

不同应变状态下超晶格 InAs/GaAs 的电子结构^①

柯三黄 黄美纯 王仁智

(物理学系)

摘要 采用内部求和空 d 轨道处理下的线性丸盒轨道方法,对以 InAs 为衬底和以 GaAs 为衬底以及 InAs 层和 GaAs 层自由形变三种不同的应变状态下的超晶格 $(\text{InAs})_n/(\text{GaAs})_n(001)$, ($n=1,2,3,4,5$) 的电子结构进行了全面的第一性原理计算,得出了其能带结构、带隙值及态密度分布,考察了各能隙随层厚的变化规律以及带隙的应变效应. 所得结果与光致发光实验数据以及从头计算赝势方法对以 GaAs 为衬底的单层超晶格 $(\text{InAs})_1/(\text{GaAs})_1$ 的计算结果相一致.

关键词 应变层超晶格, 电子结构, 第一性原理计算

中国图书分类号 O 471.4, O 471.5

现代晶体外延生长技术的进步,使得半导体超晶格、量子阱等人工材料的制备日趋完善. 其中,分子束外延技术及其新近的进展(如迁移增强外延)^[1]使得对 InAs/GaAs 短周期超晶格这样高度应变的异质结构的实验研究能付诸实现^[1~4]. 在这类人工材料中,由于超晶格人工周期的引入而引起的量子限制效应使它们具有许多自然晶体所不具备的优越性能并且其光电性质可由不同的应变状态进行人工调整,因而正引起人们越来越大的兴趣. 目前 InAs/GaAs 应变层超晶格(SLS)系统正应用于某些潜在技术的研究. 在理论研究方面,虽然对特定应变状态下(以 GaAs 为衬底)的单层超晶格 $(\text{InAs})_1/(\text{GaAs})_1(001)$ 能带结构的第一性原理研究已见报道^[5~7],但对 InAs/GaAs 系统电子性质的较全面的了解还远远没有达到. 本文采用内部求和空 d 轨道处理下的 Linearized-muffin-tin-orbitals(LMTO)能带方法对三种不同应变状态下的超晶格 $(\text{InAs})_n/(\text{GaAs})_n(001)$, ($n=1,2,3,4,5$) 进行了全面的第一性原理的自洽超原胞计算,并对结果进行了全面的分析、比较和讨论.

1 方法说明

InAs 和 GaAs 的晶格常数分别为 0.605 8 nm 和 0.565 3 nm,晶格失配量高达 7%. 当它们共度生长构成 InAs/GaAs 短周期超晶格时,InAs 层和 GaAs 层将发生弹性形变以达到平面内晶格常数($a_{//}$)的匹配. 形变后,每一层受到的应力可分解为流体静压和单轴应力两部分. 根据弹性理论,晶格失配引起的 InAs 层和 GaAs 层的弹性应变可表示为(分别以上标 1 和 2 表示 InAs 层和 GaAs 层的各物理量)

① 本文 1994-07-04 收到; 国家和福建省自然科学基金资助项目

$$\epsilon_{xx}^1 = \epsilon_{yy}^1 = \frac{-\Delta a_0}{a_0} \frac{G^2 h^2}{G^1 h^1 + G^2 h^2}, \quad \epsilon_{zz}^1 = -2 \frac{C_{12}^1}{C_{11}^1} \epsilon_{xx}^1 \quad (1)$$

$$\epsilon_{xx}^2 = \epsilon_{yy}^2 = \frac{\Delta a_0}{a_0} \frac{G^1 h^1}{G^1 h^1 + G^2 h^2}, \quad \epsilon_{zz}^2 = -2 \frac{C_{12}^2}{C_{11}^2} \epsilon_{xx}^2 \quad (2)$$

其中 $\Delta a_0 = a_0^1 - a_0^2$; $a_0 = \frac{a_0^1 + a_0^2}{2}$; h 为层厚, 切变模量 $G^i = 2[C_{11}^i + C_{12}^i - \frac{2(C_{12}^i)^2}{C_{11}^i}]$, ($i=1, 2$), C_{11} 和 C_{12} 为弹性模量张量元. 平衡时的平面内晶格常数($a_{//}$)和垂直晶格常数(a_{\perp})分别为

$$a_{//} = a_1 [1 + f \frac{G^2 h^2}{G^1 h^1 + G^2 h^2}] \quad (3)$$

$$a_{\perp}^i = a_0^i - 2(a_{//} - a_0^i) C_{12}^i / C_{11}^i, (i=1, 2) \quad (4)$$

