

# Mn/GaAs(001) 的表面再构与 Mn 的磁矩研究\*

张立新 王恩哥†

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 北京 100080)

(2005 年 4 月 27 日收到, 2005 年 6 月 3 日收到修改稿)

通过第一性原理计算, 系统地研究了 Mn/GaAs(001) 表面的各种再构和相应的局域电子态密度分布, 以及表面上 Mn 的磁矩与各种再构间的对应关系. 结果发现, Mn 的行为类似电荷施主, 将向 GaAs 表面提供电子, 数量依表面的需求而定; 直接与 Mn 的磁矩相联系的 d 轨道, 既可以向 GaAs 表面施予电子, 以弥补 Mn 的 s 电子的不足, 又可以吸纳因 GaAs 表面饱和而富余的 s 电子. 这些概念可有效地简化对金属引起的半导体表面再构的理论描述.

关键词: 表面再构, Mn/GaAs(001), 第一性原理计算

PACC: 3450D, 6800, 7320, 7530T

## 1. 引 言

最近几年, 作为在未来电子学中具有重要应用的稀磁半导体备受人们的关注和深入研究<sup>[1-4]</sup>. 实验上通过较低温度下的外延生长已成功地将过量的过渡金属(如 Mn) 掺杂到各种半导体中并在一个较大的温度区间内实现了半导体—铁磁转变. 虽然 Zener 的平均场模型<sup>[5, 6]</sup>能够解释一些实验现象, 但稀磁半导体的铁磁机理仍是目前悬而未决的理论问题. 在稀磁半导体中 (Ga, Mn)As 是一种具有广泛代表性的材料. 目前的研究多集中于讨论不同外延生长条件对 Mn 的掺杂浓度、原子位置, 各种杂质的分布以及后淬火对各项物性指标尤其是转变温度的影响等等<sup>[7, 8]</sup>. 这些因素一般在试验上都难于精确控制, 因此到目前为止, 关于这些问题的物理图像还不是十分清晰. 在材料的制备过程中, 表面生长过程十分重要<sup>[9]</sup>. 借助 STM 等技术研究 Mn 原子与 GaAs 表面的相互作用, 能揭示出在特定情况下的作用规律及 Mn 在表面上的动力学特性. 考虑到外延生长本质上就是一个表面过程, 所以这样的研究无疑对优化材料的性质及理解材料的铁磁相变都具有十分重要的意义.

GaAs 半导体表面具有丰富的再构. 以 As 截止

的 GaAs(001) 表面为例, 就有  $\alpha(2 \times 4)$ ,  $\beta(2 \times 4)$ ,  $\beta\alpha(2 \times 4)$ ,  $\gamma(2 \times 4)$ ,  $\alpha(4 \times 4)$  等诸多结构模型<sup>[10-12]</sup>. 在对这些结构的探索过程中, 电子记数模型(ECM)起了很重要的作用<sup>[13, 14]</sup>. ECM 指出, 对像 GaAs, ZnSe 等的化合物半导体, 按能量优化的要求, 表面上电负性强的元素的悬挂键总要饱和, 而电负性弱的元素的悬挂键总要为空. 当 Mn 吸附于这样的表面上时, 表面上的相互作用进一步复杂化. 因为 Mn 是一种十分活跃的过渡金属, 在常见的锰化合物中它常表现为多种价态, 如 +1, +2, +3 等. 本文基于第一性原理的计算, 我们发现, 在所有被研究的模型结构中, Mn 的行为类似施主, 它将向 GaAs(001) 表面提供电子, 数量依需求而定. 因此, 在 Mn 的作用下, 将会有更多的表面构型达到电子饱和而相对稳定并成为实验上有可能被观测到的新表面结构. 同时, 从表面结构出发, 我们还可以推断 Mn 的不同磁矩, 从而进一步认识表面的磁学相关性质.

