波矢可分辨的层态密度 (a) 为理想截断表面, (b) 为稳定结构表面

由图 4 可以得到如下结论: 在  $\Gamma$  点, 对理想截断的表面, 其表面态主要集中在三个区域, 它们分别是  $-0.1-0.1\text{eV}$ ,  $0.85-1.0\text{eV}$  和  $1.4-1.6\text{eV}$ , 其中能量较高的两个区域的电子态密度较大, 形成  $(1 \times$

1) 的稳定结构以后,表面电子态密度主要在两个区域内有占据,分别位于  $-0.2\text{—}0.1\text{eV}$  和  $1.4\text{—}1.6\text{eV}$  之间,而在  $0.85\text{—}1.0\text{eV}$  之间的表面态峰几乎完全消失;另外,在  $-0.2\text{—}0.1\text{eV}$  的能区内有一些新的表面态产生.

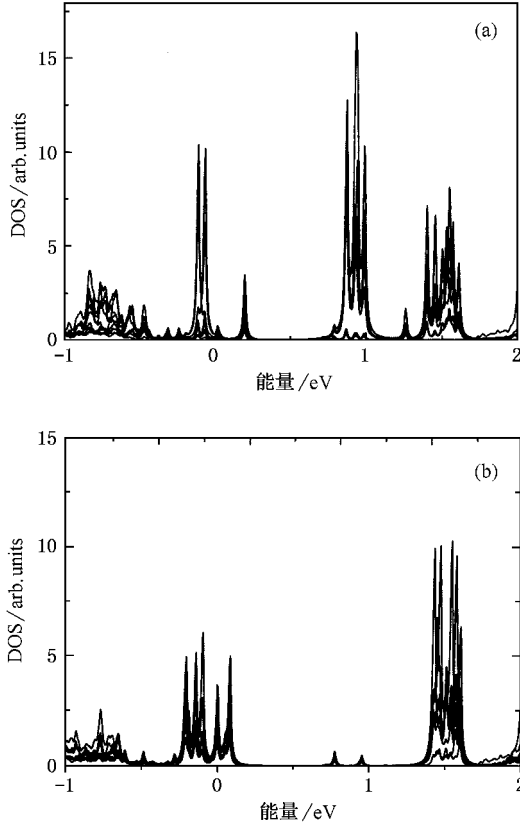


图5 表面布里渊区  $X$  点波矢可分辨的层态密度 (a)为理想截断表面,(b)为稳定结构表面

下面从电子数目规则这一角度,来考察一下  $\text{GaAs}(2 \times 5)11$  表面的稳定性.电子数目规则是指<sup>[18,19]</sup>在极性半导体中,对于原子杂化形成的能级,阳离子的能级位置较高,一般处在导带中,而阴离子的能级位置较低,一般处在价带中;对于稳定结构的表面,为了满足能量最低的要求,导带能级中的电子应尽可能少,而价带能级则应尽可能地被填充.要满足这一要求,电子需要从阳离子悬挂键向阳离子悬挂键上转移.也就是说,电子数目规则要求一个稳定的表面必须是表面层的所有自由电子数刚好填满价带中的悬挂键态,而使处在导带中的悬挂键态全空,同时整个表面无净电荷存在.如果这个条件满足,表面将表现出半导体的特性;否则,表面呈金属性.对于  $\text{GaAs}(2 \times 5)11$  表面,吸附两个  $\text{As}$  原子后,形成的稳定的  $\text{GaAs}(2 \times 5)11$  表面原胞中包含 9 个  $\text{As}$  原

子悬挂键和 7 个  $\text{Ga}$  原子的悬挂键.填满 9 个阴离子的悬挂键需  $\frac{27}{4}$  个电子,而 7 个  $\text{Ga}$  原子悬挂键提供  $\frac{21}{4}$  个电子,剩余的六个阴离子悬挂键形成了三个二聚体键,每个  $\text{As}-\text{As}$  二聚体键提供了  $\frac{2}{4}$  个多余的电子,共提供  $\frac{6}{4}$  个电子.这样,表面原胞中阴离子悬挂键全满,阳离子悬挂键全空,满足电子数目规则.