其中 f 为 InAs 和 GaAs 的晶格失配量. 本文对三种不同的应变状态进行了研究: 1) 以 GaAs 为衬底共度生长 InAs/GaAs 短周期超晶格的情况, 这时 $h^2 \rightarrow \infty$; $a_{//} = a_0(\text{GaAs})$. 2) 以 InAs 为衬底的情况, 这时 $h^1 \rightarrow \infty$; $a_{//} = a_0(\text{InAs})$. 3) InAs 层和 GaAs 层层数自由形变(即没有衬底)的情况, 这时的 $a_{//}$ 和 a_{\perp} 分别由式(3), (4) 决定.

图 1 给出了 $(\text{InAs})_n/(\text{GaAs})_n(001)$ 的原胞结构.

图 1 的原胞中, 每个原子最邻近只有 4 个原子, 属于开结构. 为了使原子球近似能够更合理地使用, 我们在原胞的间隙区加入了空原子球(图 1 中未画出)以反映间隙区中价电子的行为. 本文取各空原子球的体积与相应原子球的体积相等(空原子球的体积填充比为 0.5). 表 1 列出了 InAs 和 GaAs 以及构成的三种应变状态下的超晶格的晶格参数和弹性模量^[8]. 与我们以前的作法^[10] 相同, 在采用 LMTO 方法进行超晶格超原胞自洽计算中, 我们采用内部求和的方法来计入各原子球和空原子球的未占有电子的空 d 轨道. 此处理方法已在一系列的工作中给出了较好的结果^[9~13]. 本文自洽计算的总能收敛到 10^{-4} Ry.

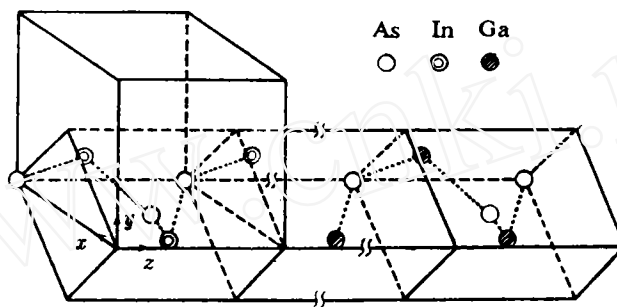


图 1 $(\text{InAs})_n/(\text{GaAs})_n(001)$ 的原胞结构

Fig. 1 The unit cell structure of $(\text{InAs})_n/(\text{GaAs})_n$

表 1 InAs, GaAs 和它们构成的三种应变状态下的超晶格的晶格参数和弹性模量^[8]
(单位分别为 10^{-1}nm 和 $10^{11}\text{dyn} \cdot \text{m}^{-4}$)

Tab. 1 The lattice constants (in units of 10^{-1}nm) and elastic moduli^[8](in units of $10^{11}\text{dyn} \cdot \text{m}^{-4}$) of InAs, GaAs bulk materials and the constituted SLS's under three strain conditions

		a_0	$a_{//}$	$a_{\perp}(\text{InAs})$	$a_{\perp}(\text{GaAs})$
体材料	InAs	6.058			
	GaAs	5.653			
以 GaAs 为衬底	$(n+n)$ SLS		5.653	6.498	5.653
以 InAs 为衬底	$(n+n)$ SLS		6.058	6.058	5.286
自由形变	$(n+n)$ SLS		5.823	6.131	5.499