## 2. 研究方法

VASP 是一个基于密度泛函理论, 采用平面波和赝势等方法, 可进行第一性原理总能计算和分子动力学模拟的大型程序<sup>[15]</sup>. 在计算中我们使用了 GGA 交换关联势和超软赝势 (USPP)<sup>[16]</sup>以及自旋极化计

\* 国家自然科学基金(编号 60021403)和国家重点基础研究发展规划(批准号 2002AA311151)资助的课题.

† E-mail: egwang@aphy.iphy.ac.cn

算方法. 同时将 Mn 的 3d 电子看成价电子而 Ga 的 3d 电子被当作芯态电子. 平面波展开中的截断能量取为 171 eV. 超级原胞取为具有 8 个 GaAs 双层高度的  $2 \times 2$  薄层, 其中至少 4 个双层为 Ga, As 原子, 其余为真空. 之所以选择  $2 \times 2$  的表面元胞, 一方面是因为实验上得到了多个  $2 \times 2$  的再构, 另一方面是因为  $2 \times 2$  的结构对 GaAs(001) 表面具有典型意义, 符合其几何对称要求. 在超级元胞中, 底层用赝氢原子钝化, 除最底层的 Ga 和赝氢外其他所有的原子都要全面地弛豫直到原子所受的力小于 1 eV/nm. 进行布里渊区积分时选择的  $K$  点网格, 在结构弛豫中选取  $2 \times 2 \times 1$ , 而在态密度计算时取  $6 \times 6 \times 1$ .

### 3. 结果分析与讨论

Mn 倾向于与表面上的 As 紧邻配位. 配位结构

可以分为二类, 第一类本质上都是间隙位, 包括文献 [9] 中定义的  $\beta$  和  $\gamma$  结构. 第二类本质上是替换位, 包括文献 [9] 中定义的  $\alpha$  和  $\delta$  结构. 图 1 示出了 Mn 的两种间隙位 (a) 中的 Mn 与周围四个表面 As 原子成一平面, 称为平面空位 (b) 中的 Mn 位于平面 As 原子下方, 与周围 As 原子成四面体位型, 称为桥下位. 间隙位在能量上是最有利的, 所以本文主要使用这两种结构位型的不同组合来构造新的模型结构. 借助第一性原理计算的方法, 研究 Mn/GaAs(001) 表面上与 Mn 密切相关的表面性质. 我们发现, 在不同的模型结构里, 由于 Mn 的位置不同, 覆盖度不同, 表面其他组分不同, 它将具有不同的磁矩, 类似其在化合物中的不同化学价态.

