

自动张量低能电子衍射对 GaAs(111)-(2×2)表面结构的研究

邓丙成 徐 耕 余招贤

(中山大学物理系 广州 510275)

摘要 本文通过对 GaAs(111)-(2×2) 表面低能电子衍射 (LEED) I - V 曲线的分析, 首次定量地给出了该表面的复杂结构。结构的主要特征是 As 三聚体单元吸附在表面 T_4 位置并与下面的 As 原子相键接, 且表面存在较大的表面弛豫。对 10 个非等价衍射束理论和实验强度曲线之间的比较得到很好的结果。

PACC: 0741, 0733

1 引言

人们对 III-V 族半导体化合物表面结构了解不多, 表面的多重弛豫和重构被认为是其表面复杂的最主要原因。GaAs(111)-(2×2) 表面结构被低能电子衍射 (LEED)^[1] 研究确定后, Ga 空位弛豫结构得到了多方面研究工作的支持, GaAs(111)-(2×2) 表面接着也被很多种方法研究过^[2-6], 但它们只是预言可能的结构模型, 这些模型并未得到证实。

GaAs(111)-(2×2) 表面是在富 As 条件下分子束外延 (MBE) 晶体生长过程中观察到的 700K 以下稳定的表面结构^[7-9], 它在 700K 温度以上时转变成 $\sqrt{19} \times \sqrt{19} R23.4^\circ$ 并伴有 As 退吸附。ab initio 总能计算^[9] 发现新的键接单元, 即 As 三聚体 (As-trimer) 或 Ga 三聚体 (Ga-trimer), 是一种能量很低的结构单元, 并认为它们很可能在许多 III-V 族半导体化合物表面上出现。D. K. Biegelson 等人的扫描隧道显微镜 (STM)^[10] 研究发现在填充态图象和空态图象的相同位置上出现峰值, 他们估计表面存在 As 三聚体吸附单元, 他们还用总能计算发现这是富 As 条件下一种稳定的可能结构。

我们在对已提出的各种模型 (包括多空位模型、As 或 Ga 原子吸附模型、As 原子和 Ga 原子的置换模型、三聚体吸附模型以及我们设想的各种模型等) 附近做了大量的 LEED 结构查找计算, 得到的结果均与 LEED 实验相差甚远, 这表明结构的许多重要特征仍未被发现。

邓丙成 男, 现攻读博士学位, 从事半导体结构与性质的研究
徐 耕 男, 教授, 长期从事半导体结构与性质的研究
余招贤 男, 博士, 从事半导体表面结构与电子性质的研究
1997-10-23 收到, 1997-11-28 定稿

低能电子衍射 (LEED) 研究表面结构是通过假定的结构 (即参考结构) 做全动力学计算, 用可靠性因子 (R-factor) 描述理论计算值与实验值 I - V 曲线之间的偏差。可靠性因子最小的结构被认为是最可能的结构。近年来发展的自动张量低能电子衍射方法 (Automated Tensor LEED, ATLEED)^[11~13] 是在原来的 LEED 基础上建立的一种半微扰近似方法。它先用全动力学方法计算一个参考结构的散射矩阵, 然后对参考结构中原子的位置做小的移动, 把原子位置的改变当成势的微扰, 并由此计算强度的改变值。ATLEED 方法以可靠性因子为判据, 在参考结构附近自动地进行结构搜寻。对于复杂的未知表面结构, 我们在 BM 586 和 BM 686 微机上的 ATLEED 计算表明, 这一方法可大大地提高计算和搜寻的效率。

本文通过对 $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2\times 2)$ 表面低能电子衍射 I - V 曲线的分析, 首次定量地给出了 $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2\times 2)$ 表面复杂结构, 找出了以前模型未能发现的表面重构重要新特征。

在 ATLEED 的计算中, 考虑到各复合层内 Ga 原子和 As 原子之间键合产生的电荷转移, 我们使用自洽的 LAPW 方法计算晶体的势场, 由此计算原子的散射相移因子。但考虑到表面吸附的 As 原子之间几乎没有电荷转移, 我们使用半无限的吸附结构模型, 用非自洽叠加方法计算其势场, 获得不同于各复合层和体内 As 原子的散射相移因子。M. A. Van Hove 向我们提供了最新版本的 ATLEED 计算程序包, I - V 曲线实验数据由美国海军研究中心的 B. J. M rstick 提供。

2 结构分析

D. K. Biegelson 等人^[10] 通过 STM 和结构总能计算提出了 As 三聚体吸附模型, 结构示意图如图 1 所示。图中带箭头的线表示一个 (2×2) 元胞, 对 $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2\times 2)$ 重构表面, 每个复合层元胞内有 4 个 As 原子和 4 个 Ga 原子。我们的 ATLEED 计算包括 As 三聚体吸附层和最上面三个复合层, 共对 27 个原子的坐标进行自动搜寻。由于三度对称和镜面

