

平均键能模型的物理基础及该模型的应用

柯三黄

(复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

王仁智 黄美纯

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

摘 要

平均键能模型是一种建立在数值基础上的用来确定半导体异质界面能带偏移的模型方法. 本文首先对这一模型方法的物理基础进行了理论分析, 并给予其完整的物理解释. 通过与TB“pinned”模型、介电能级(DME)模型以及电中性点(CNP)模型比较, 揭示了各模型之间的相互关系, 并分析了平均键能模型的优点及其局限性. 在此基础上, 本文应用这一模型方法对二十七种异质界面的价带偏移值进行了全面的计算, 并对结果进行了广泛的分析和比较. 结果表明: (1) 阳离子浅d轨道是影响价带偏移理论值的一个重要因素; (2) 界面偶极子势是决定异质界面价带偏移值的一个关键要素; (3) 在与实验的比较上, 平均键能模型的准确性优于几种其它的模型方法; (4) 平均键能模型不适用于不具有 sp^3 杂化特性的材料系统.

关键词 能带不连续性, 半导体异质界面, 第一性原理计算

1 引 言

半导体异质界面的能带不连续性(包括价带偏移值 ΔE_v 和导带偏移值 ΔE_c)是决定量子阱、超晶格及异质结材料的电学、光学特性的最重要的参数, 是设计有关光电子器件, 如量子阱半导体激光器、高速调制掺杂场效应晶体管和超晶格光探测器等的出发点. 围绕 ΔE_v 参数的确定(ΔE_c 可根据 ΔE_v 和两材料的实验带隙值来确定), 人们已发展了多种理论方法. 这些方法原则上可以分成两大类. 第一类是所谓的自洽超原胞计算(SCSC)^[1]或自洽界面计算(SCIC)^[2]的方法, 也称为非线性方法. 这类方法是通过对超晶格进行(第一性原理的)自洽计算得出界面两边材料层的势的连接从而确定其 ΔE_v 值. 由于这一方法以自洽的方式得出具体界面环境下的价电子分布, 它是目前唯一能全面考虑各种界面因素的可靠的理论方法. 但是这一方法所需要的计算量及其复杂程度很高, 这限制了它在设计新型异质结构上的应用, 尤其对于晶格失配的应变异质界面, 对各种不同的应变状态进行分别的SCSC或SCIC计算是不现实的. 另外, 在非线性的方法中, 各种界面因素是作为一个整体以自洽的方式计入的, 因而, 究竟哪个因素是决定性的并不清楚, 并不能加深人们对能带不连续性的物理本质的理解. 因此, 发展一种既能较准确地预言各种异质结构的 ΔE_v 值又能给出其清晰的物理图象的简单模型方法是必要的.

1996年2月5日收到

这就是第二类方法. 在这类方法中, 某种由于界面静电学相互作用而在界面对齐的参考能级被用来作为确定界面 ΔE_v 值的能量参考. 因此这类参考能级所起的作用和在金属—金属接触中 Fermi 能级所起的作用相类似. 由于这类方法只要定出两材料的价带顶到参考能级的能量差距就可得出由这两种材料所构成的异质界面的 ΔE_v 值, 因而具有计算量小和物理图象简明的特点. 这类方法主要包括: (1) Harrison 提出的 TB“pinned”模型^[3]; (2) 由 Tejedor, Flores 和 Tersoff 所发展的电中性点(CNP)^[4-7]模型; (3) 由 Cardona 和 Christensen 建议的介电隙能级(DME)模型^[8]. 我们以前也曾采用过一种以平均键能为能量参考的平均键能(ABE)模型^[9-11]. 虽然该方法对多种晶格匹配和晶格失配的异质界面的 ΔE_v 计算结果都与有关的实验值和非线性方法的结果符合较好, 但这一方法的基础仅仅是建立在对几种超晶格的自洽计算的数值结果之上的, 其物理基础以及它的优点和局限性还没有从理论上给予清楚的说明. 鉴于此, 本文从理论角度上对 ABE 模型的物理基础进行了说明, 并通过和其它几种模型方法的比较, 揭示了各模型之间的相互关系, 并分析了 ABE 模型的优越性和局限性. 本文还应用这一模型对二十七种半导体异质界面的 ΔE_v 进行了目前最全面的计算, 并对结果进行了广泛的分析和比较. 计算结果显示了与实验值的很好的一致性.