为了给出 Mn 磁矩与覆盖度、位型之间的定量关系, 研究了接近 50 种不同的表面结构. 图 2 给出

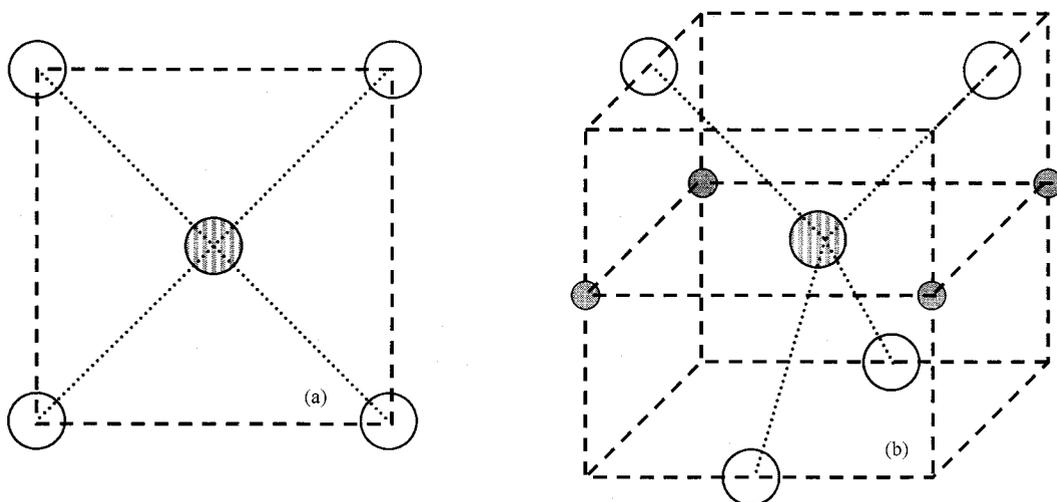


图 1 Mn 的两种间隙位 (带阴影的大圆表示 Mn 原子, 空心大圆表示 As 原子, 实心小圆表示 Ga 原子) (a) 为中间空位 (b) 为桥下位

低覆盖度的四种代表结构. 它们都是弛豫后的结果, 具有相对较低的系统能量. 为了叙述方便, 对应于图中的序号, 以下分别称它们为 2a, 2b, 2c 和 2d 结构. 在 2a 结构中,  $2 \times 2$  的 As 终止的 GaAs(001) 上吸附两个桥下位的 Mn, 并且两个 Mn 原子沿 GaAs(001) 表面的 dimer row 方向排列, 此时表面有一 As 的 dimer. 在 2b 结构中, 与 2a 类似,  $2 \times 2$  的 As 终止的 GaAs(001) 上吸附两个桥下位的 Mn, 但两个 Mn 原子沿与 dimer row 垂直的方向排列, 此时表面没有 As

的 dimer. 在 2c 结构中,  $2 \times 2$  的 As 终止的 GaAs(001) 上吸附两个中间空位的 Mn, 此时表面上原有的 As dimer 全部被破坏. 在 2d 结构中,  $2 \times 2$  的 As 终止的 GaAs(001) 上吸附两个 Mn, 其中一个 Mn 在中间空位, 另一个与一吸附 As 原子构成 dimer. 在 2a 结构中, 两个 Mn 原子磁矩的计算值都是  $5\mu_B$ . 在 2b 和 2c 结构中, 两个 Mn 原子磁矩的计算值都是  $4\mu_B$ ; 但在 2d 中, 一个 Mn 原子的磁矩是  $4\mu_B$  (替换位), 另一个是  $5\mu_B$  (中间空位).