2 结果和讨论

2.1 能带结构、能隙和态密度

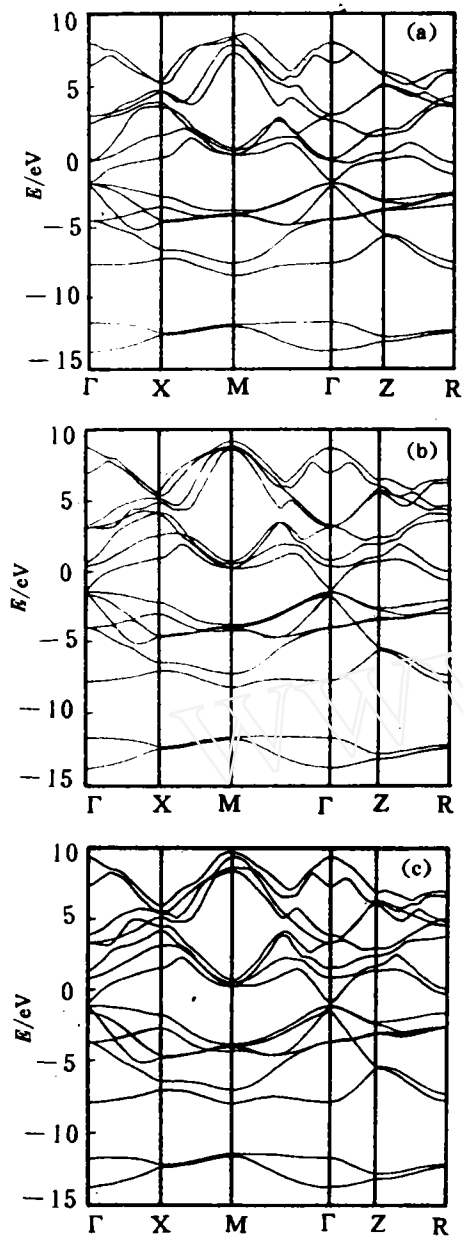


图2 三种应变状态下的单层超晶格(InAs)₁(GaAs)₁(001)的能带结构

Fig. 2 (a), (b) and (c) are the band structures of the three (1+1) SLS's

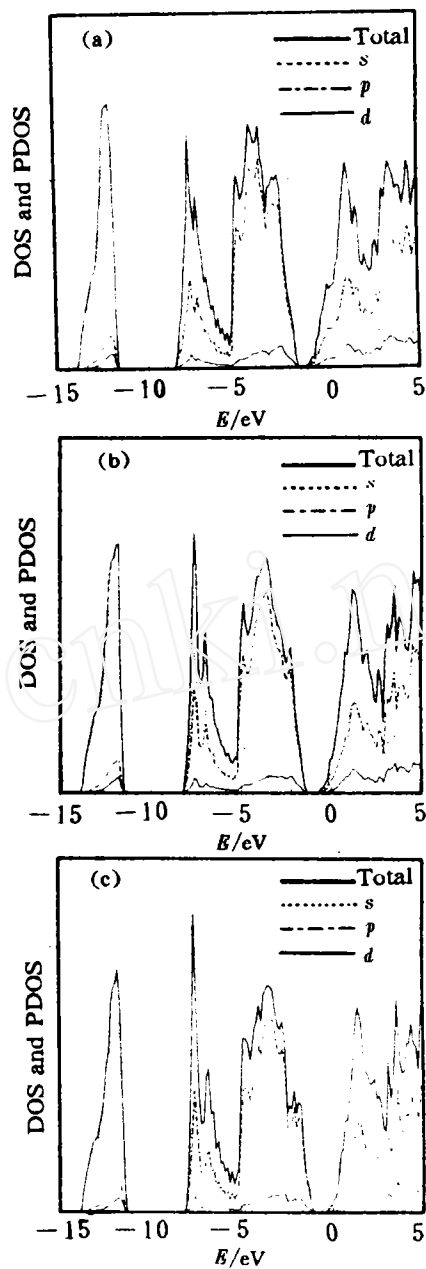


图3 三种应变状态下的单层超晶格(InAs)₁(GaAs)₁(001)的态密度和s, p, d分波态密度

Fig. 3 (a), (b) and (c) are the densities of state (DOS) and s, p, d partial wave DOS's of the three (1+1) SLS's

