

# 应变层半导体超晶格价带边不连续性的第一原理研究\*

柯三黄<sup>1)</sup> 王仁智<sup>2)</sup> 黄美纯<sup>3)</sup>

厦门大学物理系, 厦门 361005

1993 年 3 月 23 日收到

对处于不同应变状态下的超晶格  $(\text{GaP})_n(\text{GaAs})_n(001)$ ,  $(\text{InP})_n(\text{InAs})_n(001)$  ( $n = 1, 3$ ) 的电子结构进行了从头自洽计算. 采用冻结势方法分析了超晶格各分子层的价带顶  $E_v$  和平均键能  $E_m$  的行为, 对以  $E_m$  为能量参考的应变层超晶格价带边不连续值计算方法作了较全面的第一原理的数值检验. 基于这一方法, 本文分别对 InP, InAs, GaP, GaAs 和 AlAs 5 种化合物在 3 种不同的应变状态下的  $E_m - E_v$  值作了从头计算, 求出了由这几种材料构成的 5 种应变层超晶格的  $\Delta E_v$  值, 并讨论了它们的应变效应. 本文的计算结果与目前可以得到的实验结果及几个有关的界面自洽计算结果相当一致.

PACC: 7125C; 7125T; 7320

## 一、引 言

随着现代材料生长技术的进步, 制备出高质量的大失配量的应变层超晶格 (SLS)、量子阱 (QW) 材料(当层厚小于临界厚度时)已成为可能. 这些材料的电子结构除了受构成 SLS 的体材料性质和界面作用及层厚的影响之外, 还受到由于晶格失配所引起的内部应变的影响. 这就在这些系统的物理现象中增加了一个新的自由度. 事实上, 这些材料的宏观光电性质可以由不同的应变状态来加以调整. 在 SLS 的电子结构中, 价带边不连续值  $\Delta E_v$  是决定其物理特性的重要参数之一, 是设计超晶格(量子阱)器件的出发点, 是半导体能带工程的基础.

对于晶格匹配的异质结和超晶格的  $\Delta E_v$  值, 已发展了多种理论计算方法, 其中包括: 1. 界面自洽计算方法, 如 Van de Walle 和 Christensen 分别提出的用从头计算赝势方法和 LMTO 方法对超晶格进行超元胞计算的 SCIC 方法<sup>[1]</sup>和 SCSC<sup>[2]</sup>方法. 2. 自洽偶极矩计算模型, 如 Lambrecht 等人提出的只对界面偶极矩进行自洽计算的 SCD 方法<sup>[3]</sup>. 3. 参考能级方法, 包括 Harrison 以平均  $sp^3$  杂化能  $E_h$  为参考的 HAO 方法<sup>[4]</sup>, Tersoff 以中性能级为参考的 DME 方法<sup>[6]</sup>. 以上 3 类方法对各种晶格匹配的异质结(超晶格)的  $\Delta E_v$  进行过大量的计算, 并给出了较全面的结果. 但是在应变层超晶格的价带边不

\* 国家自然科学基金及福建省自然科学基金资助的课题.

1)2)3) 中国高等科学技术中心(世界实验室), 北京 100080.

连续性方面,目前的理论计算工作,特别是第一原理的计算还比较少.主要是采用从头计算赝势方法<sup>[7,8]</sup>和 FLAPW<sup>[9]</sup>方法所作的理论计算.在这些工作中,对于  $\Delta E_v$  值的确定需要进行计算量很大的自洽界面计算,此计算对于多层的 SLS 将是困难的.

本文中,首先对  $(\text{InP})_n(\text{InAs})_n(001)$ ,  $(n = 1, 3)$  和  $(\text{GaP})_1(\text{GaAs})_1(001)$  3 种 SLS 的电子结构进行了自洽计算,采用冻结势方法分析了 SLS 各分子层的价带顶  $E_v$  和平均键能  $E_m$  的行为.结果显示,在存在应变的状态下,异质界面两边分子层的平均键能趋于一致,且这种一致性基本不受应变状态的影响,因而可用  $E_m$  来作为确定 SLS  $\Delta E_v$  值的普遍适用的参考能级.由此建立的  $\Delta E_v$  计算方法同时考虑了体材料性质、应变状态、界面作用和晶向对  $\Delta E_v$  值的影响,但又只需很小的计算量,并且把界面的作用和应变的作用相对独立地分开,为能带的裁剪提供了非常直观的物理图象.基于这一方法,本文对 InP, InAs, GaP, GaAs, AlAs 5 种化合物在 3 种不同的应变状态下的  $E_m - E_v$  值作了从头计算,求出了由这几种材料构成的 5 种共阳离子(或共阴离子) SLS 的  $\Delta E_v$  值,并讨论了它们的应变效应.本文的结果与目前可得到的实验结果及几个有关的界面自洽计算的结果相当一致.

