

研究简报

InP(110) 表面电子能带计算

徐 至 中

(复旦大学现代物理研究所)

1984年6月22日收到

InP与GaAs一样,由于它的禁带宽度适中,能获得比较高的电子迁移率,因而作为一种新的电子材料普遍受到重视。Chadi^[1]及Duke等^[2]对一系列半导体化合物(110)表面的原子弛豫情况进行了理论及实验方面的研究,并提出了这些半导体化合物(110)表面的原子弛豫模型。我们按Duke等所提出的关于InP(110)表面原子弛豫模型,采用半经验的紧束缚薄片(Slab)方法,计算了表面电子能带。

设 $|\alpha i; \mathbf{R}\rangle$ 表示处在格矢为 \mathbf{R} 的原胞中第*i*原子的 α 状态的准原子波函数(即对称正交化的原子轨道波函数),层平面轨道波函数可写成:

$$|\alpha i; \bar{\mathbf{k}}l_s\rangle = \sum_{\bar{\mathbf{R}}} e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} |\alpha i; \mathbf{R}\rangle. \quad (1)$$

这里 $\bar{\mathbf{k}}$ 、 $\bar{\mathbf{R}}$ 分别表示平面波矢及平面格矢。 $\bar{\mathbf{R}}$ 是 \mathbf{R} 在(110)面上的投影;而 l_s 表示 \mathbf{R} 在(110)面法线方向上的投影,它标记该层平面轨道波函数属于哪一原子层。在以层平面轨道波函数作为基矢的表象内,晶体电子波函数及其薛氏方程可分别写成:

$$|\mathbf{k}, n\rangle = \sum_{\alpha i, l_s} C_{\alpha i, l_s}(\bar{\mathbf{k}}, n) |\alpha i; \bar{\mathbf{k}}l_s\rangle, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha i, l_s} \sum_{\bar{\mathbf{R}}} e^{i\bar{\mathbf{k}} \cdot \bar{\mathbf{R}}} \langle \alpha' i'; \mathbf{R}' | \hat{H} | \alpha i; \mathbf{R} \rangle C_{\alpha i, l_s}(\bar{\mathbf{k}}, n) \\ & - E(\bar{\mathbf{k}}, n) C_{\alpha' i', l_s}(\bar{\mathbf{k}}, n). \end{aligned} \quad (3)$$

按半经验的紧束缚方法,把(3)式中的哈密顿矩阵元 $\langle \alpha' i'; \mathbf{R}' | \hat{H} | \alpha i; \mathbf{R} \rangle$ 取作为参数,这里我们选用了Vogl等^[3]所给出的半经验参数值,并只考虑最近邻原子间的互作用。计算时,我们以9个原子层(薄片)模拟有限晶体,在其顶面及底面均考虑了(110)表面的原子弛豫。

按照Duke等所提出的原子弛豫模型,表面上的正负离子不仅分别作向内及向外旋转,而且它们与邻近原子层的离子间的键长也发生变化。为了考虑由于表面原子弛豫所引起的键角变化对哈密顿矩阵元参数值的影响,根据球谐函数的对称性质,把哈密顿矩阵元写成下面形式:

$$\left. \begin{aligned} \langle s i'; \mathbf{R}' | \hat{H} | p_{z i}; \mathbf{R} \rangle &= l(s p \sigma) \\ \langle p_{x i'}; \mathbf{R}' | \hat{H} | p_{z i}; \mathbf{R} \rangle &= l^2(p p \sigma) + (1 - l^2)(p p \pi) \\ \langle p_{x i'}; \mathbf{R}' | \hat{H} | p_{x i}; \mathbf{R} \rangle &= l m(p p \sigma) - l m(p p \pi) \\ \langle p_{x i'}; \mathbf{R}' | \hat{H} | p_{z i}; \mathbf{R} \rangle &= l n(p p \sigma) - l n(p p \pi) \\ \langle p_{y i'}; \mathbf{R}' | \hat{H} | p_{z i}; \mathbf{R} \rangle &= m n(p p \sigma) - m n(p p \pi) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