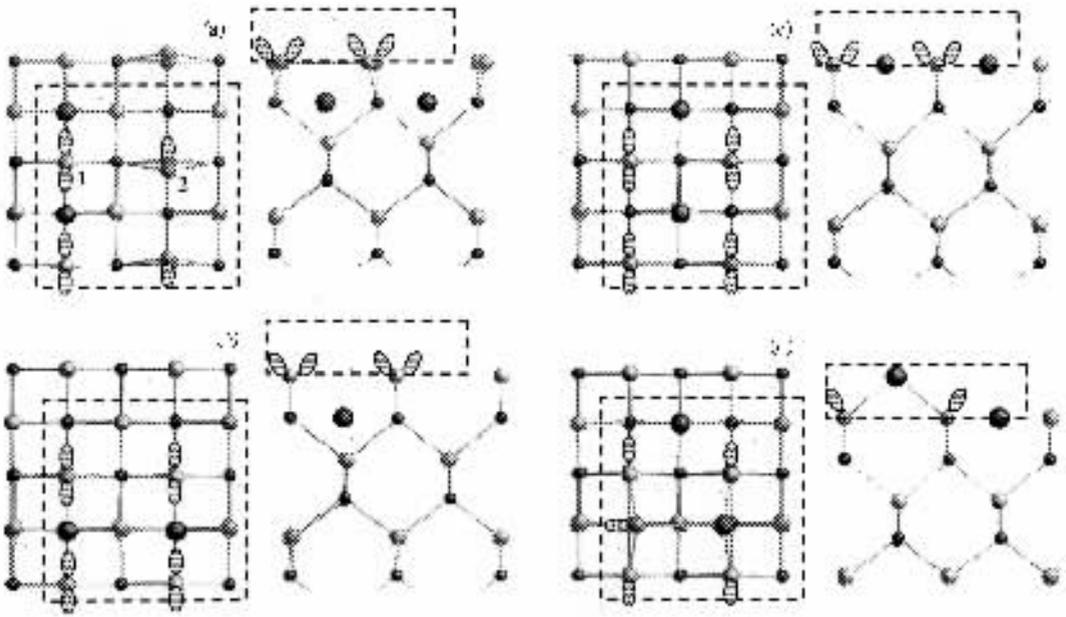


图 2 Mn 的覆盖度为 1/2 时的四种  $2 \times 2$  表面模型结构正视 (左) 及侧视 (右) 示意图 (图中连接两个原子的实线代表原子间的化学键, 带阴影的椭圆为饱和悬挂键, 而中空椭圆为空悬挂键. 图中的虚线指示电子记数单元, 大球为 Mn, 中球为 As, 小球为 Ga)

进一步的分析表明, 磁矩的计算值与 Mn 的覆盖度 (我们只讨论覆盖度  $\leq 1$  的情况) 没有明显的联系, 也与 Mn 的几何配位没有直接的相关. 与其有关系的只是 Mn 原子之外的 GaAs 在表面的结构, 如有否 As (或 Ga) 的 dimer, 有否 As (或 Ga) 的空位, 有否 As (或 Ga) 被 Mn 替换等等. 本文的主要任务之一就是建立起 Mn 的计算磁矩与 GaAs 表面的结构之间的定量关系.

我们知道, 在 GaAs 等半导体的表面再构研究中, ECM 有着广泛而重要的应用. 虽然它还无法唯一确定再构表面的结构, 但却可以有效地缩小可供

选择的模型的范围, 从而, 结合其他实验数据, 能较容易地给出合理的结构模型. 很多著名的半导体表面再构都满足这一模型的要求. 通过对大量模型结构的第一性原理计算, 我们发现, ECM 的思想仍可成功地应用于有金属吸附的表面系统.

图 3 示出了针对 2a 结构的表面各种原子的局域态密度. 从图 3(a) 可见, Mn 的 s, p 分量接近零, 表明 Mn 将 s 电子全部贡献给了表面, Mn 原子周围的价电子全部处在 d 轨道. 两个自旋方向的 d 能级 ( $d \uparrow$  和  $d \downarrow$ ) 相互远离, 费米能级 ( $E_F$ ) 位于它们之间. 这意味着 d 轨道的电子满足洪特定则, 磁矩有最

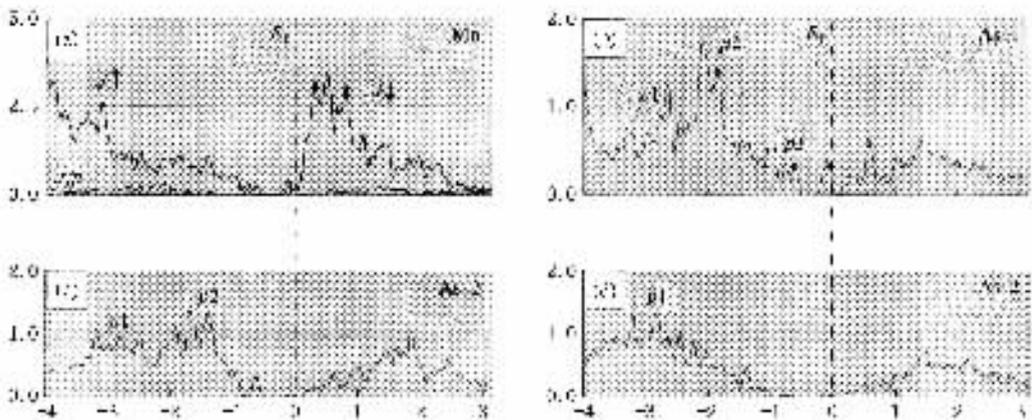


图 3 对应于图 2(a) 结构的表面原子局域态密度 (a) 为 Mn 原子 (b) 为 As-1 原子 (c) 为 As-2 原子 (d) 为内部 As 原子

大值.