## 二、SLS 和应变体材料电子结构的自洽计算

### 1. SLS 原胞的构造

InP, InAs, GaP, GaAs 和 AlAs 的晶格常数分别为  $5.869 \text{ \AA}$ ,  $6.058 \text{ \AA}$ ,  $5.451 \text{ \AA}$ ,  $5.653 \text{ \AA}$  和  $5.662 \text{ \AA}$ , 由它们构成的 SLS InP-InAs, GaP-GaAs 的晶格失配量分别为 3.2% 和 3.6%. 当两种材料构成 SLS 时,每一材料层都将发生弹性形变以达到平面内晶格常数的匹配.每一应变层受到的应力可分解为流体静压和单轴应力两部分的作用.由弹性力学可知,对于(001)晶向,其平衡的平面内晶格常数  $a_{ij}$  为

$$a_{ij} = a_i \left( 1 + \frac{f}{G h_1/h_2} \right), \quad (1)$$

$$G = \left[ C_{11}^i + C_{12}^i - \frac{2(C_{12}^i)^2}{C_{11}^i} \right] / \left[ C_{11}^j + C_{12}^j - \frac{2(C_{12}^j)^2}{C_{11}^j} \right],$$

其中  $f$  为晶格失配量,  $h_1, h_2$  为两应变层的厚度,  $C_{11}^i, C_{12}^i$  和  $C_{11}^j, C_{12}^j$  分别为两种材料的弹性模量矩阵元,  $a_1, a_2$  为两种材料的平衡晶格常数. 对于每一应变层,由弹性能最小原理

$$\frac{d}{d\epsilon_i} \left( \frac{1}{2} \sigma^T C \sigma \right) = 0, \quad (2)$$

$\sigma, C$  分别为应变张量和弹性模量,可得其垂直晶格常数为

$$a_i^j = a_i - 2(a_{11}^i - a_i) C_{12}^i / C_{11}^i, (i = 1, 2). \quad (3)$$

表 1 列出 InP, InAs, GaP, GaAs, AlAs 以及构成的 3 种 SLS 的晶格常数和弹性模量.

表 1 5 种体材料和 3 种 SLS 的晶格常数和弹性模量

	(InP) <sub>1</sub> (InAs) <sub>1</sub> (001)					(InP) <sub>3</sub> (InAs) <sub>3</sub> (001)	(GaP) <sub>1</sub> (GaAs) <sub>1</sub> (001)
	InP	InAs	GaP	GaAs	AlAs		
$a(\text{\AA})$	5.869	6.058	5.451	5.653	5.662		
$C_{11}(\times 10^{11} \text{dym} \cdot \text{cm}^{-2})$	10.22	8.33	14.11	12.11	12.50		
$C_{12}(\times 10^{11} \text{dym} \cdot \text{cm}^{-2})$	5.76	4.53	6.26	5.48	5.34		
$a_s(\text{\AA})$						5.958	5.546
$a_d(\text{\AA})$						5.769 6.167	5.367 5.750

## 2. 能带自洽计算和平均键能的冻结势计算

本文对于各 SLS 和应变体材料的能带结构采用 LMTO 能带方法进行自洽计算。计算中, 我们取在晶格结构的间隙区中加入的空球的大小与相应的原子球的大小相等。在计算久期矩阵时, 我们把各原子球和空球的较高能量的未占有电子的 d 轨道用内部求和的扰动方式计入。在我们以前的计算中, 用此处理方法得出的结果与从头计算赝势方法和 FLAPW 方法的结果非常一致<sup>[10,11]</sup>。对于平衡及应变的体材料, 在计算中我们取其原胞与相应的 SLS 分子层的结构相一致 ( $D_{2d}^7 (P\bar{4}m2)$  群对称)。

对于平衡和应变的体材料, 在得到其自洽能带结构后, 其平均键能由下式决定<sup>[12,13]</sup>:

$$E_m = \frac{1}{3N} \left[ \sum_{n=1}^8 \sum_k E_n(k) + \sum_{n=9}^{16} \sum_k E_n(k) \right], \quad (4)$$