依据上面的讨论,再构后的  $\text{GaAs}(2 \times 5)11$  表面满足电子数目规则,应呈现半导体特性,这和我们的计算结果是一致的.根据这一规则,可以推定位于  $1.4\text{—}1.6\text{eV}$  能区的表面态为全空的阳离子的悬挂键态,而位于  $-0.2\text{eV}\text{—}0.1\text{eV}$  之间的表面态则为填充的  $\text{As}$  悬挂键态或者是  $\text{As}-\text{As}$  二聚体键态.

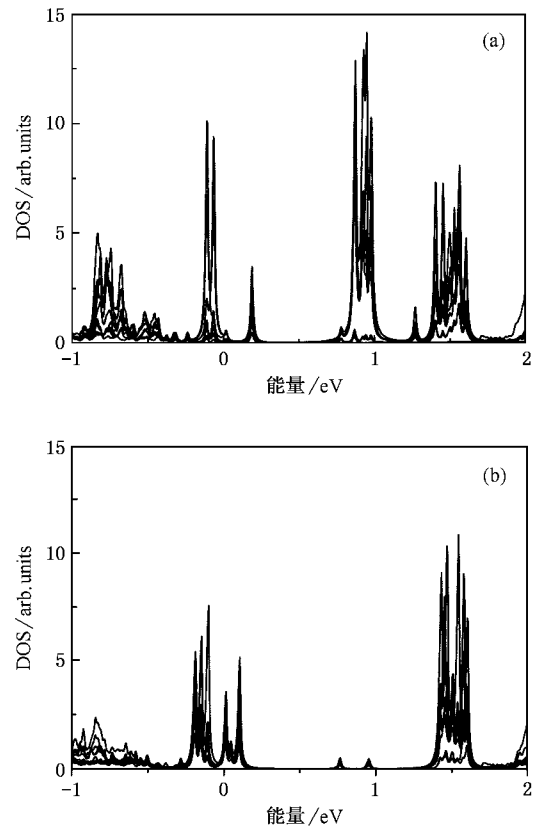


图6 表面布里渊区  $S$  点波矢可分辨的层态密度 (a)为理想截断表面,(b)为稳定结构表面

图5—图7(a)和(b)分别给出  $X, S, Y$  等高对称点的波矢可分辨的态密度.与图4比较发现,表面布里渊区的这些高对称点上的电子结构基本都具有上述讨论的特征,不同点之间仅存在一些细节上的差别.也就是说,不论是理想的  $\text{GaAs}(2 \times 5)11$  表面还是稳定的  $(1 \times 1)$  重构表面,各表面态的能级位置沿表

面布里渊区各高对称点的变化都不大. 图中每个点最高占据态和最低的空态之间的能隙大小均在 1.3eV 左右, 各表面态均无明显色散. 这一特征与低密勒指数表面明显不同, 例如 GaAs(100) 或 (110) 表面, 带隙中的表面态多表现出较大的色散特性. 我们认为, 这主要是由于 GaAs(2 5 11) 表面布里渊区较小、表面对称性较低所致.