图 2 和图 3 分别给出了本文计算得出的三种应变状态下的单层超晶格 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1(001)$ 的能带结构和态密度(DOS)以及各分波态密度(PDOS)的分布. 我们在态密度计算中,于简约布里渊区取了 576 个代表 k 点. 表 2 列出计算得出的三种应变状态下的超晶格在布里渊区中主要高对称点的最低导带本征值到价带顶的能隙值. 在基于密度泛函理论(DFT)和局域度近似(LDA)下的能带从头计算中,如果不计入准粒子修正,所得出的带隙值一般都比实验值明显偏小,并且其数值同计算的近似有关. 在添加空原子球的 LMTO 方法中,带隙的数值还与空原子球半径(或空原子球体积的填充比)的选取有关. 在比较不同的方法的结果之前,要对带隙的 LDA 理论值进行修正. 根据本文得出的 InAs, GaAs 体材料带隙的 LDA 值与实验值(1.428 eV, 0.356 eV)^[8]的比较,可得出对本文超晶格 LDA 带隙的修正值为 0.256 eV. 修正后的结果列于表 2.

表 2 三种应变状态下的 InAs/GaAs 超晶格能隙值的计算结果
Tab. 2 The band gaps of InAs/GaAs systems under three strain condition (eV)

		LDA 值				修正值			
		$\Gamma^c-\Gamma^v$	$Z^c-\Gamma^v$	$R^c-\Gamma^v$	$M^c-\Gamma^v$	$\Gamma^c-\Gamma^v$	$Z^c-\Gamma^v$	$R^c-\Gamma^v$	$M^c-\Gamma^v$
以 GaAs 为衬底	(1+1)SLS	0.525	2.520	0.853	1.465	0.781	2.776	1.109	1.721
	(2+2)SLS	0.556	1.734	2.094	1.447	0.812	1.990	2.350	1.733
	(3+3)SLS	0.563	1.454	0.987	1.455	0.819	1.710	1.243	1.711
	(4+4)SLS	0.564	1.135	1.429	1.437	0.820	1.391	1.655	1.693
	(5+5)SLS	0.564	0.925	1.013	1.439	0.820	1.818	1.269	1.695
	FPPM ^[5]								
	(1+1)SLS					0.91	2.54	1.16	1.68
	FPPM ^[5]								
	(1+1)SLS					0.84		1.42	1.53
	以 InAs 为衬底	(1+1)SLS	0.296	1.710	0.666	2.073	0.552	1.966	0.922
(2+2)SLS		0.244	1.012	1.498	1.974	0.500	1.268	1.754	2.230
(3+3)SLS		0.249	0.877	0.739	1.972	0.505	1.133	0.995	2.228
(4+4)SLS		0.246	0.776	1.002	1.948	0.502	1.032	1.258	2.204
(5+5)SLS		0.246	0.658	0.747	1.948	0.502	0.914	1.003	2.204
自由形变	(1+1)SLS	0.447	2.207	0.840	1.740	0.703	2.463	1.096	1.996
	(2+2)SLS	0.486	1.537	1.901	1.725	0.742	1.793	2.157	1.981
	(3+3)SLS	0.495	1.377	1.012	1.733	0.751	1.633	1.268	1.989
	(4+4)SLS	0.500	1.073	1.368	1.717	0.756	1.329	1.624	1.973
	(5+5)SLS	0.507	0.901	1.052	1.725	0.763	1.157	1.308	1.981
带隙的实验值					0.75 ^[1] , 0.77 ^[3]				
					0.76 ^[3] , 0.89 ^[5]				