其中  $N$  为元胞数,  $E_n(k)$  为第  $n$  个带的能量本征值,  $n=1-8$  为最上面的 8 个价带, 对应于  $sp^3$  成键态;  $n=9-16$  为 8 个最低的导带, 对应于  $sp^3$  反成键态。由于本文的体材料元胞比相应的闪锌矿结构元胞大一倍, 存在布里渊区折叠的问题, 所以在上述的  $E_m$  计算公式中, 求和的价带和导带的数目比闪锌矿结构的  $E_m$  计算公式<sup>[13]</sup>多了一倍。

对于 SLS, 我们采用冻结势方法计算各分子层的价带顶  $E_v$  和平均键能  $E_m$ , 即把 SLS 各分子层的原子球的自洽势参数作为计算与 SLS 分子层对应的体材料能带结构的输入并直接得出其  $E_v$  和  $E_m$  值。为了对本文在单层的 SLS 中使用冻结势方法的合理性作出核实, 本文分别对  $(\text{InP})_1(\text{InAs})_1(001)$  和  $(\text{InP})_3(\text{InAs})_3(001)$  两种 SLS 作了自洽计算, 并讨论了这一方法的适用性(见下一部分)。

## 三、应变层异质界面的平均键能行为

表 2 列出本文采用上述方法对  $(\text{InP})_n(\text{InAs})_n(001)$  ( $n=1, 3$ ),  $(\text{GaP})_1(\text{GaAs})_1(001)$  及相应的体材料的计算结果。以下基于表 2 的结果对异质界面的平均键能行为进行讨论。

### 1. (1+1) SLS 的情况

从表 2 可看到, 对于无应变的 InP, InAs, GaP 和 GaAs, 它们的平均键能  $E_m$  值相差明显 ( $\sim 0.5\text{eV}$ ), 当这几种材料发生应变后, 它们的价带顶  $E_v$  和平均键能  $E_m$  都

表2 本文对各材料(包括 SLS 分子层)的  $E_v, E_m$  的计算结果 (eV) 其中对于 (1+1) SLS, 最后一列的  $\Delta Q$  为两分子层偏离电中性值(即界面电荷转移量, 单位: 电子数/层)

		$E_v$	$E_m$	$E_m - E_v$	$\Delta Q$	
(InP) <sub>1</sub> (InAs) <sub>1</sub> (001)	(InP) <sub>1</sub>	-1.88	-1.25	0.63	-0.060	
	(InAs) <sub>1</sub>	-1.54	-1.23	0.31	+0.060	
	应变的体材料	InP	-1.75	-1.12	0.63	
		InAs	-1.67	-1.36	0.31	
	平衡的体材料	InP	-1.71	-1.03	0.68	
		InAs	-1.82	-1.47	0.35	
(InP) <sub>2</sub> (InAs) <sub>3</sub> (001)	(InP) <sub>1</sub>	-1.91	-1.29	0.62		
	(InP) <sub>2</sub>	-1.89	-1.26	0.63		
	(InP) <sub>3</sub>	-1.86	-1.22	0.64		
	(InAs) <sub>1</sub>	-1.51	-1.20	0.31		
	(InAs) <sub>2</sub>	-1.54	-1.23	0.31		
	(InAs) <sub>3</sub>	-1.57	-1.27	0.30		
(GaP) <sub>1</sub> (GaAs) <sub>1</sub> (001)	(GaP) <sub>1</sub>	-1.36	-0.80	0.56	-0.059	
	(GaAs) <sub>1</sub>	-0.96	-0.77	0.19	+0.059	
	应变的体材料	GaP	-1.25	-0.70	0.55	
		GaAs	-1.05	-0.87	0.18	
	平衡的体材料	GaP	-1.39	-0.54	0.85	
		GaAs	-1.23	-1.04	0.24	