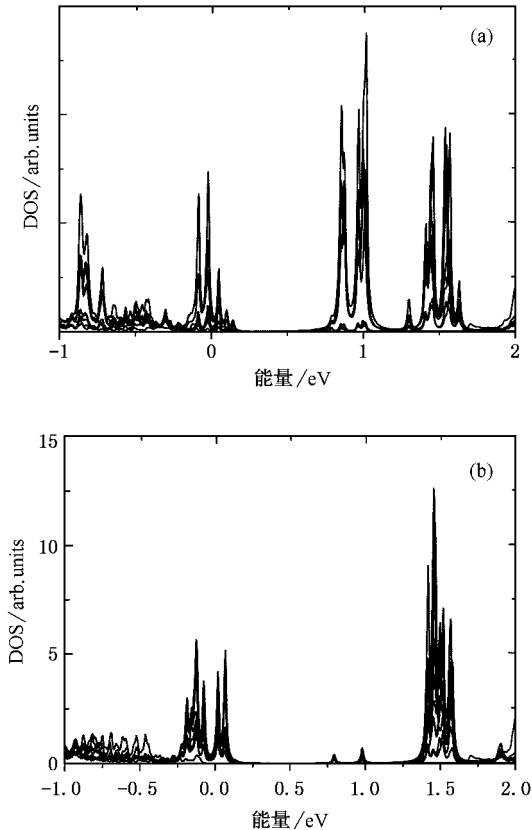


图 7 表面布里渊区  $\gamma$  点波矢可分辨的层态密度 (a) 为理想截断表面, (b) 为稳定结构表面

总态密度是表征表面特性的一个基本物理量, 它可以直接和 UPS 实验结果相比较. 图 8 (a) 和 (b) 分别给出了  $(1 \times 1)$  重构表面的表面总态密度和体态密度. 表面总态密度是对表面以下 16 层的层态密度求和得到的, 其中各层的层态密度用表面布里渊区内均匀选取的 8 个  $k$  点的态密度之和表示. 与图 8 (b) 给出的体态密度比较可以看出, 利用上述 8 个  $k$  点进行总态密度计算是合理的. 如图 8 (a) 所示, 稳定的  $(1 \times 1)$  表面在价带顶附近主要有两个峰, 其峰值分别位于  $-0.2\text{eV}$  和  $0.1\text{eV}$  左右, 这是两个占据的表面态; 在  $1.40\text{eV}$  附近有一个强度较大的峰, 该峰对应于表面没有占据的阳离子的悬挂键态. 此外,

在  $-8.8\text{eV}$  附近还有一个较强的占据态峰.

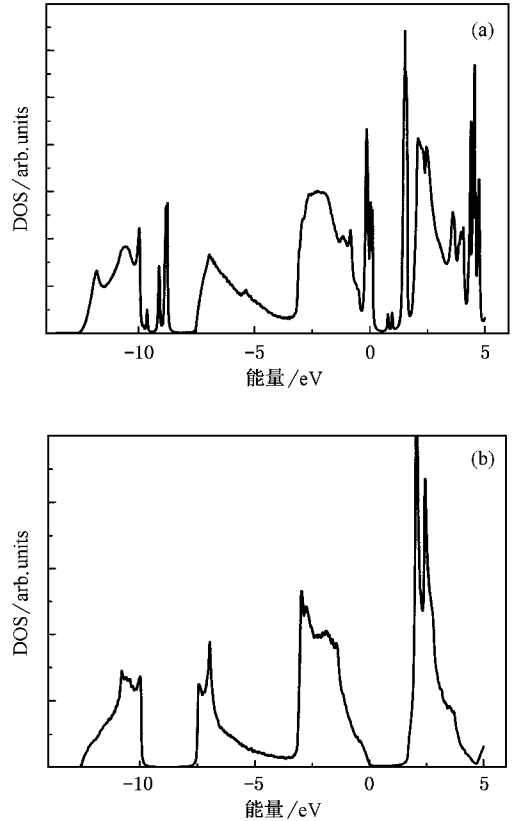


图 8 GaAs(2 5 11)  $(1 \times 1)$  重构表面的总态密度 (a) 和体态密度 (b)

## 5. 结 论

本文利用散射理论方法对 GaAs(2 5 11) 表面的电子结构进行了计算, 计算结果表明: 理想的 GaAs(2 5 11) 表面, 在基本带隙内的表面态主要处在三个能量区间内, 它们分别为  $-0.1\text{—}0.1\text{eV}$ ,  $0.85\text{—}1.0\text{eV}$  和  $1.4\text{—}1.6\text{eV}$ ; 再构后, 表面态的变化主要表现在  $0.85\text{—}1.0\text{eV}$  之间的表面态几乎完全消失. 根据电子数目规则, 可以预言处在  $-0.1\text{—}0.1\text{eV}$  能区内的表面态为全部填满的阴离子悬挂键态或者为原子再构后引起的 As-As 二聚体键态, 而处在  $1.4\text{—}1.6\text{eV}$  能区内的表面态则为空的阳离子悬挂键态. 上述结论对进一步研究这一新的稳定高指数表面提供了可参考的依据.

