

氢在 GaAs (110) 表面吸附的研究

蒋平 杨志宇 陈福浩

(复旦大学现代物理研究所)

1983年7月17日收到

采用 EHMO 方法计算了氢在 GaAs (110) 表面的吸附, 确定了氢原子在表面的吸附位置. 计算结果表明, Ga 与 As 都能吸附氢原子, 最稳定的吸附位置在 As 的悬键位, 其次为 Ga 的悬键位; 氢与表面原子形成共价键, 键长均约为 1.32 Å. 当氢原子吸附于 As 的悬键位时, 禁带中出现由 As 原子及 Ga 原子引入的表面态. 同时计算表明 GaAs (110) 表面不能吸附分子态的氢, 与已知的实验结果相符.

氢在半导体表面的吸附具有其特殊的意义^[1], 但对氢在 GaAs (110) 表面的吸附, 已有的实验研究工作并不多^[2], 理论计算的结果也不太肯定^[1]. 为此, 我们选用电荷自洽的 EHMO 方法^[3]计算了原子态与分子态的氢在 GaAs (110) 表面的吸附, 得到的结果与已有的实验一致, 比已有的理论结果有所改进.

方 法

电荷自洽的 EHMO 方法的详细介绍可见于文献 [3], 求解能量矩阵的非对角元为

$$H_{pq} = -K \frac{I_p + I_q}{2} S_{pq} \quad (1)$$

对角元为

$$H_{pp} = -(I_p + \alpha_p \Delta Q) \quad (2)$$

其中 I_p 和 I_q 分别为原子的 p 轨道和 q 轨道的电离能, S_{pq} 为 p 、 q 轨道的交叠积分. 原子轨道采用 Slater 近似, ΔQ 为 p 轨道所属的原子价电子电荷数的变化, 参数 α_p 根据原子得失电子的不同情形选取适当的数值.

模 型

为了讨论氢在 GaAs (110) 表面的吸附, 除氢原子而外, 采用的原子集团包含 3 个 Ga 原子、3 个 As 原子、5 个类 Ga 原子 (Ga') 和 5 个类 As 原子 (As')^[3], 用以代表 GaAs 衬底, 其中表面包含 2 个 Ga 原子、2 个 As 原子以及 1 个 Ga' 与 1 个 As' , 如图 1 所示. 为了讨论吸附对弛豫的影响, 具体采用如下几种表面原子构型:

- (A) 无弛豫
- (B) 弛豫角 $\omega = 11^\circ$
- (C) 弛豫角 $\omega = 19^\circ$

(D) 弛豫角 $\omega = 27^\circ$

除第一种构型(A)分别将氢原子置于表面 Ga 原子或 As 原子的顶位及悬挂键上而外,其余三种构型均只将氢原子置于 Ga 或 As 的顶位,即位于表面原子的垂直上方。就原子复盖度而言,均相当于半覆盖表面的情形。