发生明显变化, 其中在受到膨胀的 InP 和 GaP 中,  $E_v$  和  $E_m$  值下降, 但由于  $E_m$  值的变化大于  $E_v$  值的变化, 结果它们的  $E_m - E_v$  值由于应变而减小. 在受到压缩的 InAs 和 GaAs 中,  $E_m$  和  $E_v$  值上升, 但由于  $E_v$  值的变化大于  $E_m$  值的变化, 结果同样使它们的  $E_m - E_v$  值由于应变而减小. 应变作用的结果使构成 SLS 的两种材料的  $E_m$  值差别有所减小 ( $|\Delta E_m|$  分别减小为 0.24eV 和 0.17eV). 而当两种材料构成(1+1)SLS 时, 界面处发生电荷转移, 电子从  $E_m$  值高的分子层转移到  $E_m$  值低的分子层, 同时两分子层的  $E_m$  值趋于一致 ( $|\Delta E_m|$  减小为 0.02eV 和 0.02eV, 处于本文计算的精度范围内), 比相应的应变体材料之间的  $|\Delta E_m|$  减小约一个数量级. 与此同时, 各分子层的  $E_m - E_v$  值却基本保持与相应的应变体材料一致(差别  $\leq 0.01$ eV), 这一结果与我们以前对晶格匹配的 SL 的计算结果是一致的<sup>[13]</sup>, 即界面的电荷转移是  $E_m$  对齐的主要原因. 以上的结果表明, 在 SLS 中,  $E_m$  在异质界面处的“对齐”主要是由界面行为决定的, 而基本不受应变的影响. 另一方面,  $E_m - E_v$  值(记为  $\Delta E_v^s$ )受到应变的明显影响, 但却基本不受界面行为的影响. 以上两方面的结果使我们可以通过  $E_m$  将应变和界面这两个因素对  $\Delta E_v$  值的影响相对独立地分开, 用平均键能来作为确定 SLS A-B 价带边不连续值的理想的参考能级:

$$\Delta E_v(A-B) = [E_m^s(A) - E_v^s(A)] - [E_m^s(B) - E_v^s(B)], \quad (5)$$

式中的上标  $s$  代表应变.

以上是我们对 (1+1)SLS 的计算结果. 在上述计算中我们使用了冻结势近似, 即把自洽超晶格势参数直接用来计算与 SLS 分子层对应的应变体材料的能带结构并把它近似地看成 SLS 分子层的性质. 这一近似对于具有体性质的分子层来说是适用的. 为了考

察本文把这一近似应用于  $(1+1)$ SLS 的合理性, 我们对  $(\text{InP})_i(\text{InAs})_i(001)$  作了自洽计算(结果见表 2)。

## 2. $(3+3)$ SLS 的情况

从表 2 可以看到, 对于  $(\text{InP})_i(\text{InAs})_i(001)$  情况,  $E_m$  在两个异质界面处分别趋于一致 ( $|\Delta E_m|$  均为  $0.02\text{eV}$ ), 对齐情况与  $(1+1)$ SLS 相同。各 InP, InAs 分子层的  $E_m$ ,  $E_v$  值相对于  $(\text{InP})_i(\text{InAs})_i(001)$  有一很小的上下起伏, 但各分子层的  $E_m - E_v$  值基本一致且与  $(1+1)$  SLS 的结果相同。 $(3+3)$  SLS 中界面分子层与体内分子层的差别很小, 并且都与  $(1+1)$ SLS 分子层的结果相一致, 意味着对于 InP-InAs 这样的系统, 由于异质界面两边含有相同的阳离子, 结果使得分子层的 bulk-like 性质甚至在紧靠界面的分子层中就得到恢复。本文的这一结论与 Continenza 等人用 FLAPW 方法所作的计算结果相一致<sup>[9]</sup>。这一结果说明了本文采用冻结势方法来分析  $(1+1)$  SLS 各分子层的  $E_v$ ,  $E_m$  的行为是合理的, 对  $E_m$  在应变层异质界面两边趋于一致的数值验证是可靠的。

## 四、SLS $\Delta E_v$ 值的确定

在以上建议的以  $E_m$  为能量参考的  $\Delta E_v$  计算方法中, 界面的作用由  $E_m$  在界面两边对齐来反映, 而应变的作用则是通过其对  $E_m - E_v$  值的影响来反映, 这样就把两者相对独立起来。所以在这一方法中只需对应变的体材料的  $E_m - E_v$  值进行计算即可得出相应的 SLS 的  $\Delta E_v$  值(由(5)式决定)。本文中对于 SLS( $AB$ )( $CD$ )(001), 我们对体材料  $AB$  和  $CD$  分别在下列 3 种应变状态下作了计算: 1)  $AB$  和  $CD$  自由形变 ( $AB$  和  $CD$  的层数相等), 对应于  $AB$  和  $CD$  等层数构成周期性 SLS 的情况(记为  $AB|CD$ )。2)  $AB$  形变而  $CD$  不形变, 对应于在  $CD$  上外延生长  $AB$  薄层的情况(记为  $AB/CD$ )。3)  $CD$  形变而  $AB$  不形变, 对应于在  $AB$  上外延生长  $CD$  薄层的情况(记为  $AB\backslash CD$ )。表 3 列出本文对由 InP, InAs, GaP, GaAs, AlAs 5 种化合物所构成的 5 种共阳离子(或共阴离子) SLS 的计算结果。