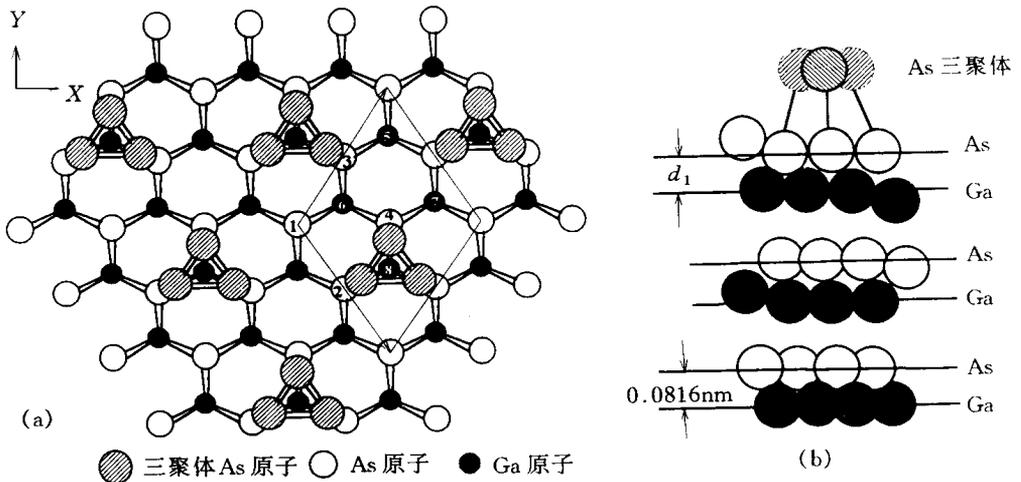


图 1 $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2\times 2)$ 结构示意图

(a) 俯视图; (b) 侧视图

对称, 独立坐标参数为 20 个. 计算分析的数据包括 10 条垂直入射的非等价 I - V 曲线, 其中 5 条整数束, 5 条分数束. 计算中所用的相移数目(即计算的分波数)取 7, 内势的虚数部分 $V_{oi} = -4.50\text{eV}$, 实数部分 $V_o = -11.00\text{eV}$, 计算的能量范围从 20eV 到 240eV, 能量计算间隔为 5.00eV. 用相移数目 8 和能量计算间隔 2.00eV 验证计算结果是否收敛. 我们使用两种可靠性因子 Van Hove-Tong R-factor^[14] (R_{VHT}) 和 Pendry R-factor^[15] (R_{P}) 作为判据, 前者是 10 个不同着重点的综合结果, 而后者着重比较 I - V 曲线峰的位置. 对文献[10]提供的结构做 LEED 计算, 结果与 LEED 实验符合得不好. 在他们的模型附近做 ATLEED 搜寻后的“最佳结构”得到 $R_{\text{VHT}} = 0.28$, $R_{\text{P}} = 0.45$, 特别是分数束的 $R_{\text{P}} = 0.65$, 这表明表面的一些重要特征与实际结构相差甚远.

在做了很多尝试后, 我们把第一复合层中的距离 d_1 减小到 0.045nm (体结构 0.0816nm), 并对其它原子的位置做少量调整的结构作为参考结构重新进行 ATLEED 计算, 经过多次反复迭代和细心调整, 最后得到一个 I - V 曲线计算值与 LEED 实验值符合得很好的结构, 可靠性因子 $R_{\text{VHT}} = 0.175$, $R_{\text{P}} = 0.234$, 相应的 I - V 曲线如图 2 所示. 对这样复杂的结构, 理论计算与实验结果已经符合得相当好, 特别是分数束的 R_{P} 从原来的 0.65 下降到 0.27.