对于氢分子的吸附,仅设计了一种构型,使氢分子轴向(即两个氢核的连线)平行于无弛豫的 GaAs (110) 面,且与一对表面原子的悬挂键相交。

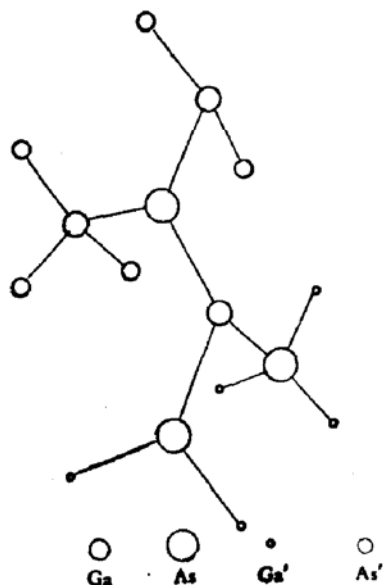


图 1 衬底原子集团示意;粗线圈代表表面原子

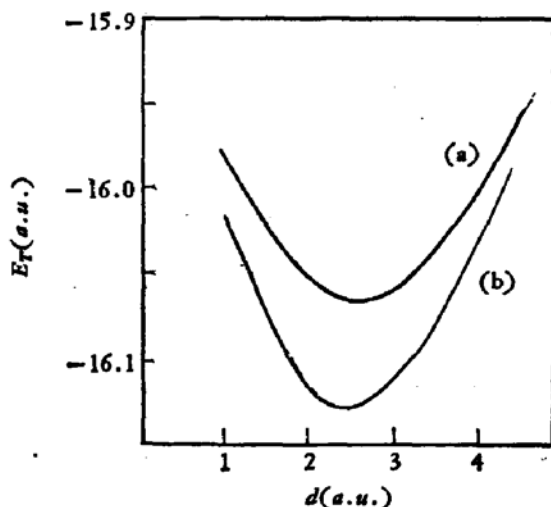


图 2 (a) Ga 悬键位 (b) As 悬键位

结 果 与 讨 论

表 1 列出计算中涉及各原子参数。

表 1

	Ga		As		Ga'	As'	H
	4s	4p	4s	4p			
ξ	1.7667	1.5554	2.2360	1.8623	1.7667	2.2360	1.00
$I_p(\text{a.u.})$	0.4948	0.2349	0.6175	0.3146	0.2999	0.3903	0.50
K	1.25	1.45	1.25	1.45	2.20	1.80	1.70

图 2—6 画出原子氢吸附的计算结果,图中横坐标 d 为氢原子到最近邻表面原子的距离(键长),纵坐标 E_T 则为电子体系的总能量。从曲线的极小值可以找出吸附原子的可能位置。图 2 与图 3 对应于构型(A),图 2 系将氢原子置于悬键位的结果,图 3 则为氢原子置于顶位的结果。图 4、图 5、图 6 则依次与构型(B)、(C)、(D) 对应,氢原子均置于表面 Ga 或 As 原子的顶位。