2 ABE 模型方法的物理基础

2.1 对 ΔE_v 的贡献和 ASA 参考能级

在没有晶格失配所引起的弹性应变的情况下, 一个异质界面的 ΔE_v 值可认为由两部分的贡献所决定, 一部分是来自于两种材料的体能带的差异(即体贡献, 记为 ΔE_v^B), 即其价电子行为的差异; 另一部分是来自于界面静电学的相互作用, 即界面的电荷转移及其所引起的界面偶极子势的作用(即界面偶极子贡献, 记为 ΔE_v^I). ΔE_v^B 原则上可通过在某一共同的能量刻度上对两种材料的 E_v 值进行直接比较而得出. 然而, 对于一个无穷大的实际晶体, 绝对的内在能量参考是无定义的, 结果使得这种比较对于实际的晶体是不可行的. 这种状态是由于库仑相互作用的长程性所造成的, 即晶体表面或界面的电荷分布会影响到体内的势. 然而, 正如 Verges 等^[12]所指出的, 原子球近似(ASA)下的线性 Muffin-tin 轨道(LMTO)能带方法为解决这一困难提供了一个自然的途径. 这是因为, 在 LMTO-ASA 方法中, 一个固体被完全分割成一些原子球的组合, 这样一来, 固体中唯一的长程相互作用来源于每一原子球所带的净电荷(来源于原子球间的电荷转移)的库仑势. 因此, 通过把原胞平均的与每一原子球相联系的点电荷的静电势取为零, ASA 下的势就被完全地确定. 这样的能量参考是完全建立在 ASA 之上的, 因此被称为 ASA 参考能级. 通过使用 ASA 参考能级, 异质界面 A/B 的 ΔE_v^B 就可被确定:

$$\Delta E_v^B(A/B) = E_v^{\text{ASA}}(B) - E_v^{\text{ASA}}(A) \quad (1)$$

2.2 界面电荷转移及平均键能

当两种半导体材料被连接成一个异质结之后, 界面两边一般会发生价电子电荷的转移, 这一电荷转移的结果是形成了一个界面的偶极子层. 其产生的偶极子势使界面两边的能带结构发生相对移动, 其移动的大小即为 ΔE_v^I . 因此, 界面 A/B 的最终 ΔE_v 为:

$$\Delta E_V(A/B) = \Delta E_V^B(A/B) + \Delta E_V^A(A/B) \quad (2)$$

上式中 ΔE_V^A 取决于具体的界面静电学的相互作用, 因此主要由界面两边分子层之间的键合情况来决定. 对此可以采用紧束缚理论来分析. 根据紧束缚理论^[3, 13, 14], 对于界面 A/B, 如果 A 材料的价电子的平均杂化能量(一般为 $sp^3(d)$ 杂化)与 B 材料的价电子平均杂化能量相差 Δ , 则对于跨越界面的键, 会产生界面的极化势 $V_p = \Delta/2$. 这一极化势会导致电子从平均杂化能量较高的原子一端转移到平均杂化能量较低的原子一端, 其电荷的转移量为: $Q_p = V_p / \sqrt{V_2^2 + V_p^2}$, 其中 V_2 为最邻近原子之间的耦合项. 这一界面的电荷转移及其引起的界面的偶极子势将使界面两边材料层的价电子的平均杂化能量发生相对移动. 引入界面区域的介电屏蔽效应后, 它们的差值将从 Δ 变为 Δ/ϵ_∞ , 其中, 介电常数 ϵ_∞ 对于一般的半导体材料通常具有较大的值(≈ 10)而 Δ 一般不大, 结果, 界面静电学的相互作用将使 Δ 趋于消失, 从而有

$$\Delta E_V^A \approx \Delta \quad (3)$$

以上是从紧束缚的角度即从孤立原子能级的角度来考虑问题. 实际上, 当两个原子成键之后, 它们的价电子的波函数将形成能量较低的成键轨道和能量较高的反成键轨道. 相应地, 成键轨道与反成键轨道能量的平均值与紧束缚理论中的阴、阳离子原子的平均杂化能量相对应. 当原子进一步构成实际的晶体时, 价电子将处于周期性的晶体势场中, 其运动具有公有性. 这时价电子的允许能量将形成能带. 价电子的成键轨道形成价带电子态, 反成键轨道形成导带电子态. 对于金刚石结构和闪锌矿结构半导体, 其四个价带与成键态相对应, 而四个最低导带则与反键态相对应. 因此可以根据一种材料的(第一性原理的)能带结构来计算它的平均成键—反成键能量. 并且这一计算还自然地计入了 d 态的杂化作用. 由 Chen 和 Sher 的方法^[15], 成键轨道能量和反成键轨道能量可表示为:

$$E_b = \frac{1}{4N} \sum_{n=1}^4 \sum_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \quad (4)$$

$$E_a = \frac{1}{4N} \sum_{n=5}^8 \sum_{\vec{k}} E_n(\vec{k}) \quad (5)$$

这里 $E_n(\vec{k})$ 为第 n 个能带在 \vec{k} 点的本征值. 在 ABE 模型中, E_a 和 E_b 的平均值即平均键能:

$$E_m = (E_a + E_b)/2 \quad (6)$$

被用作确定异质界面 ΔE_V 值的能量参考:

$$\begin{aligned} \Delta E_V(A/B) &= \Delta E_V^B(A/B) + \Delta E_m(A/B) = \\ &= [E_m^{ASA}(A) - E_V^{ASA}(A)] - [E_m^{ASA}(B) - E_V^{ASA}(B)] \end{aligned} \quad (7)$$

3 与 TB“pinned”模型, DME 模型及 CNP 模型比较

运用紧束缚方法, Harrison 提出了一个称为 TB“pinned”的模型^[3]. 在这一模型中, 材料的价电子平均杂化能量被具体化为阴离子原子的 sp^3 杂化能量 $E_h^i = (E_s^i + 3E_p^i)/4$ 和