这里 l 、 m 、 n 是两近邻原子间连线的方向余弦, $(sp\sigma)$ 、 $(pp\sigma)$ 及 $(pp\pi)$ 分别表示 s 态与 p 态以及 p 态与 p 态之间所形成的 σ 键及 π 键。根据未弛豫时四面体的键角关系所决定的 l 、 m 、 n , 即可由(4)式分别求出 $(sp\sigma)$ 、 $(pp\sigma)$ 及 $(pp\pi)$ 的值。[(4)式左边的哈密顿矩阵元均取 Vogl 等所给出的参数值]。表面原子弛豫后, 由于键角的变化使 l 、 m 、 n 也发生变化, 把变化后的 l 、 m 、 n 代入(4)式, 即可求得表面原子弛豫后的哈密顿矩阵元的参数值。如果在表面原子弛豫后, 键长也同时发生变化, 根据键轨道模型的 d^{-2} 标度规则^[4], 对各相应的哈密顿矩阵元参数分别乘以 $\left(\frac{d}{d_0}\right)^{-2}$ 。这里 d_0 及 d 分别表示弛豫前后的键长。如 Chadi^[1] 及 Duke 等^[2] 所指出, 表面原子弛豫主要发生在最外面的表面原子层, 次表面层原子位置仅有很小的变动。而且根据 Chadi 的计算结果表明, 次表面层的原子弛豫对系统总能量的影响约比表面层的原子弛豫所产生的影响小一个数量级。因此在我们的计算中只考虑最外表面层原子发生弛豫, 次表面层以内的所有原子都保持在理想位置上。

图 1 示出了我们的计算结果。图 1(a) 及图 1(b) 分别表示沿平面布里渊区(如图 1(c) 所示)中 $\Gamma-J$ 及 $\Gamma-J'$ 线上的表面电子能带结构。为了区分这些表面电子能带是否是共振态, 在图中也画出了体投影能带(由斜线所示)。图中实线表示主要局域在表面层附近的表面态, 虚线表示主要局域在次表面层附近的表面态。 A 、 C 分别表示主要局域在负、正离子附近的表面态。 A_1 、 A_2 、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 主要具有 s 态电子波函数的特征, 但在 C_2 、 C_3 中混杂有较多的磷原子的 s 态及 p 态电子成分, 在 C_4 、 C_5 中也混杂有部分磷原子的 p 态电子成分。 A_3 、 A_4 、 A_5 、 A_6 主要具有 p 态电子波函数的特征。 A'_3 、 A'_4 主要由

