

原子集团展开和平均键能方法在 In_xGa_{1-x}As/GaAs 系统中的应用^①

柯三黄 王仁智 黄美纯

(物 理 学 系)

摘要 把原子集团展开方法同平均键能方法相结合,建立了一种研究合金型应变层异质界面价带偏移的方法.应用此方法对 In_xGa_{1-x}As/GaAs 系统分别计算了以 GaAs 和以 In_xGa_{1-x}As 为衬底两种不同的应变状态下的价带偏移(ΔE_v)随合金组份的变化规律.结果表明,由于应变的引入,该系统的 $\Delta E_v \sim x$ 表现出大的非线性,且这一关系受到应变状态的显著影响.通过改变应变状态可使其为 I 型或 II 型超晶格以及金属.部分结果与有关的实验值和理论结果相符合.

关键词 价带偏移,应变层超晶格,混晶

中国图书分类号 O 471.5, O 471.4

虽然近年来对于超晶格界面价带偏移(ΔE_v)这一重要物理量的确定已提出了许多理论方法^[1~10],但对于合金型异质界面(ATHJ),特别是对于存在应变情况下的合金型异质界面的理论研究却极少.目前一个较有效的手段是虚晶近似(VCA)下的界面自洽计算.例如,Nelson 等^[11]基于 VCA 采用第一原理的赝势方法对晶格匹配系统 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 进行了研究,Kenji Shiraish 和 Takahisa Ohno^[12]基于虚晶近似下的界面自洽计算方法对以 GaAs 为衬底的 In_xGa_{1-x}As/GaAs ($x=0\sim 0.2$) 系统进行了计算.本文把原子集团展开方法^[13]同平均键能方法^[10]相结合对 In_xGa_{1-x}As/GaAs 系统在以 GaAs 为衬底以及 In_xGa_{1-x}As 为衬底两种不同应变状态下的 $\Delta E_v(x)$ 进行了全面的计算,并对结果进行了分析和讨论.

1 方法和结果

根据我们提出的确定应变层超晶格界面价带偏移的平均键能理论^[10],应变异质界面 A/B 的价带偏移可表示为

$$\Delta E_v^{A-B} = (E_m^A - E_v^A)_s - (E_m^B - E_v^B)_s \quad (1)$$

其中下标 s 代表由 A 材料和 B 材料之间的晶格失配所引起的某种状态的弹性应变, E_v 为价带顶本征值; E_m 为平均键能值,可表示为

$$E_m = \frac{1}{2MN} \sum_{n=1}^{2M} \sum_k E_n(k) \quad (2)$$

这里 $E_n(\vec{K})$ 为第 n 个能带的本征值, N 为原胞数, M 为由原子的 s, p 价电子态所构成的价带

① 本文 1994-11-25 收到; 国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助项目

的数目.

文中我们采用原子集团展开的方法^[13]来确定 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶的 $E_m(x)$ 和 $E_v(x)$ 值. 也就是先对 $\text{In}_l\text{Ga}_{4-l}\text{As}_4$ ($l=0, 1, 2, 3, 4$) 五种有序结构进行能带的第一原理计算, 得出它们的 E_m , E_v 值, 然后由集团展开方法得出 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶的 $E_m(x)$, $E_v(x)$ 值

$$E_m(x) = \sum_l P_l(x) E_m^l \quad (3)$$

$$E_v(x) = \sum_l P_l(x) E_v^l \quad (4)$$

其中统计权重 $P_l(x) = \binom{4}{l} x^l (1-x)^{4-l}$ 为第 l 种有序结构在混晶中发生的几率.

由于 InAs 和 GaAs 之间存在大的晶格失配 (7%), 因而上述五种有序结构必须发生弹性应变. 本文采用弹性理论来确定五种有序结构发生弹性应变后的晶格参数. 由弹性力学, 对于在 B 材料衬底上共度生长 A 材料所构成的界面 $A/B(001)$, A 材料层发生弹性应变后的平行晶格常数和垂直晶格常数分别为

$$a_{\parallel}^A = a_0^B \quad (5)$$

$$a_{\perp}^A = a_0^A \left[1 - 2 \frac{C_{12}^A}{C_{11}^A} (a_{\parallel}^A / a_0^A - 1) \right] \quad (6)$$

其中 a_0^A 和 a_0^B 分别为 A 和 B 材料的晶格常数, C_{12}^A 和 C_{11}^A 为 A 材料的弹性模量. 在五种有序结构中, GaAs ($l=0$) 和 InAs ($l=4$) 为平衡或应变的闪锌矿结构; InGaAs_2 ($l=2$) 为单层的应变层超晶格 $(\text{InAs})_1/(\text{GaAs})_1(001)$, InGa_3As_4 和 In_3GaAs_4 ($l=1, 3$) 为平衡或应变的 Luzonite 结构. 我们研究了两种典型的应变状态, 说明如下:

1) 以 GaAs 为衬底共度生长 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的情况. 这时界面处的平行晶格常数等于 GaAs 的晶格常数, 即 $a_{\parallel} = a_0^{\text{GaAs}}$. InAs 的 a_{\perp} 可直接由式 (6) 确定; InGaAs_2 的 a_{\perp} 则等于以 GaAs 为衬底的单层应变超晶格 $(\text{InAs})_1/(\text{GaAs})_1(001)$ 的垂直晶格常数, 即: $a_{\perp} = \frac{1}{2}(a_{\perp}^{\text{InAs}} + a_0^{\text{GaAs}})$; 而 InGa_3As_4 和 In_3GaAs_4 的 a_{\perp} 则分别为以 GaAs 为衬底的应变层超晶格 $(\text{InAs})_1/(\text{GaAs})_3(001)$ 和 $(\text{InAs})_3/(\text{GaAs})_1(001)$ 的垂直晶格常数, 即 $a_{\perp} = \frac{1}{4}(a_{\perp}^{\text{InAs}} + 3a_0^{\text{GaAs}})$ 和 $a_{\perp} = \frac{1}{4}(3a_{\perp}^{\text{InAs}} + a_0^{\text{GaAs}})$.

表 1 五种应变和非应变的有序结构的晶格参数

Tab. 1 The lattice parameters of the five strained and unstrained ordered structures (10^{-1}nm)

		substrates									
		GaAs		InGa ₃ As ₄		InGaAs ₂		In ₃ GaAs ₄		InAs	
		a_{\parallel}	a_{\perp}	a_{\parallel}	a_{\perp}	a_{\parallel}	a_{\perp}	a_{\parallel}	a_{\perp}	a_{\parallel}	a_{\perp}
$l=0$	GaAs	5.653	5.653	5.754	5.562	5.856	5.469	5.957	5.378	6.058	5.286
$l=1$	In ₁ Ga ₃ As ₄	5.653	5.864	5.754	5.754						
$l=2$	InGaAs ₂	5.653	6.076			5.856	5.874				
$l=3$	In ₃ Ga ₁ As ₄	5.653	6.287					5.957	5.957		
$l=4$	InAs	5.653	6.498							6.058	6.058

2) 以 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 混晶为衬底的情况. 这时, $l=0$ 和 $l=4$ 的有序结构分别为 GaAs 和 InAs 平衡体材料, $l=2$ 的 InGaAs_2 为自由形变状态下的单层超晶格结构; $l=1, 3$ 的 InGa_3As_4 和 In_3GaAs_4 为平衡的 Luzonite 结构; 它的晶格常数以及 InGaAs_2 的平衡晶格常数分别由 a_0^{InAs} 和 a_0^{GaAs} 根据组份线性内插得到, InGaAs_2 的 a_{\perp} 则由式(6)决定, 即 $a_{\perp} = \frac{1}{2}(a_{\perp}^{\text{InAs}} + a_{\perp}^{\text{GaAs}})$. 表 1 列出了两种应变状态下五种有序结构的晶格参数.

确定了五种有序结构的晶格参数后, 我们用线性化丸盒轨道(LMTO)能带方法对它们的能带结构进行第一原理计算. 计算中在晶格的间隙区加入了和原子球大小相等的空原子球. 布里渊区积分采用特殊 \vec{k} 点方法. 对于平衡和应变的闪锌矿结构, 用了三个特殊 \vec{k} 点, 对于平衡和应变的 Luzonite 结构用了一个特殊 \vec{k} 点 $(\frac{2\pi}{a}(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}))^{[1]}$, 它与相应的闪锌矿结构的两个特殊 \vec{k} 点相对应. 本文自洽计算的总能收敛到 10^{-3}mRy . 表 2 列出两种应变状态下的五种平衡和应变的有序结构的 E_m 和 E_v 的计算结果. 表 3 则列出由式(1)确定的五种有序结构异质界面在两种应变状态下的 ΔE_v 值以及由式(3)、(4)和(1)得出的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 在两种应变状态下的 $\Delta E_v(x)$ 值.