阳离子原子的 sp^3 杂化能量 $E_h = (E_s^c + 3E_p^c)/4$ 的平均值:

$$\bar{E}_h = (E_h^s + E_h^p)/2 \quad (8)$$

并被直接用作确定 ΔE_V 的能量参考:

$$\Delta E_V(A/B) = [\bar{E}_h(A) - E_V(A)] - [\bar{E}_h(B) - E_V(B)] \quad (9)$$

可以看出,在这一简单的模型中,d轨道的杂化作用完全没有被考虑,同时,一个异质结的价带偏移值仅仅由孤立原子能级的值给出,在 E_V 的计算中也只考虑了最近邻原子的相互作用.因此这一模型结果的准确性是非常有限的.在与实验值的比较上其结果也确实不尽人意(见表4).此外,这一模型由于没有考虑实际的晶体结构,因而也不能用来处理晶格失配的系统.虽然从概念上看,ABE模型与TB“pinned”模型是很接近的,但是由于在ABE模型中,材料的能带结构和平均键能都是由第一性原理计算给出,因而它完全克服了TB“pinned”模型的所有上述缺点.

通过考虑半导体的介电响应,Cardona和Christensen提出了介电隙能级(DME)模型^[8].这一模型认为,当两种半导体材料构成异质结时,两种材料中“某种势的差异”将受到价电子极化的屏蔽.为了找出这“某种势”的具体形式,Cardona和Christensen采用了各向同性的Penn模型^[16].Penn模型引入了一个平均的各向同性的能隙,并且近似地认为这一能隙决定着半导体的介电响应.根据Penn模型,Cardona和Christensen定义了一个称为DME的能级,它是在第一Baldereschi特殊 \vec{k} 点 \vec{k}_B ^[17]处导带底和价带顶能量本征值的平均值:

$$E_D = \frac{1}{2} [E_V(\vec{k}_B) + E_C(\vec{k}_B)] \quad (10)$$

并认为当两材料构成异质结时,两材料 E_D 的差异 ΔE_D 将被屏蔽成为 $\Delta E_D/\bar{\epsilon}$, 这里 $\bar{\epsilon}$ 为有效的介电常数.因此异质界面 A/B 的 ΔE_V 可表示为:

$$\begin{aligned} \Delta E_V(A/B) &= [E_V(B) - E_V(A)] - \frac{\bar{\epsilon} - 1}{\bar{\epsilon}} [E_D(B) - E_D(A)] \\ &\approx [E_D(A) - E_V(A)] - [E_D(B) - E_V(B)] \end{aligned} \quad (11)$$

可以看到,ABE的最终表示形式(6)是与DME的表示式(10)相类似的.不同之处是,在ABE的表达式中存在着对完整 sp^3 杂化能带结构(同时也包含了d态的杂化作用)的求和以及对 \vec{k} 空间的求和.因此从形式上看,ABE模型可看成DEM模型的普遍化应该注意到的是DME模型中所采用的Penn模型仅仅是实际半导体(三维)介电响应的简单的近似模型(一维),因而其准确性是有限的.实际上,如以下所讨论的,DME模型可看成是Tersoff的CNP模型的一个简化.

通过考虑界面静电学的相互作用,Tersoff^[6,7]引入了一个称为电中性点(CNP、 E_B)的能级.在这一能级上,带隙中由于量子隧穿而出现的gap states正好处于价带特性和导带特性的中间,从而,任何高于这一能级的占有态或低于这一能级的空态都将引起电荷的不平衡.结果 E_B 就起着和两金属界面上的Fermi能级相类似的作用.因而可以用 E_B 作为确定 ΔE_V 的能量参考. E_B 的计算是由价带和导带在 E_B 上对原胞平均的实空间格林函数:

$$G(\vec{R}, E) = \int d^3 \vec{r} \sum_{n\vec{k}} \frac{\Psi_{n\vec{k}}^*(\vec{r}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})}{E - E_n(\vec{k})} = \sum_{n\vec{k}} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}}}{E - E_n(\vec{k})} \quad (12)$$

有相同的贡献来决定的. E_B 的求值首先需要计算材料的能带结构. 然而为了讨论方便, 我们可以使用一个特殊 \vec{k} 点 (\vec{k}^*) 来代表(12)式中对 \vec{k} 的求和, 于是 E_B 成为以下方程的解:

$$\sum_{\text{val}} \frac{1}{E - E_n(\vec{k}^*)} = - \sum_{\text{cond}} \frac{1}{E - E_n(\vec{k}^*)} \quad (13)$$

在上式中, 离解 E_B 越远的本征值对求解 E_B 的贡献越小. 作为一个近似我们可以仅仅考虑价带顶和导带底的贡献, 于是可得:

$$E_B = \frac{1}{2} [E_V(\vec{k}^*) + E_C(\vec{k}^*)] \quad (14)$$

很显然, 这正是 DME 的表示形式. 如果在 E_m 的计算中也只使用一个特殊 \vec{k} 点, 则有:

$$E_m = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4N} \sum_{n=1}^4 E_n(\vec{k}) + \frac{1}{4N} \sum_{n=5}^8 E_n(\vec{k}^*) \right] \quad (15)$$

这一表示不是方程(13)的解, 除非(15)式中的四个价带和四个最低导带是完全对称的. 对于 sp^3 杂化特性的金刚石结构和闪锌矿结构半导体, 其四个价带和四个导带在平均上确实是近似对称的. 因此 E_m 和 E_B 的行为对于上述结构的半导体将是类似的. E_m 和 E_B 之间的一个不同点是, E_m 可以处于从价带到导带的所有能量范围, 而 E_B 则必须处于带隙之中(见(12)式), 这就给从第一性原理的角度计算某些具有负的 LDA 带隙的半导体的 E_B 带来了困难.