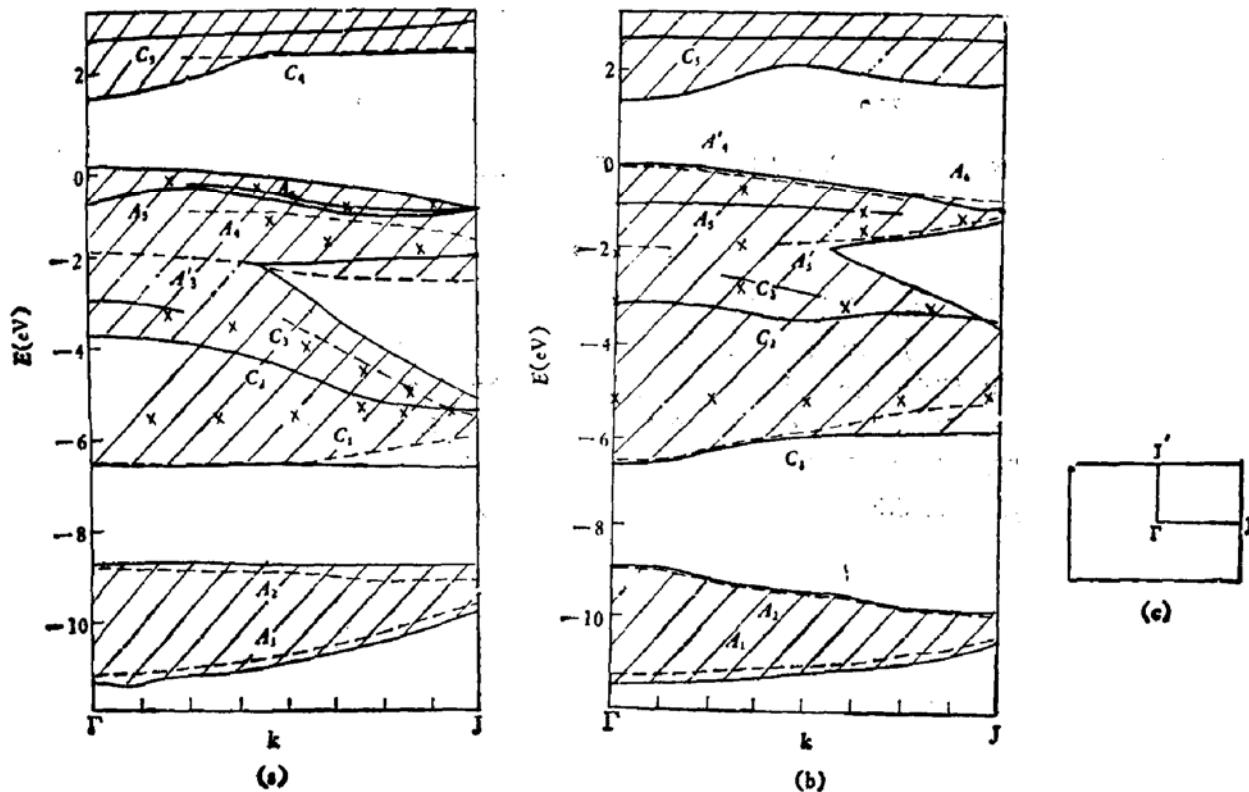


图 1 InP (110) 表面电子能带

(110) 面内 \mathbf{p} 态电子波函数所构成。 A_1 是由磷原子的悬挂键所引起的表面态；由铟原子的悬挂键所引起的表面态约在 4eV 附近，图 1 中尚未画出。在基本带隙内不存在任何表面态。

为了与实验进行比较，图 2 示出了由 PES 测量得到的沿 $\Gamma-J$ 及 $\Gamma-J'$ 的表面电子能带色散关系^[5]。其实验数据点也已在图 1 中用“ \times ”号示出。在 $\Gamma-J$ 的色散关系图(图 1(a) 及图 2(a)) 中，实验曲线 1, 3, 4 似乎可以分别与表面态 A_1 、 A_4 、 A_3 及 C_3 相对应。如果把实验曲线 2 对应于表面态 A_4 ，则两者间符合较差。对于实验曲线 5，正如 McKinley 等^[6]所指出，由于实验时与此相应的光电子能量已低于体等离子激元的能量，因此有较长的逃逸深度，所以实验曲线 5 主要反映的是体的特性，这里找不到它相对应的表面态。对于 $\Gamma-J'$ 的色散关系图(图 1(b) 及图 2(b))，实验曲线 1 似乎可以与 A_1 、 A'_1 相对应。而实验曲线 3 与实验曲线 4 的右面一部分合起来可以与表面态 A'_3 相对应；实验曲线 4 的左面部分与实验曲线 2' 合起来可以与表面态 C_2 、 C_3 相对应。与 $\Gamma-J$ 色散关系图中的曲线 5 一样， $\Gamma-J'$ 色散关系图中的曲线 5 主要反映的也是体特性，在这里找不到其相应的表面态。

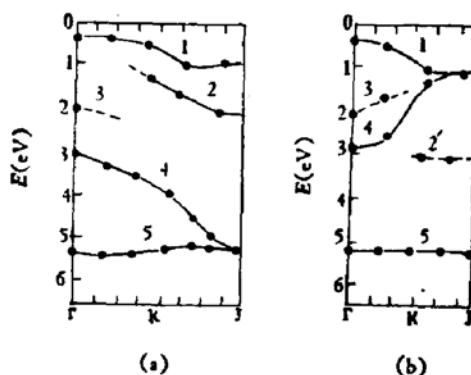


图 2 由 PES 测量得到的表面电子能带色散关系^[5]

本文得到了谢希德和张开明老师的指导和帮助，作者表示深切谢意。

参 考 文 献

- [1] D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, B19, 2074 (1979).
- [2] C. B. Duke and R. J. Meyer, *J. Vac. Sci. Tech.*, 17, 971 (1980).
- [3] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solid.*, 44, 365 (1983).
- [4] W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, B8, 4487 (1973). *Phys. Rev.*, B10, 1516 (1974).
S. T. Pantelides, W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, B11, 3006 (1975).
- [5] A. McKinley, G. P. Srivastava, R. H. Williams, *J. Phys.*, C13, 1581 (1980).

A Calculation of the Electronic Band of InP (110) Surface

Xu Zhizhong

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Abstract

The electronic energy band of InP(110) surface has been calculated by the semi-empirical tight-binding slab method after the surface atomic relaxation model proposed by C. B. Duke. The results have been compared with the eletronic energy dispersion relation measured by photoelectron spectroscopy.