感谢郑州大学物理工程学院霍裕平先生对本工作的关心.

- [ 1 ] Xue Q K , Hashizume T , Sakurai T 1997 *Prog. Surf. Sci.* **56** 1
- [ 2 ] Duke C B 1996 *Chem. Rev.* **96** 1237
- [ 3 ] Platen J *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3597
- [ 4 ] Li W J *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2567 ( in Chinese ) [ 李文杰等 2002 物理学报 **51** 2567 ]
- [ 5 ] Sanguinetti S *et al* 1998 *Thin Solid Film.* **336** 9
- [ 6 ] Jacobi K , Geelhaar L and Márquez J 2002 *Appl. Phys. A* **75** 113
- [ 7 ] Jacobi K *et al* 1999 *Surf. Sci.* **439** 59
- [ 8 ] Wassemerier M *et al* 1995 *Phys. Rev. B* **51** 14721
- [ 9 ] Pristovsek M *et al* 1998 *J. Crystal Growth.* **195** 1
- [ 10 ] Platen J , Setzer C , Ranke W and Jacobi K , 1998 *Appl. Surf. Sci.* **123 - 124** 43
- [ 11 ] Márquez J , Kratzer P , Geelhaar L , Jacobi K and Scheffler M , 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 115
- [ 12 ] Jia Y , Ma B X , Yao Q K and Hu X , 2002 *Chin. Phys.* **11** 58
- [ 13 ] Geelhaar L , Márquez J , Kratzer P and Jacobi K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3815
- [ 14 ] Geelhaar L , Temko Y , Márquez J , Kratzer P and Jacobi K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155308
- [ 15 ] Pollmann J and Pantelides S 1980 *Phys. Rev. B* **21** 709
- [ 16 ] Shen S G *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **48** 1879 ( in Chinese ) [ 申三国等 1998 物理学报 **48** 1879 ]
- [ 17 ] Yang S E *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1704 ( in Chinese ) [ 杨仕娥等 1998 物理学报 **47** 1704 ]
- [ 18 ] Harrison W A 1979 *J. Vac. Sci. Technol.* **16** 1492
- [ 19 ] Pashley M D 1989 *Phys. Rev. B* **40** 10481

## Electronic structure of the stable GaAs( 2 5 11 ) surface<sup>\*</sup>

Jia Yu Yang Shi-E Ma Bing-Xian Li Xin-Jian Hu Xing

( School of Physics and Engineering , Key Laboratory of Material Physics Ministry of Education , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China )

( Received 20 October 2003 ; revised manuscript received 10 February 2004 )

### Abstract

By using the Green's function method , we have calculated the electronic structure of the stable GaAs( 2 5 11 ) surface . For the ideal terminated GaAs( 2 5 11 ) surface , the surface states in the fundamental gap are mainly located in three different energy ranges , namely  $-0.1-0.1\text{eV}$  ,  $0.85-1.0\text{eV}$  and  $1.4-1.6\text{eV}$  . For the reconstructed surface , the surface states in the range of  $0.85-1.0\text{eV}$  disappeared . According to the electron counting rule , the surface states in the range of  $-0.1-0.1\text{eV}$  are attributed to the anion dangling bonds or As-As dimers , and those in the range of  $1.4-1.6\text{eV}$  to the cation dangling bonds .

**Keywords** : high miller index surface , electronic structure , the electron counting rule

**PACC** : 7320

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province , China ( Grant No. 0111050400 ) .