从图2可看到,三种应变状态下的单层超晶格 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1(001)$ 的价带顶由于应变的作用都发生了分裂,它们的价带顶的结构和导带结构随着应变状态的不同而发生明显改变.三种应变状态下的单层超晶格的导带结构都在 Γ ,M和R点处有三个极小值.从表2可看到,三种应变状态下的 $(1+1)$, $(2+2)$, $(3+3)$, $(4+4)$ 和 $(5+5)$ 超晶格的导带底都位于布里渊区中心(Γ 点),因而都是直接带隙半导体,保持了InAs和GaAs体材料直接带隙的性质.在表2中,我们同时列出了第一原理赝势方法对以GaAs为衬底的单层超晶格 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1(001)$ 各能隙的计算结果以及目前可找到的带隙的实验值.可以看到,本文得出的以GaAs为衬底的单层超晶格的各能隙的大小顺序与其它两个第一原理赝势方法的结果是完全一致的.具体的数值大小也是相接近的.在带隙的实验测量方面,Gerard等^[1]用光致发光手段对在InP衬底上生长的 $(\text{InAs})_4(\text{GaAs})_3(001)$ 系统的测量结果为0.75 eV,Voisin等^[3]的光致发光谱实验值为0.77 eV(层厚1 nm)和0.76 eV(层厚2 nm)(都是以Fe掺杂的InP为衬底).McDermott等^[4]对以InP为衬底生长的Ga-As-In-As超合金的光致发光测量结果为0.89 eV.我们知道,InP的晶格常数为0.586 9 nm与InAs和GaAs等层数自由形变时的平面内晶格常数0.582 3 nm非常接近.所以把本文对自由形变状态下的计算结果与上述实验值进行比较是较合理的.本文对自由形变状态下的五种超晶格的带隙的计算结果为0.704,0.742,0.751,0.756和0.763 eV,与实验值0.75,0.76,0.77 eV非常一致.另外,在Voisin等^[3]的实验中,带隙值表现出对层厚变化的不敏感,本文结果与这一点正好一致.对于以GaAs为衬底的单层超晶格 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1(001)$,本文得出的带隙值比第一原理赝势方法的计算结果偏小,还没有找到相应的实验值供比较和鉴定.对于表2中列出的本文的其它大量理论值,我们也还没有找到其它的理论结果和实验值供比较.

从图3给出的 $(\text{InAs})_1/(\text{GaAs})_1(001)$ 的态密度和各分波态密度的分布可看到,位于-13 eV左右的两个能带来源于InAs层和GaAs层的s带.位于-7 eV左右的两个带则来源于InAs层和GaAs层的s-p杂化带,而位于-5~-1 eV能理范围的价带则主要为p-态特性.与InAs和GaAs体材料相类似, $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1(001)$ 的价带顶主要为阴离子的p-态特性,d态参与小量杂化,而不含s-态特性.导带底则以s-态特性为主要,p,d态参与杂化.

2.2 能隙值随层厚的变化关系及带隙的应变效应

为了更仔细地考察层厚对超晶格各能隙值的影响以及带隙的应变效应,根据表2的数据,把上述两个变化关系画在图4和图5中.在图5中,用超晶格的平面内晶格常数(a_{\parallel})来定量地反映不同的应变状态.从图4(a),(b),(c)可以发现,InAs/GaAs系统在布里渊区中的不同高对称点的能隙值(以价带顶为能量基点)表现出完全不同的层厚依赖关系.对位于 $k_z=0$ 平面内的 Γ 点和M点, $\Gamma^c-\Gamma^v$ 和 $M^c-\Gamma^v$ 表现出对层厚变化的不敏感性.而对于 $k_z=\pi/c$ 平面内的Z点和R点, $Z^c-\Gamma^v$ 和 $R^c-\Gamma^v$ 随着超晶格层厚的增加而发生显著的变化: $Z^c-\Gamma^v$ 随着层厚的增加迅速单调地减小, $R^c-\Gamma^v$ 则表现出减幅振荡的行为.这些行为是与层厚的增加而引起的布里渊区的折叠及其态的混合情况相联系的,如随着层厚的增大,原来的Z点(最开始为体材料 X_z 点)会不断地折叠到 Γ 点,引起电子态的所谓 Γ -X混合,同时 Γ -Z轴的长度会越来越短,结果使得 $Z^c-\Gamma^v$ 值会逐渐减小而趋向于 $\Gamma^c-\Gamma^v$ 值.从图4还可以看到,InAs/GaAs的电子结构受到应变状态的显著影响.随着平面内晶格常数的减小(从 $a_0(\text{InAs}) \rightarrow a_0(\text{GaAs})$), M^c 相对于价带顶逐渐下降, Z^c 则逐渐上升,而 $R^c-\Gamma^v$ 随层厚增加振荡的幅度则越来越大,同时带隙值 $\Gamma^c-\Gamma^v$ 也逐渐增