应该注意到, 对于 TB“pinned”, DME 和 CNP 模型, 其方法的基础, 即某种参考能级在界面处趋于一致, 仅仅作了少数几个例子的验证. 鉴于此, 我们对 ABE 模型进行了广泛的数值计算的检验.

对各种类型的晶格匹配和晶格失配的超晶格界面的计算结果(例如, 文献[10, 18]: 晶格匹配系统; 文献[11, 19]: 晶格失配的 III-V 族系统; 文献[20]: 各种应变状态下的 Si/Ge 系统)表明, 当两材料构成异质结时, 界面两边会发生价电子的转移, 并且电子总是从 E_m 高的一边转移到 E_m 低的一边, 电荷的转移量近似地与两体材料 E_m 的差值成正比. 界面电荷转移的结果是使界面两边的 E_m 趋于一致(E_m 的差别减小约一个数量级). 此外, 对晶格失配系统的计算^[11]还表明, E_m 在界面处对齐的行为主要取决于界面的电荷转移, 而受弹性应变的影响很小. 而另一方面, $E_m - E_V$ 值受到弹性应变的显著影响, 但却基本不受界面电荷转移的影响. 这样一来, 对 ΔE_V 的界面静电学的影响可完全由 E_m 在界面的对齐来反映, 而弹性应变对 ΔE_V 的影响则可由其对 $E_m - E_V$ 值的影响来反映, 这就使得两个因素的作用可被相对独立地分开. 因此, ABE 模型是研究晶格失配的应变异质界面的一个方便的方法^[11, 20, 21].

4 对二十七种异质结 ΔE_V 的计算

为了进一步考查在 ABE 模型中界面偶极子修正对 ΔE_V 的重要影响, 并进一步考察 ABE 模型的优缺点, 我们对由十九种半导体材料所构成的二十七种晶格匹配的异质结

的 ΔE_v 值进行了系统的计算. 在本文的计算中我们考虑了阳离子浅 d 轨道的影响, 加入了自旋-轨道(s. o.)修正, 并采用了较高的收敛标准.

4.1 算法说明及计算结果

本文采用 LMTO-ASA 能带方法对十九种半导体材料的能带结构和平均键能(相对于 ASA 参考能级)进行了第一性原理计算. 计算中所采用的晶格常数是那些接近匹配的材料晶格常数的实验值^[22]的平均值. 为简单起见, 本文对所有材料的价带顶都采用闪锌矿结构的表示, 即三度简并的 Γ_{15} 态. 考虑 s. o. 分裂后的价带顶 Γ_8 态本征值是通过在 Γ_{15} 态本征值中加入 s. o. 分裂能量的实验值^[22]来得到的. 在能带的自洽计算中, 我们使用特殊 \vec{k} 点积分方法^[17]. 对所有十九种材料的计算, 我们在简约布里渊区中取了十个特殊 \vec{k} 点. 为了考察计算结果对 \vec{k} 点的收敛性, 我们对 α -Sn 和 GaAs 采用了 109 个特殊 \vec{k} 点进行了计算. 结果表明, 两种不同 \vec{k} 点数的计算得出的 E_m 和 E_v 值只相差约 0.004 eV. 本文自洽计算的总能收敛到 10^{-3} mRy.

在本文所计算的十九种半导体中, GaP, GaAs, GaSb, InAs 和 InSb 五种化合物的阳离子以及 α -Sn 包含有所谓的“浅 d 轨道”. 也就是说, 这些化合物的阳离子的最外层的满 d 轨道一方面已完全被电子占满, 因而属于芯态的一部分, 但另一方面, 这些满 d 轨道电子的能量与由 s, p 价电子态所形成的价带能量相当靠近, 并能参与杂化. 因此这些浅 d 轨道的作用介于芯态和价态之间. 为了计入这些浅 d 轨道的影响, 本文分别把它们作为芯态(记为 CC 方案)和价态(记为 CB 方案)进行分别的自洽计算, 同时采用内部求和的方法^[10, 23]来处理其它各原子球和空原子球的高能量的空 d 轨道的作用. 最后把 CC 和 CB 两种方案的结果的平均值作为本文对上述六种材料的最后结果(见表2). 对于 BP, β -SiC, β -AlN, Si, Ge, AlP, AlAs 和 AlSb 八种材料, 不存在上述讨论的浅 d 轨道, 所以我们采用 CC 方案进行计算(结果见表1). β -GaN 以及 II-VI 族化合物 ZnSe, ZnTe, CdTe 和 HgTe 五种化合物则处于另一个极端. 这些化合物的阳离子最外层的满 d 轨道已经处于价带的能量范围之内. 因此这些满 d 轨道电子应该作为价电子处理. 本文对这些化合物采用 CB 方案进行计算(结果见表3). 得出十九种材料的 $E_v(\Gamma_8)$ 和 E_m 值以后, 由(1)式和(7)式就可分别得出由它们所构成的二十七种晶格匹配的异质界面的 ΔE_v^V 和 ΔE_v^I 以及 ΔE_v^V 值(结果见表4).