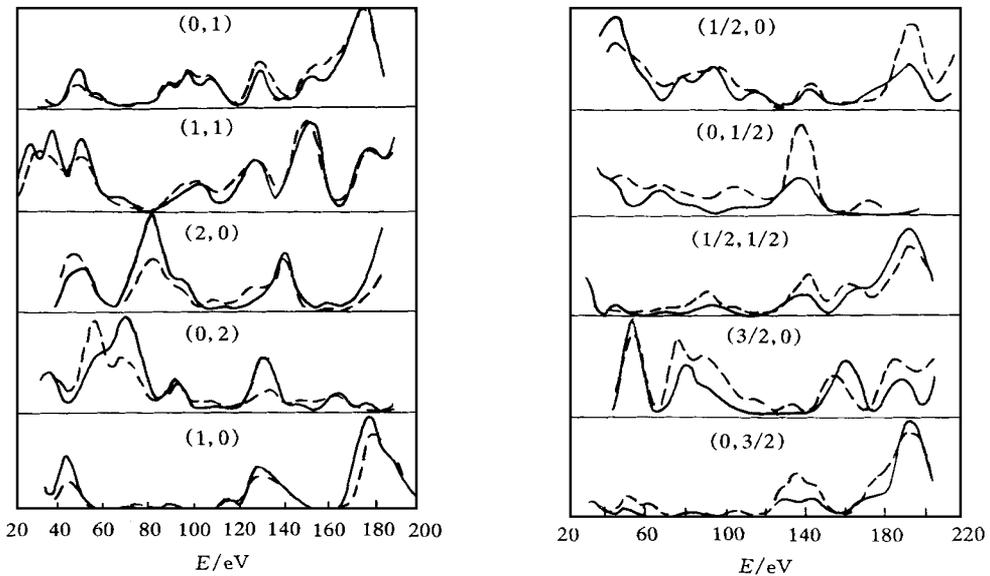


图 2 理论计算与实验 I - V 曲线之间的比较

实线是实验曲线, 虚线为理论计算曲线

表 1 列出了我们经过多次 ATLEED 调整后 $\text{GaAs}(111)-(2 \times 2)$ 表面最佳结构(best-fit structure)的原胞中各原子的坐标. 结构的主要特征可归纳如下: (1) 表面有 As 三聚体吸附在 T_4 位(图 1(a)原子 8 位置)之上. 三聚体中 As - As 键键长 0.2434nm, 比体键键长要短, 因此 As 三聚体能形成能量稳定的键接单元. As 三聚体到它键接的第一复合层 As 原子的垂直距离为 0.2335nm, As - As 键键长为 0.24814nm; (2) 第一个复合层存在有较大的

表面皱曲(buckling). 元胞原点位置的As原子1比同一复合层中另外三个As原子(2, 3, 4)高出0.0655nm, 它比总能计算^[10]的结果大0.0255nm, 与STM^[10]图象中三角亮点间的暗点相对应. 三个As原子(2, 3, 4)平面到键接的三个Ga原子平面的距离 $d_1=0.05\text{nm}$, 比体结构值0.0816nm压缩39%; (3) 结构发生多层弛豫. 第一个复合层 T_4 位置的Ga原子比同一复合层中另外三个Ga原子低0.0515nm, 并由此引起它正下方第二个复合层中的As原子比同一复合层中另外三个As原子低0.035nm; 第二复合层到第三复合层的距离0.2343nm比体内值(0.2448nm)缩短4%.

表1 最佳结构中的原子坐标 (单位: 10^{-1}nm)

| 原子 | | 理想表面 | | | 最佳结构 | | |
|-------|-------|--------|---------|---------|--------|---------|---------|
| | | X | Y | Z | X | Y | Z |
| As三聚体 | | | | | 3.9978 | -0.9049 | 2.3305 |
| | | | | | 2.7828 | -3.0095 | 2.3305 |
| | | | | | 5.2128 | -3.0095 | 2.3305 |
| 第一复合层 | 1 As | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.6550 |
| | 2 As | 1.9989 | -3.4620 | 0.0000 | 2.0447 | -3.4356 | 0.0000 |
| | 3 As | 1.9989 | 3.4620 | 0.0000 | 1.9531 | 3.4884 | 0.0000 |
| | 4 As | 3.9978 | 0.0000 | 0.0000 | 3.9978 | -0.0527 | 0.0000 |
| | 5 Ga | 3.9978 | 4.6160 | -0.8160 | 3.9978 | 4.7145 | -0.5000 |
| | 6 Ga | 1.9989 | 1.1540 | -0.8160 | 1.9136 | 1.1046 | -0.5000 |
| | 7 Ga | 5.9967 | 1.1540 | -0.8160 | 6.0820 | 1.1046 | -0.5000 |
| | 8 Ga | 3.9978 | -2.3080 | -0.8160 | 3.9978 | -2.3080 | -1.0150 |
| 第二复合层 | 9 As | 3.9978 | 4.6160 | -3.2640 | 3.9978 | 4.5737 | -2.9890 |
| | 10 As | 1.9989 | 1.1540 | -3.2640 | 2.0356 | 1.1752 | -2.9890 |
| | 11 As | 5.9967 | 1.1540 | -3.2640 | 5.9600 | 1.1752 | -2.9890 |
| | 12 As | 3.9978 | -2.3080 | -3.2640 | 3.9978 | -2.3080 | -3.3390 |
| | 13 Ga | 3.9978 | 2.3080 | -4.0800 | 3.9978 | 2.3080 | -3.8060 |
| | 14 Ga | 5.9967 | -1.1540 | -4.0800 | 6.0558 | -1.1197 | -3.9180 |
| | 15 Ga | 7.9956 | 2.3080 | -4.0800 | 7.9956 | 2.3080 | -3.9180 |
| | 16 Ga | 5.9967 | 5.7700 | -4.0800 | 5.9376 | 5.8043 | -3.9180 |
| 第三复合层 | 17 As | 3.9978 | 2.3080 | -6.5280 | 3.9978 | 2.3080 | -6.2600 |
| | 18 As | 5.9967 | -1.1540 | -6.5280 | 5.9772 | -1.1653 | -6.3430 |
| | 19 As | 7.9956 | 2.3080 | -6.5280 | 7.9956 | 2.3304 | -6.3430 |
| | 20 As | 5.9967 | 5.7700 | -6.5280 | 6.0162 | 5.7587 | -6.3430 |
| | 21 Ga | 5.9967 | 3.4620 | -7.3440 | 6.0522 | 3.4940 | -7.2247 |
| | 22 Ga | 9.9945 | 3.4620 | -7.3440 | 9.9389 | 3.4940 | -7.2247 |
| | 23 Ga | 7.9956 | 2.3080 | -7.3440 | 7.9956 | 6.8600 | -7.2247 |
| | 24 Ga | 7.9956 | 0.0000 | -7.3440 | 7.9956 | 0.0000 | -7.3027 |