表 2 两种应变状态下五种有序结构的 E_m 和 E_v 的计算结果

Tab. 2 The calculated values of average bond energy E_m and the valence-band maximum E_v for the five ordered structures under the two strain conditions (eV)

		substrates									
		GaAs		$\text{In}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$		InGaAs_2		In_3GaAs_4		InAs	
		E_m	E_v	E_m	E_v	E_m	E_v	E_m	E_v	E_m	E_v
$l=0$	GaAs	-1.04	-1.26	-1.19	-1.32	-1.34	-1.39	-1.48	-1.47	-1.62	-1.56
$l=1$	$\text{In}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$	-1.02	-1.14	-1.16	-1.32						
$l=2$	InGaAs_2	-1.00	-1.09			-1.28	-1.48				
$l=3$	$\text{In}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$	-0.97	-1.06					-1.36	-1.61		
$l=4$	InAs	-0.98	-1.11							-1.47	-1.82

上述结果没有计入 InAs 和 GaAs 的自旋-轨道分裂(S. O.)的作用. 这一因素对 ΔE_v 的影响约为

$$\Delta E_{\text{S.O.}} = \frac{1}{3}[\Delta_0(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}) - \Delta_0(\text{GaAs})] \quad (7)$$

其中 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的 S. O. 分裂能量 $\Delta_0(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}) = x\Delta_0(\text{InAs}) + (1-x)\Delta_0(\text{GaAs})$. 由于 InAs 和 GaAs 的 Δ_0 值相当接近(分别为 $0.38 \text{ eV}^{[14]}$ 和 $0.34 \text{ eV}^{[14]}$), 结果使 $\Delta E_{\text{S.O.}} \leq 0.01 \text{ eV}$. 因此, 本文完全略去这一因素的影响.

对 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 在两种应变状态下的 ΔE_v 值随其组份 x 的变化关系的计算结果绘于图 1 中. 其中以 GaAs 为衬底时的 $\Delta E_v(x)$ 可表示为

$$\Delta E_v(x) = 0.000 - 0.389x + 0.369x^2 - 0.080x^3 \quad (8)$$

以 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 为衬底时的 $\Delta E_v(x)$ 可表示为

$$\Delta E_v(x) = -0.002 + 0.191x + 0.319x^2 - 0.100x^3 \quad (9)$$

表3 两种应变状态下五种有序结构异质界面 $\text{In}_l\text{Ga}_{4-l}\text{As}_4/\text{GaAs}$ 和 ATHJ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 的价带偏移值

Tab. 3 The values of the VBO for the five ordered structure heterojunctions $\text{In}_l\text{Ga}_{4-l}\text{As}_4/\text{GaAs}$ and the corresponding results for the heterojunction $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ under the two strain conditions (eV)

	substrates			
	GaAs		$\text{In}_l\text{Ga}_{4-l}\text{As}_4$	
	ΔE_v	$\Delta E_v(x)$	ΔE_v	$\Delta E_v(x)$
GaAs/GaAs	-0.00	0.00	0.00	0.00
$\text{In}_1\text{Ga}_3\text{As}_4/\text{GaAs}$	-0.10	-0.08	0.03	0.06
$\text{In}_2\text{Ga}_2\text{As}_4/\text{GaAs}$	-0.13	-0.11	0.15	0.16
$\text{In}_3\text{Ga}_1\text{As}_4/\text{GaAs}$	-0.13	-0.12	0.26	0.28
InAs/GaAs	-0.10	-0.10	0.41	0.41

2 讨论和结论

1) 本文采用平均键能理论结合原子集团展开的方法来确定合金型应变异质界面的 ΔE_v 值,这一方法完全不同于目前国外通常采用的基于虚晶近似下的界面自洽计算方法^[11,12],不需要进行大型的界面自洽超原胞计算,因而计算工作量很小,且物理图象清晰.在一系列的晶格匹配和晶格失配的异质界面的价带偏移的计算中^[10,15],平均键能方法都显示了比国外一般的参考能级方法更好的精确性,基本上达到大型超原胞自洽计算的精度.本文对以 GaAs 为衬底的二元系统 InAs/GaAs 的 ΔE_v 计算结果为 0.10 eV,与 XPS 的测量结果 0.17 ± 0.07 eV^[16] 相接近.对以 GaAs 为衬底的三元系统 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.75}\text{As}/\text{GaAs}$ 的计算结果为 51 meV,与 Kenji Shiraiishi 等采用虚晶近似下的界面自洽超原胞计算(使用了(10+10)超原胞)得到的结果 55 meV 相一致.

2) 从图 1 可看到,对于应变的 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 系统,其 $\Delta E_v(x)$ 随 x 的变化呈现大的非线性,并且这一非线性的变化关系受到应变状态的极端显

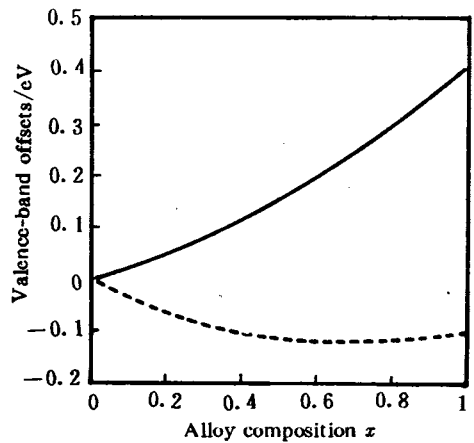


图1 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 的价带偏移随混晶组份 x 的变化关系

—: 以 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 为衬底
 ----: 以 GaAs 为衬底

Fig. 1 The VBO at the ATHJ, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ as a function of the alloy composition x