表1 八种半导体材料的价带顶能量本征值、成键态能量、反成键态能量和平均键能的计算值(采用 CC 方案)(单位: eV)

Table 1 The calculated results of valence-band maximums, bonding energies, antibonding energies and average bond energies (in eV), for eight materials.

	$E_v(\Gamma_8)$	E_b	E_a	E_m	$E_m - E_v(\Gamma_8)$
BP	2.69	-4.55	10.50	2.97	0.28
β -SiC	1.73	-4.43	10.44	3.01	1.28
β -AlN	-0.14	-5.23	10.84	2.80	2.94
AlP	-1.11	-5.86	5.68	-0.09	1.02
Si	-0.07	-5.58	5.36	-0.11	-0.04
Ge	-0.36	-6.30	4.46	-0.92	-0.56
AlAs	-1.10	-6.15	4.95	-0.60	0.50
AlSb	-1.02	-5.94	3.73	-1.11	-0.09

4.2 讨论

4.2.1 浅d轨道对 E_v , E_m 和 ΔE_v 理论值的影响以及界面偶极子对 ΔE_v 的影响

从表2的计算结果可看到, GaP, GaAs, GaSb, InAs 和 InSb 五种材料的 E_v 值受到对它们的浅d轨道的不同处理的较明显的影响, 而不同的浅d轨道的处理对它们的 E_m 值的影响则较小. 由CB方案得出的 E_v 值比由CC方案得出的高出约0.14~0.19 eV, 而由CB方案得出的 E_m 值只比CC方案得出的高出约0~0.03 eV, 并且这些变化近似地与材料无关. 结果, 由CB方案给出的 $E_m - E_v$ 值比CC方案的结果要低约0.14~0.19 eV. 在表2中, α -Sn 是一个例外, 根据以上结果可知, 对于只包含一种上述材料的异质结, 如 GaP/Si, AlAs/GaAs, CdTe/InSb, CdTe/ α -Sn, HgTe/ α -Sn..., 不同的浅d轨道的处理对它们的 ΔE_v 值的影响为0.1~0.19 eV. 而对于包含两种上述材料的异质结(如 InAs/GaSb, 应变的 GaP/GaAs, InP/InAs, ...) 和不包含上述材料的异质结(如 AlP/AlAs, AlP/Si, ...), 不同的浅d轨道的处理对它们的 ΔE_v 值的影响将很小. 为了计入浅d轨道的影响, 本文对于上述六种材料分别采用CC和CB方案进行计算并取两个方案结果的平均值作为它们的最后结果.

表2 六种包含浅d轨道的半导体材料的价带顶能量本征值、成键态能量、反成键态能量和平均键能的计算值(分别采用CC方案和CB方案)(单位:eV)

Table 2 The calculated results of valence-band maximums, bonding energies, antibonding energies and average bond energies (in eV), for six materials.

	$E_v(\Gamma_8)$	E_b	E_a	E_m	$E_m - E_v(\Gamma_8)$
CC 方案					
GaP	-1.14	-6.31	5.23	-0.54	0.60
GaAs	-1.14	-6.60	4.54	-1.03	0.11
GaSb	-1.07	-6.34	3.39	-1.48	-0.41
InAs	-1.94	-6.74	3.30	-1.72	0.22
InSb	-1.58	-6.38	2.81	-1.79	-0.21
α -Sn	-0.99	-6.12	2.69	-1.71	-0.72
CB 方案					
GaP	-0.97	-6.39	5.27	-0.56	0.41
GaAs	-0.95	-6.65	4.95	-1.03	-0.08
GaSb	-0.88	-6.38	3.48	-1.45	-0.57
InAs	-1.80	-6.80	3.30	-1.75	0.05
InSb	-1.40	-6.44	2.86	-1.79	-0.39
α -Sn	-0.68	-6.18	3.18	-1.50	-0.82
CC 方案和 CB 方案的平均					
GaP	-1.06	-6.35	5.25	-0.55	0.51
GaAs	-1.05	-6.63	4.57	-1.03	0.02
GaSb	-0.98	-6.36	3.44	-1.47	-0.49
InAs	-1.87	-6.77	3.30	-1.74	0.13
InSb	-1.49	-6.41	2.84	-1.79	-0.30
α -Sn	-0.84	-6.15	2.94	-1.61	-0.77

表3 五种半导体材料价带顶能量本征值、成键态能量、
反成键态能量和平均键能的计算值(采用CB方案)(单位: eV)

Table 3 The calculated results of valence-band maximums, bonding energies, antibonding energies and average bond energies (in eV), for five materials.