对未吸附氢原子的清洁表面(即构型(D))也作了自洽的 EHMO 计算,得到电子总能

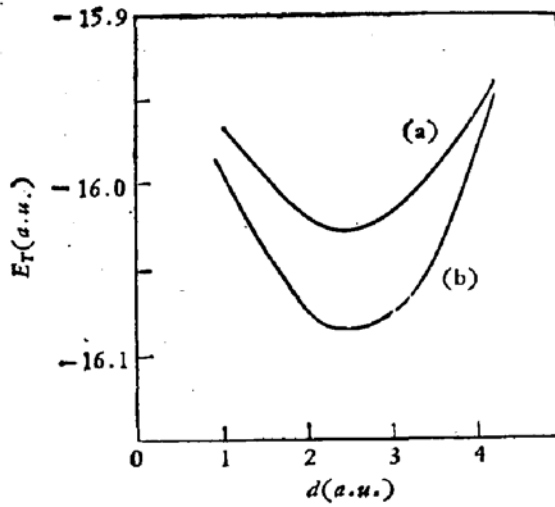


图 3 (a) Ga 顶 (b) As 顶

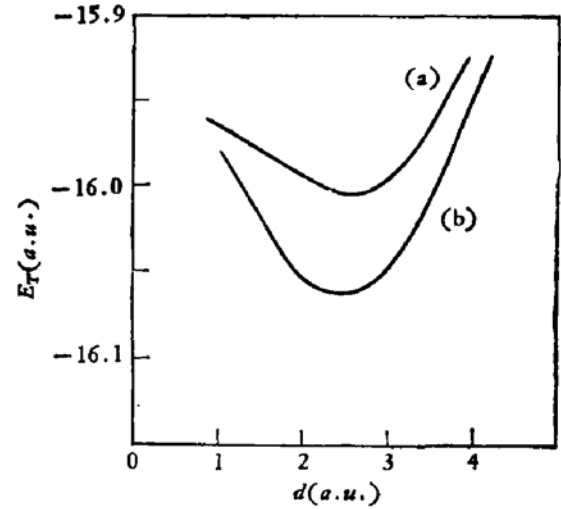


图 4 (a) Ga 顶 (b) As 顶

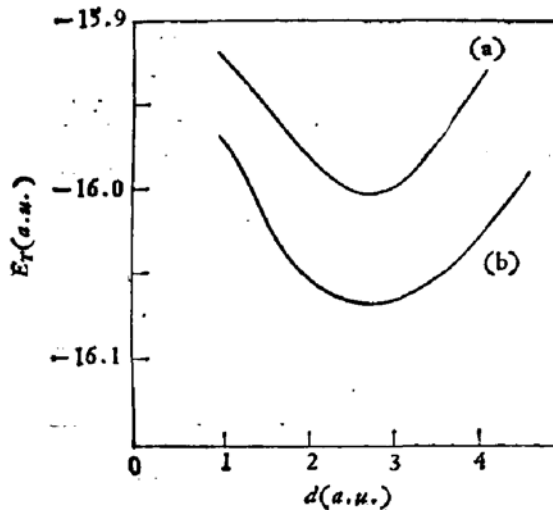


图 5 (a) Ga 顶 (b) As 顶

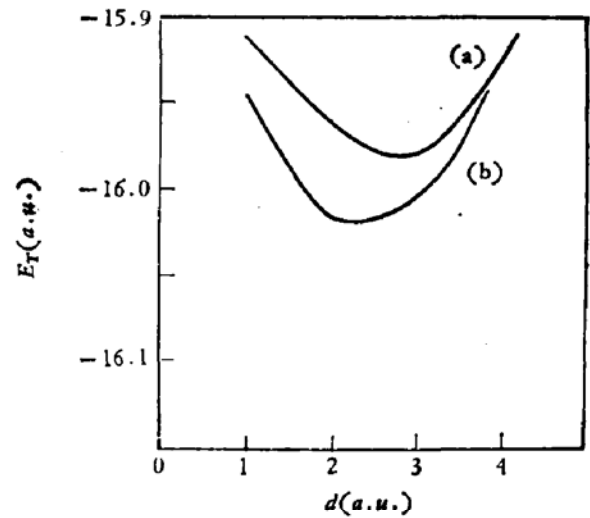


图 6 (a) Ga 顶 (b) As 顶

量 $E_c = -14.906$ a. u. 由

$$\Delta E = \frac{1}{2} [E_T - (E_0 + E_c)] \quad (3)$$

可以算得每个氢原子的吸附能, 其中 E_0 为一对氢原子的电子能量, 即 $E_0 = -1$ a. u., E_T 则取曲线的极小值. 如 $\Delta E < 0$ 则可能发生吸附, 且其绝对值愈大吸附愈稳定. 表 2 列出氢原子在不同位置的 ΔE 的计算结果.

表 2

氢原子位置	构型 (A)				构型 (B)		构型 (C)		构型 (D)	
	Ga 悬键位	As 悬键位	Ga 顶	As 顶	Ga 顶	As 顶	Ga 顶	As 顶	Ga 顶	As 顶
$-\Delta E(\text{eV})$	2.25	3.03	1.67	2.50	1.37	2.21	1.28	1.94	1.01	1.58

由表 2 及图 2—6 可见, 表面 Ga 原子与表面 As 原子均可吸附氢原子^[4], 从吸附能来看, As 原子较 Ga 原子的吸附稳定. 图 2 所示的极小值的能量最低, 这说明吸附的结果倾向于使弛豫消失. 由 Mulliken 集居数^[5]的计算结果表明氢原子与表面原子形成的化学键具