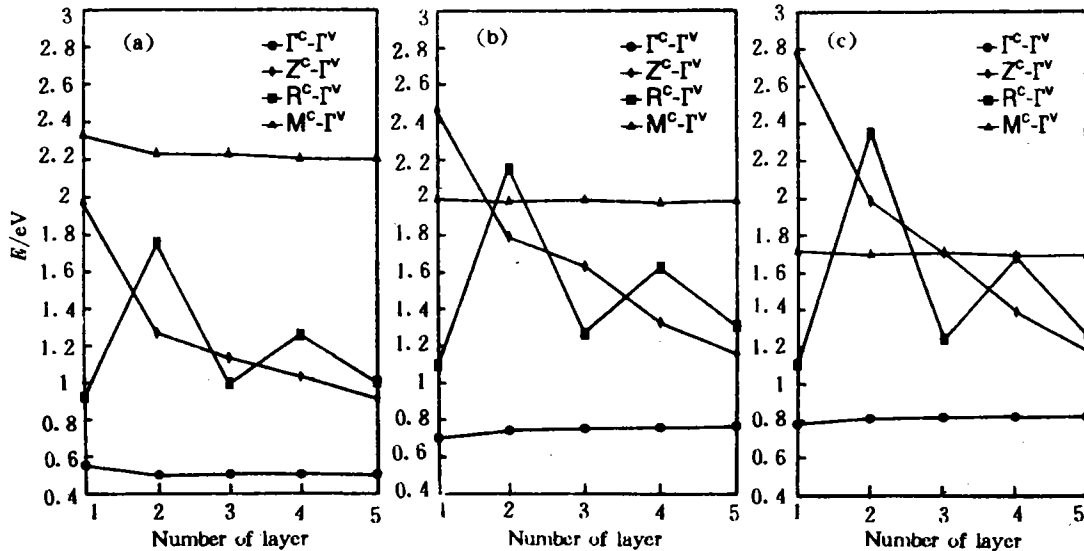


图 4 能隙与应变层超晶格层厚的关系

(a)InAs 为衬底; (b)自由形变情形; (c)以 GaAs 为衬底

Fig. 4 The dependences of energy gaps on SLS layer thickness; (a) for InAs-substrate case; (b) for the case of free-standing; and (c) for GaAs-substrate case

大(图 5)。从图我们发现,单层超晶格表现出与其它四种层厚的超晶格明显不同的带隙行为:在 $a_{||}$ 较小的时候(如以 GaAs 为衬底的情况),单层超晶格的带隙明显小于其它层厚超晶格的带隙(类似的现象在 InP/InAs 系统也有发现^[9, N]),但当 $a_{||}$ 增大到某个值以后,情况就会出现反转。本文的这一结论还有待于实验的检验。

当对 InAs 和 GaAs 体材料施加一个流体静压力时,位于 Γ 点的导带底会相对于价带顶上移,而位于 X 点的导带底则会相对于价带下移。当 InAs 和 GaAs 构成 InAs/GaAs 应变层超晶格时,由于前面所说的 Γ -X 混合,使得位于超晶格布里渊区中心的导带底可能是类 Γ 态也可能是类 X 态或 Γ -X 混合态。对此可以根据它的流体静压行为进行判定。在本文所研究的三种

应变状态的 InAs/GaAs 超晶格中,以 GaAs 为衬底情况下的流体静压分量最大,InAs 层和 GaAs 层自由形变的情况次之,以 InAs 为衬底的情况最小(为负值)。从图 5 和表 2 可以看到,随着平面内晶格常数的减小(即流体静压分量的增大),InAs/GaAs 系统的导带底相对于价带顶逐步上移。由此可推测,对于(InAs)_n(GaAs)_n(001)系统, $n=1\sim 5$ 范围内其 Γ 点的导带底都