图 3(b) 和(c) 分别示出了表面上两种不同的 As 原子(在图 3(a) 中以 1, 2 分别标示)的局域态密度. 在图 3(d) 中则示出了内部 As 原子的局域态密度以方便比较. 在图 3(a) 中以 1 标示的 As 原子与 Mn 吸附原子有直接的近邻作用, 而以 2 标示的 As 原子与 Mn 吸附原子因距离较远而没有, 且它包含在通常的 As-As dimer 中. 比较这三个图可以看出,  $p_1$  附近的态来源于 As-Ga 的四面体键, 它位于表面费米能级以下 3eV 左右.  $p_2$  附近的态来源于 As 的表面悬挂键, 因为它只在图 3(b) 和图 3(c) 中出现, 并且  $p_2$  态的总电子占据数约为 8.  $p_3$  附近的态来源于 As 与 Mn 直接的相互作用, 它的总电子占据数约为 4. 由此, 我们可以对 Mn 在 As 截止的 GaAs(001) 表面上的相互作用行为总结如下:

1) Mn 最外层的 7 个电子( $d_{5s^2}$ ) 将分为两部分, 一部分提供给 GaAs(001) 表面, 用于饱和一般成键及悬挂键, 剩余的部分将对局域磁矩有贡献. 此时磁矩的大小一般由洪特定则决定.

2) 直接与 Mn 的磁矩相联系的 d 轨道, 既可以向 GaAs 表面施予电子, 以弥补 Mn 的 s 电子的不足, 又可以吸纳 GaAs 表面饱和之后, 富余的 s 电子.

3) 表面处每个 As 原子的成键数与悬挂键数的和一定是 4 且后者需要饱和.

4) 表面上的 As 可以分别具有最多两个悬挂键而不形成半导体表面上典型的 dimer.

基于这些概念, 直接应用 ECM 便可给出  $\theta_{Mn}$  (Mn 的覆盖度)  $\leq 1$ , Mn 的最近邻配位数不超过 4 的所有结构的计算磁矩值. 磁矩值满足统一公式

$$N_{Mn} \times 7 + N_{As} \times 5 + N_{Ga} \times 3 \\ = \sum |\mu_{Mn}| + (\delta + \beta) \times 2 + \nu \times 2, \quad (1)$$

其中  $N_{Mn}$ ,  $N_{As}$ ,  $N_{Ga}$  分别为表面记数系统中 Mn, As 和 Ga 的原子数,  $\mu_{Mn}$  为各 Mn 原子的磁矩值,  $\delta$ ,  $\beta$  分别为饱和悬挂键数和一般成键数,  $\nu$  为 0, 1, 2 等的整数. 同时, 大量的计算还给出: 在  $\theta_{Mn} \leq 1/2$  的情况下,  $\nu = 0$ ; 在  $\theta_{Mn} = 3/4$  时,  $\nu = 1$ ; 在  $\theta_{Mn} = 1$  时,  $\nu = 2$ . 当  $\nu$  不为 0 时, 表明洪特定则可能不完全成立. 这是因为随着 Mn 的覆盖度的提高, d-d 作用逐渐增强, 从而使 d 电子自旋朝上和自旋朝下的能级逐渐交叠.

同时还要强调, Mn 不仅可以使 d 电子贡献给 GaAs 表面以使表面上所有需要饱和的化学键饱和, 还可以用 d 轨道容纳表面吸纳不了的 s 电子. 当表

面上 Mn 的覆盖度接近 1 时, 就属于后一种情况.

下面针对上述几个具体的实例, 讨论 (1) 式的适用性.