	$E_V(\Gamma_8)$	E_b	E_a	E_m	$E_m - E_V(\Gamma_8)$
β -GaN	0.35	-5.39	10.34	2.48	2.13
ZnSe	-2.41	-7.63	4.65	-1.49	0.92
ZnTe	-2.06	-7.07	3.59	-1.74	0.32
CdTe	-2.59	-7.30	2.92	-2.19	0.40
HgTe	-2.28	-7.47	2.83	-2.32	-0.04

从表4列出的对界面偶极子修正 ΔE_V^i 的计算值可看到, 对于不同的异质结, 这一修正的数量相差很大. 对于 SiC/BP, AlP/Si 和 ZnTe/InAs, 这一修正趋于零. 对于其它二十四种异质结, 这一修正的大小从0.11eV到0.89eV不等, 并且符号也各不相同. 其中对于 AlP/GaP, AlAs/GaAs 和 AlSb/GaSb 系统, 其价带偏移值则主要来自于界面偶极子的贡献. 因此对于大多数的半导体异质界面, 界面偶极子是决定其价带偏移的一个重要的要素.

表4 二十七种晶格匹配的异质结的价带偏移值, 其中包括: (1)本文的计算结果($\Delta E_V^b, \Delta E_V^i, \Delta E_V$); (2)TB“pinned”模型的计算结果^[3]; (3)DME模型的计算结果^[8]; (4)CNP模型的计算结果^[6,7]; (5)SCSC方法的计算结果^[1]; (6)SCIC方法的计算结果^[2]; (7)有关的实验值(没有标出引文的均转引自文献^[24])

Table 4 The theoretical (including this work and several other models) and experimental values of valence-band offset (in eV).

异质结	本计算			TB “pinned”	DME	CNP	SCSC	SCIC	实验值
	ΔE_V^b	ΔE_V^i	ΔE_V						
SiC/BP	0.96	0.04	1.00						
AlN/BP	2.83	-0.17	2.66						
GaN/BP	2.34	-0.49	1.85						
AlN/SiC	1.87	-0.21	1.66						
GaN/SiC	1.38	-0.53	0.85						
AlN/GaN	0.49	0.32	0.81						
							1.2 ^[25]		
								1.5 ^[25]	
							0.85 ^[26]		0.8±0.3 ^[27] , 0.53±0.1 ^[28]
GaP/Si	0.99	-0.44	0.55	0.69	0.57	0.45	0.27	0.61	0.80
AlP/Si	1.04	0.02	1.06	0.79	0.91	0.91	0.91	1.03	
AlP/GaP	0.05	0.47	0.52	0.10	0.34	0.46	0.59	0.36	
GaAs/Ge	0.69	-0.11	0.58	0.66	0.45	0.32	0.46	0.63	0.56
AlAs/Ge	0.74	0.32	1.06	0.78	0.84	0.87	1.03	1.05	0.95
AlAs/GaAs	0.05	0.44	0.49	0.12	0.39	0.55	0.53	0.37	0.42, 0.55
ZnSe/Ge	2.05	-0.57	1.48	2.01	1.57	1.52	1.58	2.17	1.29, 1.52
ZnSe/GaAs	1.36	-0.45	0.91	1.35	1.13	1.20	1.07	1.59	0.96, 1.10
ZnSe/AlAs	1.31	-0.89	0.42			0.65			
InAs/GaSb	0.89	-0.26	0.63	0.33	0.54	0.43	0.46	0.38	0.51, 0.57
InAs/AlSb	0.85	-0.62	0.23			0.05			
AlSb/GaSb	0.04	0.36	0.40	0.09	0.30	0.38	0.45	0.38	0.45
ZnTe/InAs	0.19	0.00	0.19	0.93		0.34			
ZnTe/GaSb	1.08	-0.27	0.81	1.26	0.71	0.77	0.83		0.34
ZnTe/AlSb	1.04	-0.63	0.41	1.17		0.39			
CdTe/Sn	1.75	-0.58	1.17						0.95~1.1
HgTe/Sn	1.44	-0.71	0.73						
InSb/Sn	0.65	-0.18	0.47						0.28, 0.40
CdTe/HgTe	0.31	0.13	0.44	0.09	0.61	0.51	0.22		0.35, 0.04~0.12
CdTe/InSb	1.10	-0.40	0.70	1.15	0.73	0.84	0.93		0.87
HgTe/InSb	0.79	-0.53	0.26		0.01	0.33	0.45		

4.2.2 和其它模型方法的结果以及实验值的比较

为了便于比较,我们在表4中也列出 TB“pinned”模型^[3]、DME 模型^[8]、CNP 模型^[6]以及 SCSC 方法^[1](采用的是 LMTO-ASA 能带方法)和 SCIC 方法^[2](采用的是第一性原理赝势能带方法)的计算结果. 在表4中,我们首先可以看到,虽然 ABE 模型在概念上与 Harrison 的 TB“pinned”模型较接近,但两者的结果相差甚远. TB“pinned”模型的结果也与 SCSC 和 SCIC 方法的结果相差悬殊. 和实验值相比, TB“pinned”模型的准确性较差,其中尤其是对于那些包含有一种浅 d 轨道化合物的异质结. 这一状况可归结为在 TB“pinned”模型中所作的过于简单化的近似.