著的影响. 这一行为与晶格匹配系统如 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 是完全不同的. 在以 GaAs 为衬底的情况下, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的价带顶高于 GaAs 层的价带顶, 其 ΔE_v 随 x 的变化表现出非单调的关系; 而在以 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 为衬底的情况下, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 层的价带顶则低于 GaAs 层的价带顶, 其 ΔE_v 随组份 x 的增加而单调上升. 因此, 在某种介于上述两者之间的应变状态下, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ 系统的带隙排列发生了改变, 即发生了最高价带排列的 I - I 型超晶格的转变. 另外, 从图 1 我们可发现, 对于以 InAs 为衬底的 InAs/GaAs 系统, GaAs 层的价带顶比 InAs 层的高出 0.41 eV , 大于 InAs 的带隙 ($0.36 \text{ eV}^{[14]}$), 即 InAs 层的导带底将位于 GaAs 层价带顶之下, 这时系统将表现出金属的性质. 本文的这些理论预言还有待进一步验证.

参 考 文 献

- 1 Van de Walle C G. Band lineups and deformation potentials in the model-solid theory. *Phys. Rev. B*, 1989, 39:1 871~1 883
- 2 Van de Walle C G, Martin R M. Theoretical study of band offsets at semiconductor interfaces. *Phys. Rev. B*, 1987, 35:8 154~8 165
- 3 Cardona M, Christensen N E. Acoustic deformation potentials and heterostructure band offsets in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1988, 35:6 182~6 194
- 4 Lambrecht W R L, Segall B. Interface-bond-polarity for semiconductor heterojunction band offsets. *Phys. Rev. B*, 1990, 41:2 832~2 848
- 5 Lambrecht W R L, Segall B, Andersen O K. Self-consistent dipole theory of heterojunction band offsets. *Phys. Rev. B*, 1990, 41:2 813~2 831
- 6 Lambrecht W R L, Segall B. Theory of semiconductor heterojunction valence band offsets: from supercell band-structure calculations toward a simple model. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61:1 764~1 767
- 7 Continenza A et al. Local-density theory of band offsets in strained superlattices: $(\text{InAs})_n/(\text{InP})_n(001)$. *Phys. Rev. B*, 1990, 41:12 013
- 8 Harrison W A, Tersoff J. Tight-binding theory of heterojunction band lineups and interface dipoles. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 1986, 4: 1 068~1 073
- 9 Tersoff J. Theory of semiconductor heterojunctions: The role of quantum dipoles. *J. Vac. Sci. Tech. B*, 1984, 4:4 872~4 877
- 10 Ke S H, Wang R Z, Huang M C. The valence-band offsets and band tailoring in compound strained-layer superlattices. *Phys. Rev. B*, 1994, 49:10 495~10 501
- 11 Nelson J S et al. *Phys. Rev. B*, 1991, 43:4 908~4 912
- 12 Kenji Shiraishi et al. Valence-band offsets of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ strained-layer superlattice. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1990, 29:556~558
- 13 Wei S H, Ferreira L G, Zunger A. First-principles calculation of temperature composition phase diagrams of semiconductor alloys. *Phys. Rev. B*, 1990, 41:8 240~8 269
- 14 Madelung O et al. *Landolt-Börnstein, New Series, Vol. 17a*. Berlin: Springer-Verlag, 1982
- 15 Wang R Z, Ke S H, Huang M C. Average bonding-antibonding energy in semiconductor heterojunction interfaces and its application to calculating valence-band offsets. *J. Phys: Condens. Matter*, 1992, 41:8 083
- 16 Kowalczyk S P et al. Determination of the $\text{InAs-GaAs}(001)$ heterojunction band discontinuities by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). *J. Vac. Sci. Technol.*, 1982, 20:705~708

Application of Cluster Expansion and Average-bond-energy Method to $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ System

Ke Sanhuang Wang Renzhi Huang Meichun
(Dept. of Phys.)

Abstract A theoretical method for determining the valence-band offset (VBO) at strained alloy type heterojunctions is presented by combining the cluster expansion method and average-bond-energy method. Adopting this method, the VBO at $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ system as a function of the alloy composition x is determined for two different strain conditions. It is shown that this variation is in large nonlinearity due to the introduction of the elastic strain, and is exceedingly modulated by the strain condition. Present results are consistent to relevant theoretical and experimental data.

Key words Valence-band offset, Strained-layer superlattices, Alloy