考虑图 3(a) 中的 2a 结构. 计算只须涉及 As 平面以上的部分. 该部分共有 6 个悬挂键, 一个 As-As dimer 键, 达到饱和共需 14 个电子. 而 4 个 As 原子只能提供其 20 个价电子中的 10 个(另 10 个提供给平面以下的键), 还缺 4 个, 这 4 个由两个 Mn 来提供. 因为此时的两个 Mn 原子是对称的, 故每个分别提供 2 个电子, 相应地磁矩分别为  $5\mu_B$ . 对图 3(b) 中的 2b 和(c) 中的 2c 结构, 表面上不存在 As-As dimer 键, 因而总键数多出一个, 达到饱和共需的电子数增加到 16 个. 因为 As 提供的电子数(10 个)是不变的, 故要求每个 Mn 原子提供 3 个电子, 相应地其磁矩为  $4\mu_B$ . (d) 中的 2d 结构, 因多出一个 As 原子, 由 As 提供的电子数增加为 15 个. 而此时的化学键为 5 个悬挂键加 2 个 As-As 键加 3 个 Mn-As 键, 达到饱和共需电子 20 个. 因此两个 Mn 原子应一共向表面提供 5 个价电子, 磁矩的总计算值应是  $9\mu_B$ . 这样由表面再构就可直接计算出 Mn 吸附原子的磁矩. 这些结果同时表明, 当  $\theta_{Mn} \leq 1/2$  时, 洪特定则严格成立.

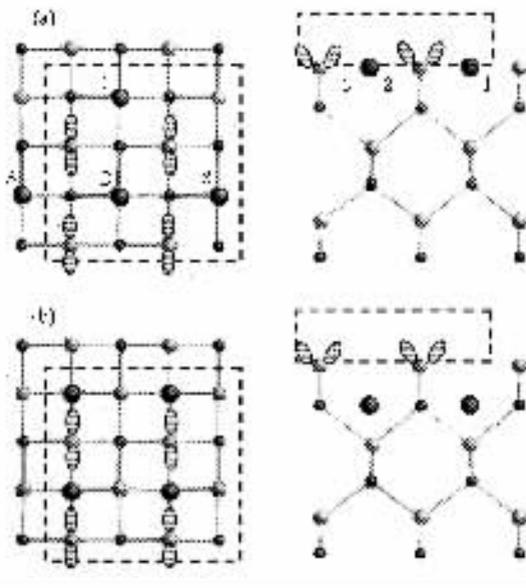


图 4 Mn 的覆盖度接近 1 的两个  $2 \times 2$  结构模型(图中标记意义同图 2)

图 4 进一步示出的是覆盖度接近 1 的两个结构模型, 其中(a) 结构(以下称 4a) 具有三个中间空位的 Mn, 而(b) 结构(以下称 4b) 有四个桥下位的

Mn. 前者元胞总磁矩的计算值是  $13\mu_B$ , 后者为  $18\mu_B$ . 对此, ECM 同样可以给出圆满的解释. 先看 4a 结构. 表面上的四个 As 原子仍然有 8 个键需要填充, 总共需要 16 个电子. 除去 As 本身提供的 10 个电子外, 尚需 Mn 再提供 6 个, 即每个 Mn 提供 2 个电子. 由于  $v = 1$ , 故留在 d 轨道的 15 个电子的总磁矩为  $13\mu_B$  而不是  $15\mu_B$ . 实际上, 定性来看, 三个 Mn 原子的化学配位不同, 因而将它们分为两组, 即 1 号原子为一组, 2, 3 号原子为另一组, 如图 4(a) 所示. 它们的磁矩因而不可能相等. 依据第一性原理计算的结果, 能量最低的系统倾向于磁矩最大, 可以假定 2, 3 号原子磁矩仍为  $5\mu_B$ , 而 1 号原子的 5 个 d 电子中有 1 个电子占据自旋相反的轨道, 磁矩为  $3\mu_B$ , 因而磁矩总和(绝对值)为  $13\mu_B$ . 在 4b 结构中, 四个 Mn 原子是对称的, 应有相同的磁矩. 可以计算出, 四个 Mn 原子将把 8 个 s 电子中的 6 个提供给表面, 剩下 2 个填充自旋相反的 d 能级. 总磁矩的和为  $20 - 2 = 18\mu_B$ , 即  $v = 2$ . 这样, 通过电子计数, 同样可以确

定当 Mn 的覆盖度接近 1 时不同的模型结构的磁矩分布.