在表4中,通过比较 SCSC 方法和 SCIC 方法的结果,我们可以发现一个有趣的事实. 这就是,对于两边都不包含浅 d 轨道材料的异质结(如 AlP/Si, AlAs/Ge)和两边都包含浅 d 轨道材料的异质结(如 InAs/GaSb), SCSC 方法的结果和 SCIC 方法的结果符合得很好. 但是对于只有一边包含浅 d 轨道材料的异质结(如 GaP/Si, AlP/GaP, ZnSe/Ge, ZnSe/GaAs), SCSC 方法的结果和 SCIC 方法的结果则相差很大. 根据前面我们对浅 d 轨道效应的讨论结果,可以推断, SCSC 结果和 SCIC 结果的这一差别是来源于这两种方法所采用的不同的能带方法对 d 轨道处理的差异. 在本文中,由于我们仔细地考虑了浅 d 轨道的效应,因此所得结果比 SCSC 和 SCIC 的结果更接近于实验值.

对于近来引起人们兴趣但又研究得较少的宽带隙材料异质结,如 SiC/BP, AlN/SiC, AlN/GaN 等,本文结果也与目前能找到的理论值,即来自 SCSC 方法的结果符合较好. 对于 AlN/GaN 系统,本文结果 0.81eV 与来自 X-射线光发射谱的实验值 0.8 ± 0.3 eV 相符合.

总的来看, ABE 模型的结果和 CNP 模型的结果较一致,且都与实验值较符合,其一致性优于 DME 模型. 在表4中,一个例外的情况是 ZnTe/GaSb 系统. 该系统 ΔE_v 的实验值为 0.34eV,明显地小于所有的理论值(0.71~1.26eV). 这一大的偏离可能来源于样品的缺陷或实验的误差. 对于 CdTe/HgTe 系统,除了 TB“pinned”模型以外的理论计算都预言了较大的 ΔE_v 值. 本文的结果 0.44eV 与实验值 0.35eV 符合较好.

众所周知,基于密度泛函理论(DFT)和局域密度近似(LDA)的电子结构的第一性原理计算如果不加入电子自能的准粒子(QP)修正,所得出的基本带隙值要比实验值小 50%~100%. 这一偏差也将影响到从 DFT-LDA 得出的能带偏移值. 但是, QP 修正主要是影响激发态的性质,而对基态性质的影响较小. 另外,能带偏移值是两个能带本征值的差,两边的 QP 修正将部分相互抵消. 因此,一般来说 QP 修正对价带偏移的 DFT-LDA 理论值的影响不会太大. 由 Louie 等^[29]所作的计算表明,这一修正的典型值为 0.1eV.

4.2.3 非 sp^3 杂化特性的情况

为了考察 ABE 模型对于非 sp^3 杂化特性材料系统的应用情况,我们对 CuBr/Ge 系统作了计算. 在 CuBr 中, Cu 的价电子态为 $3d^{10}4s^1$, 完全不具有 sp^3 杂化特性. 计算结果表明,在 CuBr 的能带结构中,最高的五个价带主要由 Cu 的 3d 态形成,接下去的四个价带则主要由 sp 态构成. 为此,我们在计算 CuBr 的平均键能时对其九个价带和九个最低导带进行了求和. 得出的 CuBr 的 E_m 和 E_v 值分别为 2.24 eV 和 -1.94 eV. 由此得出的

CuBr/Ge 系统的 ΔE_v 值为 4.78 eV. 这一结果与实验值 0.9 eV 和 SCSC 计算结果 1.1 eV 都相去甚远. 如果在计算 CuBr 的平均键能时仍然采用对其四个最高价带和四个最低导带进行求和, 则得出的 CuBr/Ge 系统的 ΔE_v 值为 3.36 eV, 仍然与已知结果相去甚远. 这一例子说明了 ABE 模型对于完全不具有 sp^3 杂化特性的材料系统是不适用的. 但是, 在所有的四面体键半导体中这种情况是很少见的.

5 结 论

考虑到 ABE 模型是一个建立在数值计算基础之上的模型方法, 本文对其物理基础进行了完整的说明, 并把它和 TB“pinned”模型、DME 模型以及 CNP 模型进行了比较. 在上述四个模型方法中, 某种由于界面的静电学相互作用而在界面处对齐的能级被引入作为确定异质界面 ΔE_v 值的能量参考. 也就是说, 在这些模型方法中参考能级的使用本身就已经计入了界面静电学的相互作用, 由此避开了进行 SCSC 或 SCIC 的计算. 对于 ABE 模型, 这一方法的基础是经过大量的数值计算检测的.

虽然 ABE 模型和其它的几种参考能级模型(特别是 TB“pinned”模型)在基本思想上是类似的, 但 ABE 这一物理量和其它的参考能级相比还是存在着很大的差别. 和 TB“pinned”模型中的 E_h 相比, ABE 能级是来自于第一性原理的能带计算, 它克服了 E_h 的所有缺点和不足. 和 DME 模型中的 E_D 能级相比, ABE 能级的导出不需要任何各向同性 Penn 模型的近似. 和 CNP 模型中的 E_B 相比, ABE 能级的计算更加简单和直接, 而且对于具有负的 LDA 带隙的半导体, 对 ABE 能级的第一性原理的计算不会遇到对 E_B 的第一性原理计算所遇到的困难. 另外, ABE 模型还为研究晶格失配的应变异质界面提供了一个方便的途径. 但 ABE 模型也存在局限性. 首先, 和其它的参考能级模型一样, 这一模型不能计入非理想界面因素(如界面位错和界面的原子互混等)的影响. 其次, 对于完全不具有 sp^3 杂化特性的材料系统(例如包含 CuBr 的异质结), ABE 模型是不适用的.