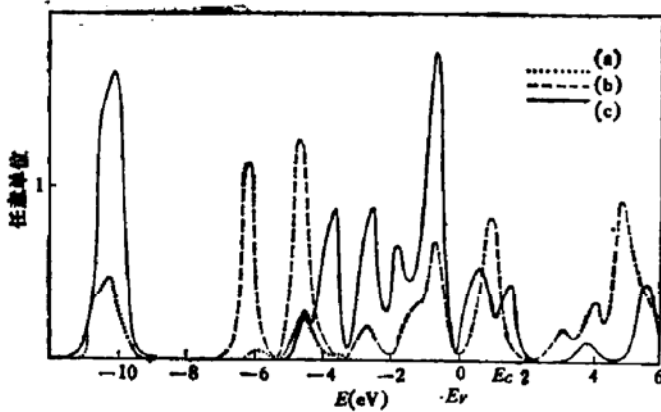


图 7 表面原子的 LDOS, 能量零点取在价带顶

(a) 吸附氢原子的 LDOS (b) 表面 Ga 原子的 LDOS
(c) 表面 As 原子的 LDOS

有很强的共价性, 说明氢原子将以与表面原子形成共价键的形式稳定在 Ga 或 As 的悬挂键上, 键长均约为 $2.5 \text{ a. u.} = 1.32 \text{ \AA}$. 从而初步肯定了吸附氢原子的几何位置. 吸附使弛豫消失的趋势与其他原子在 GaAs (110) 面上的吸附类似.

图 7 为对构型 (A) 氢原子处于稳定的 As 悬键位时计算得到的表面层原子与氢原子的局域态密度 (LDOS), 结果表明除氢原子本身引进局域态而外, 对清洁表面的

LDOS 也有一定影响. 特别是在氢吸附于 As 的悬键位时, 禁带中出现由 As 原子决定的局域态, 与 Manghi 等的结果一致^[1]; 但本文的计算结果表明禁带中也出现由 Ga 原子决定的局域态. 可能由于 Manghi 等并未由能量极小值去定出 H-Ga 或 H-As 间的键长, 而使结果的可靠性受到影响.

表 3

$r \text{ (a. u.)}$	0.8	1.6	2.4	3.2
$E_T \text{ (a. u.)}$	-15.91	-15.96	-15.99	-16.07

对于氢分子的情形, 也作了体系电子总能量随氢分子位置关系的计算, 结果列于表 3, 其中 r 为氢分子到表面的距离. 由表 3 可见, 不存在氢分子在 GaAs (110) 表面吸附的可能, 与 Gregory 等人的实验结果^[2]一致.

张开明副教授与徐永年硕士给作者以多方面的帮助, 谨此致谢. 本文的工作得到科学基金 (83 数基金准字第 17 号) 的资助.

参 考 文 献

- [1] F. Manghi, C. M. Bertoni, C. Calandra and E. Molinari, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 371 (1982).
- [2] P. E. Gregory and W. E. Spicer, *Surf. Sci.*, **54**, 229 (1976).
- [3] 张开明, 叶令, *物理学报*, **29**, 1596 (1980).
- [4] C. M. Bertoni, C. Calandra, F. Manghi and E. Molinari, Ninth Annual PCSI Conference, 1982.
- [5] R. S. Mulliken, *JCP*, **23**, 1833 (1955).

Hydrogen Adsorption on GaAs (110) Surface

Jiang Ping, Yang Zhiyu and Chen Fuhao

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Abstract

By using EHMO method, the adsorption of hydrogen on GaAs (110) surface has been calculated. The adsorption position of the H atoms has been determined. The results calculated show that the most stable positions are on the dangling bonds of surface As atoms, and the next stable positions are on the dangling bonds of surface Ga atoms. The hydrogen atoms form covalent bonds with both surface Ga and As atoms, and both the bond lengths are 1.32 Å approximately. The results also show that when hydrogen atoms are on the As dangling bonds the surface states due to surface Ga and As atoms will appear within the energy gap. Besides, the results calculated show that hydrogen molecules could not be adsorbed on GaAs (110) surface which is in agreement with experimental results available.