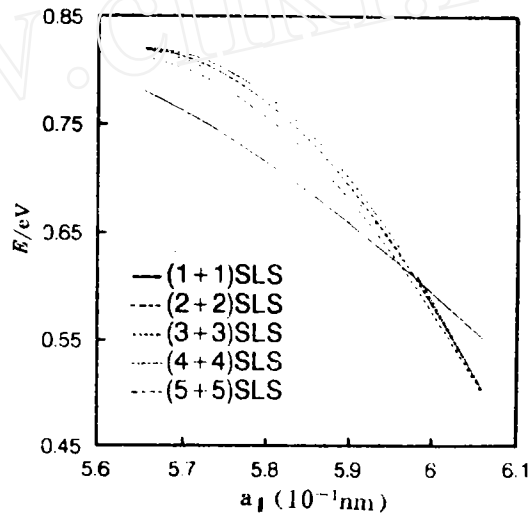


图 5 五种层厚的 InAs/GaAs 超晶格的带隙随平面内晶格常数的变化

Fig. 5 The variations of the band gaps in the SLS's with five thicknesses as functions of the in-plane lattice constant

是类 Γ 态特性.

参 考 文 献

- 1 Gerard J M et al. Structural and optical properties of high quality InAs/GaAs short-period superlattices grown by migration-enhanced epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, 54: 30~32
- 2 Menendez J et al. Large valence-band offset in strained-layer In_xGa_{1-x}As-GaAs quantum wells. *Phys. Rev. B*, 1987, 36: 8 165~8 168
- 3 Voisin P et al. Luminescence investigations of highly strained-layer InAs-GaAs superlattices. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, 48: 1 476~1 478
- 4 McDermott B T et al. atomic layer epitaxy of the Ga-As-In-As superalloy. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51: 1 830
- 5 Akihito Taguchi et al. Self-consistent pseudopotential calculation for the electronic structure of a (InAs)₁(GaAs)₁ monolayer superlattice. *Phys. Rev. B*, 1987, 36: 1 696~1 702
- 6 FAN Weijun et al. First principle self-consistent pseudopotential calculation on the electronic structure of (InAs)₁(GaAs)₁ superlattice. *Chin. Phys. Lett.*, 1992, 9: 305~308
- 7 Padjen R et al. Quasiparticle calculation of the electronic band structure of the (InAs)₁(GaAs)₁ superlattice. *Phys. Rev. B*, 1991, 43: 4 915~4 919
- 8 Madelung O et al. *Landolt-Börnstein. New Series*, Berlin: Springer-Verlag, 1982
- 9 柯三黄等. 应变层超晶格(InAs)_n(InP)_n(001)电子结构的LMTO计算. *物理学报*, 1993, 42: 1 635~1 641
- 10 柯三黄等. 应变层半导体超晶格价带边不连续性的第一原理研究. *物理学报*, 1994, 43: 103~109
- 11 Ke S H et al. Studies of electronic structures of wurtzite compounds GaN, AlN and strained-layer superlattices (Ga₂N₂)_n(Al₂N₂)_n(001). ($n=1,2$). *Solid state commun.*, 1994, 49: 105~108
- 12 Ke S H et al. The valence-band offsets and band tailoring in compound strained-layer superlattices. *Phys. Rev. B*, 1994, 49: 10 495~10 501
- 13 Wang R Z et al. Average bonding-antibonding energy in semiconductor heterojunction interfaces and its application to calculating valence-band offsets. *J. Phys. C*, 1992, 4: 8 083~8 089
- 14 Continenza A et al. Local-density theory of band offsets in strained superlattices: (InAs)_n(InP)_n(001). *Phys. Rev. B*, 1990, 42: 3 469~3 477

Electronic Structures of Strained-layer Superlattices InAs/GaAs Under Different Strain Conditions

Ke Sanhuang Huang Meichun Wang Renzhi

(Dept. of Phys.)

Abstract Report *ab initio* studies on the electronic structures of strained-layer superlattices (SLS's) (InAs)_n(GaAs)_n(001), ($n=1\sim 5$) under three different strain conditions: grown epitaxially on an InAs-substrate; grown epitaxially on a GaAs-substrate and free-standing mode, by making use of the linearized-muffin-tin-orbitals band structure method within an internal summation approach for empty *d* orbitals. The dependence of the energy gaps at the high symmetry points in Brillouin zone on layer thickness, and the strain effects on the band gap, as well as the Γ -X mixture in these SLS's are discussed emphatically. Good agreement is shown between present results and the experimental data from photoluminescence spectra.

Key words Strained-layer superlattices, Electronic structure, *Ab initio* calculation