在本文中, 我们应用 ABE 模型对二十七种半导体异质界面的 ΔE_v 进行了全面的计算, 所得结论为: (1) 对于只包含一种浅 d 轨道化合物的异质界面, 阳离子浅 d 轨道是影响价带偏移理论值的一个重要因素; (2) 界面偶极子势是决定异质界面价带偏移值的一个关键要素; (3) 在与实验的比较上, 平均键能方法的准确性优于几种其它的模型方法. 特别是对于近来引起人们兴趣但又研究得很少的一些材料系统(如 SiC/BN, AlN/SiC 和 AlN/GaN), ABE 模型的结果也与有关的实验值以及 SCSC 方法的结果相当符合.

参 考 文 献

- [1] Christensen N E. Phys. Rev., 1988, B37: 4528.
- [2] Van de Walle C G, Martin R M. Phys. Rev., 1987, B35: 8154.
- [3] Harrison W A, Tersoff J. J. Vac. Sci. Technol., 1986, B4: 1068.
- [4] Tejedor C, Flores F. J. Phys., 1978, C11: L19.

- [5] Flores F, Tejedor C. *J. Phys.*, 1979, **C12**: 731.
- [6] Tersoff J. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986, **B4**: 1066.
- [7] Tersoff J. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **30**: 4874.
- [8] Cardona M, Christensen N E. *Phys. Rev.*, 1988, **B35**: 6182.
- [9] Wang R Z, Huang M C, Ke S H. *Science in China(Series A)*, 1993, **36**: 319.
- [10] Wang R Z, Ke S H, Huang M C. *J. Phys.*, 1992, **C4**: 8083.
- [11] Ke S H, Wang R Z, Huang M C. *Phys. Rev.*, 1994, **B49**: 10495.
- [12] Verges J A, Glotzel D, Cardona M et al, *Phys. Status Solidi*, 1982, **B113**: 519.
- [13] Harrison W A. *Electronic Structure and the Properties of Solids*, (Freeman, San Francisco, 1980) p253.
- [14] Harrison W A. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1977, **14**: 1016.
- [15] Chen A B, Sher A. *Phys. Rev.*, 1981, **B23**: 5360.
- [16] Penn D. *Phys. Rev.*, 1962, **128**: 2093.
- [17] Baldereschi A. *Phys. Rev.*, 1973, **B7**: 5212. Chadi D J, Cohen M L. *ibid.*, 1973, **8**: 5747. Monkhorst H J, Pack J D. *ibid.*, 1976, **13**: 5188. MacDonald A H. *ibid.*, 1978, **18**: 5897.
- [18] 王仁智, 柯三黄, 黄美纯. *物理学报*, 1995, **43**: 2024.
- [19] 柯三黄, 王仁智, 黄美纯. *物理学报*, 1994, **43**: 103.
- [20] Ke S H, Wang R Z, Huang M C. *Physical*, 1995, **B215**: 389.
- [21] Ke S H, Wang R Z, Huang M C. *Solid State Commun.*, 1995, **93**: 1099.
- [22] Madelung O, Schulz M, Weiss H. *Landolt-Bornstein. New Series, Vol. 17a*. (Springer Verlag, Berlin, 1982).
- [23] Ke S H, Wang R Z, Huang M C. *J. Appl. Phys.*, 1995, **77**: 2556.
- [24] Lambrecht W R L, Segall B. *Phys. Rev.*, 1990, **B41**: 2813.
- [25] Lambrecht W R L, Segall B. *Phys. Rev.*, 1991, **B43**: 7070.
- [26] Albaneli E A, Lambrecht W R L, Segall B. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1994, **B12**: 2470.
- [27] Martin G, Strite S, Botchkarev A *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67**(13): 2063.
- [28] Schneider J. see the citation in Ref. [25].
- [29] Zhu X, Louie S G. *Phys. Rev.*, 1991, **B43**: 14142.

AVERAGE-BOND-ENERGY MODEL: ITS PHYSICAL BASIS, ADVANTAGES, LIMITATIONS AND APPLICATIONS

Ke Sanhuang

(*Applied Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433*)

Wang Renzhi Huang Meichun

(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Abstract

In this paper, we present a full explanation for the average-bond-energy (ABE) model, which was developed, on the basis of numerical calculations, for the determination of valence-band offsets at heterointerfaces. By comparing it with the TB"pinned" model, the dielectric-midgap-energy model, and the charge-neutrality-point model, the relations between the four model theories are shown, and the advantages and limitations

of the ABE model are discussed. In this paper, the ABE model is applied to determining the valence-band offsets at 27 lattice-matched heterointerfaces systematically. The results show: (1) the cation shallow d orbitals play an important role in determining the theoretical values of valence-band offsets; (2) the interface dipole potential is an important contribution to the valence-band offset; (3) the results of ABE model are in good agreement with relevant experimental data, and the accuracy seems to be better than that of several other model theories; (4) the ABE model is not suitable to material systems which do not possess the character of sp^3 hybridization.

Key words band offsets, semiconductor heterointerfaces, *ab initio* calculations

Received 5 February 1996