平行于表面的坐标(X, Y)与理想表面比较变化不大, 表面弛豫后所有键长均在合理范围内, 最大键长0.25677nm(伸长4.9%), 最小键长0.23163nm(缩短5.4%). 表2列出了各个衍射束对应的两种可靠性因子的大小.

表2 最佳结构对应的可靠性因子 R_P 和 R_{VHT} 的大小

| | (1, 0) | (0, 1) | (1, 1) | (2, 0) | (0, 2) | (1/2, 0) | (0, 1/2) | (1/2, 1/2) | (3/2, 0) | (0, 3/2) | 总平均 |
|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|----------|------------|----------|----------|-------|
| R_{VHT} | 0.151 | 0.156 | 0.157 | 0.168 | 0.198 | 0.180 | 0.271 | 0.198 | 0.210 | 0.135 | 0.175 |
| R_P | 0.118 | 0.253 | 0.188 | 0.277 | 0.217 | 0.185 | 0.316 | 0.240 | 0.277 | 0.268 | 0.234 |

3 结语

长期以来, 众多研究工作都未能确定 $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2 \times 2)$ 的表面结构。虽然有人从 STM 研究和总能计算提出 As 三聚体吸附结构是 $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2 \times 2)$ 表面的可能结构模型, 但是我们的 ATLEED 分析第一次定量地确定了该表面的复杂结构, 其中的一些重要的结构特征是前人没有发现的。我们的 ATLEED 分析结果表明 $\text{GaAs}(111)-(2 \times 2)$ 和 $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2 \times 2)$ 有完全不同的表面结构, 同时也证明了半导体化合物表面多重弛豫的普遍存在。

参 考 文 献

- [1] S. Y. Tong, G. Xu and W. N. Mei, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**: 1693
- [2] R. D. Bringans and R. Z. Bachrach, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **53**: 1954
- [3] A. D. Katnani and D. J. Chadi, *Phys. Rev. B*, 1985, **31**: 2554
- [4] E. Kaxiras, Y. Bar-Yam, J. D. Joannopoulos *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**: 4406
- [5] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**: 102
- [6] E. Kaxiras, Y. Bar-Yam, J. D. Joannopoulos *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**: 106
- [7] A. Y. Cho, *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**: 2780
- [8] J. R. Arthur, *Surf. Sci.*, 1974, **43**: 449
- [9] D. K. Biegelson, R. D. Bringans, J. E. Northrup *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**: 5701
- [10] D. K. Biegelson, R. D. Bringans, J. E. Northrup *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**: 452
- [11] P. J. Rous, J. B. Pendry, D. K. Saldin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1986, **57**: 2951
- [12] M. A. Van Hove, W. Moritz, H. Over *et al.*, *Surf. Sci. Rep.*, 1993, **19**: 191
- [13] P. J. Rous, *Prog. Surf. Sci.*, 1992, **39**: 3
- [14] S. Y. Tong, W. M. Kang, D. H. Rosenblatt *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1983, **27**: 4632
- [15] J. B. Pendry, *J. Phys. C*, 1980, **13**: 937

Surface Structure Analysis of $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2 \times 2)$ With Automated Tensor Low Energy Electron Diffraction

Deng Bingcheng, Xu Geng, Yu Zhaoxian

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Received 23 October 1997, revised manuscript received 28 November 1997

Abstract $\text{GaAs}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})-(2 \times 2)$ surface structure has been solved quantitatively by analysis of tensor low-energy electron diffraction (TLEED) spectra. The As trimers adsorbed on the T_4 site position and the large buckling of surface atoms characterize this reconstruction keeping reasonable bond lengths. The intensities of 10 nonequivalent beams are compared with a good level of agreement between the calculation and experiment.

PACC: 0741, 0733