## 4. 结 论

本文基于第一性原理计算, 系统研究了 Mn 引致的 GaAs(001) 表面再构. 在能态密度分析的基础上, 发展了该类表面的统一描述方法. 该方法可以极大地简化对 Mn 在 GaAs 表面复杂行为的理论描述. 我们发现, Mn 依附于 GaAs(001) 表面, 向该表面提供能量优化所恰好需要的电子数. 这样, Mn 的吸附将导致更多的 GaAs(001) 表面再构. 对于每一种再构, Mn 的磁矩具有相应的不同的值, 这些值与表面再构是一一对应的关系. 这些结果不仅有助于理解其他金属引起的半导体表面再构问题, 而且对认识稀磁半导体材料的物性也将有很大的指导意义.

对在第一性原理计算中与美国再生能源国家实验室张绳百博士的有益讨论表示感谢.

- 
- [ 1 ] Ohno H 1998 *Science* **281** 951
- [ 2 ] Ohno H, Matsukura F, Ohno Y 2002 *Jpn. Soc. Appl. Phys. International* **5** 4
- [ 3 ] Wolf S A, Awschalom D D, Buhrman R A *et al* 2001 *Science* **294** 1488
- [ 4 ] Guo X G, Chen X S, Sun Y L *et al* 2004 *Acta Phy. Sin.* **53** 3545 (in Chinese) [ 郭旭光、陈效双、孙沿林等 2004 物理学报 **53** 3545 ]
- [ 5 ] Dietl T, Ohno H, Matsukura F *et al* 2000 *Science* **287** 1019
- [ 6 ] Dietl T, Ohno H, Matsukura F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 195205
- [ 7 ] Singley E J, Kawakami R, Awschalom D D *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 097203
- [ 8 ] Korzhavyi P A, Abrikosov I A, Smimova E A *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 187202
- [ 9 ] Zhang S B, Zhang L X, Xu L F *et al* *Phys. Rev. B* **69** 121308(R)
- [ 10 ] Northrup J E, Froyen S 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2276
- [ 11 ] Xue Q K, Hashizume T, Sakurai T 1997 *Prog. Surf. Sci.* **56** 1
- [ 12 ] Zhang S B, Zunger A 1996 *Phys. Rev. B* **53** 1343
- [ 13 ] Pashley M D 1989 *Phys. Rev. B* **40** 10481
- [ 14 ] Jia Y, Ma B X, Yao Q K *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 58
- [ 15 ] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558  
Kresse G, Furthmuller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [ 16 ] Vanderbilt D 1985 *Phys. Rev. B* **32** 8412

# Surface reconstructions and the local magnetic moments in Mn/GaAs( 001 ) system <sup>\*</sup>

Zhang Li-Xin Wang En-Ge

( *State Key Laboratory for Surface Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China* )

( Received 27 April 2005 ; revised manuscript received 3 June 2005 )

## Abstract

First principles calculations have been used to study the various surface reconstructions , local density of states of surface atoms , and the local magnetic moments of the Mn constituents in Mn/GaAs( 001 ) surface . It is found that the Mn atoms will act as donors and donate as many electrons as required by the GaAs surface . The local magnetic moment of Mn being an important factor in surface magnetic properties can be deduced directly from the reconstruction by electron counting .

**Keywords** : surface reconstructions , Mn/GaAs( 001 ) system , first principles calculations

**PACC** : 3450D , 6800 , 7320 , 7530T

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No.60021403 ) and the State Key Development Program for Basic Research of China( Grant No.2002AA311151 ).