表 3 中  $\Delta E_v$  符号的规定为: 如果  $E_v(AB) > E_v(CD)$ , 则  $\Delta E_v(AB - CD) < 0$ 。

从表 3 首先可以看到, 5 种 SLS 的  $\Delta E_v$  值在不同的应变状态下差别明显, 其中 InP-GaP, InAs-GaAs 和 InAs-AlAs 系统在不同的应变状态下, 其  $\Delta E_v$  值会出现反号的现象。因此上述的 SLS 材料的光电性质可以通过改变其应变状态而加以明显地调整。在与其它理论计算的比较上, 对于 InP-InAs 系统, 本文结果与 FLAPW<sup>[9]</sup> 方法的结果相当一致。在表 3 的 FLAPW 栏中, CLR 栏列出的是以芯态能级为参考得出的结果, MAPR 栏列出的是以宏观的平均势为能量参考得出的结果, 两者都直接考虑了应变的作用。对于 InP|InAs, 本文结果与 CLR 结果一致, 而对于 InP\InAs, 本文结果则与 MAPR 结果一致。两种方法(本文和 FLAPW)得出的结果都与 XPS 实验测量值<sup>[13]</sup> 符合得相当好。对于 InAs|GaAs, 本文的结果介于 DME 方法<sup>[6]</sup>和 Martin<sup>[6]</sup> 的计算结果(三者都考虑了应变的作用)之间, 没有找到有关的实验值供比较。对于 GaP|GaAs,

表 3 本文和几种其他的理论方法对 5 种 SLS  $\Delta E_v$  的计算结果及有关的实验值 (单位: eV)

	$E_v - E_c$		$\Delta E_v$		FLAPW <sup>[2]</sup>		DME <sup>[6]</sup>		Martin <sup>[6]</sup>		FPPM <sup>[13]</sup>		HAO <sup>[4]</sup>		实验值
	(本文)	(本文)	CLR	MAPR											
InP InAs	0.63	0.31	0.32	0.31	0.29						0.30		0.31±0.02 <sup>[13]</sup>		
InP/InAs	0.57	0.35	0.22								0.30				
InP\InAs	0.69	0.27	0.42	0.50	0.44						0.30				
InP GaP	0.58	0.48	0.10								0.11				
InP/GaP	0.48	0.64	-0.16								0.11				
InP\GaP	0.69	0.34	0.35								0.11				
InAs GaAs	0.24	0.08	0.16			0.18	0.11				+0.13				
InAs/GaAs	0.14	0.24	-0.10								+0.13		-0.17±0.07 <sup>[13]</sup>		
InAs\GaAs	0.35	-0.07	0.42								+0.13				
GaP GaAs	0.55	0.18	0.37						0.44	0.32					
GaP/GaAs	0.47	0.24	0.23							0.32					
GaP\GaAs	0.64	0.12	0.52							0.32		0.55 <sup>[13]</sup> , 0.43 <sup>[16]</sup> , 0.83 <sup>[16]</sup>			
													0.60±0.05 <sup>[13]</sup>		
InAs AlAs	0.24	0.45	-0.21								0.01				
InAs/AlAs	0.14	0.59	-0.45								0.01		-0.3 <sup>[13]</sup>		
InAs\AlAs	0.35	0.30	+0.05								0.01				

本文结果与 Dandrea 的从头势计算结果<sup>[10]</sup>相近。表 3 HAO 栏中列出的是 Harrison 和 Tersoff 以平均  $sp^3$  杂化能为参考的经验紧束缚方法的计算结果<sup>[4]</sup>。该计算没有考虑应变的作用。从表 3 中可看到,它们与实验结果相差比较大,其中尤其是对 InAs/GaAs, InAs/AlAs 系统,其结果与实验值反号。不过一个值得注意的现象是,在表 3 中,对于除 InAs-AlAs 以外的每一种 SLS, HAO 方法的结果都很接近于本文对 3 种应变状态计算结果的平均值。在与实验的比较上,本文结果不仅与目前可找到的所有有关的实验值符号一致,并且其大小也相当接近。

- [1] C. G. Van de Walle, R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8154.  
 [2] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 4528.  
 [3] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2813.  
 [4] W. A. Harrison, J. Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1068.  
 [5] J. Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1066.  
 [6] M. Cardona, N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6182.  
 [7] M. Oloumi and C. C. Matthai, *J. Phys.*, **C3**(1991), 9981.  
 [8] R. G. Dandrea and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 8962.  
 [9] A. Continenza, S. Massidda and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12013.  
 [10] 王仁智、黄美纯, *物理学报*, **39**(1990), 1135.  
 [11] R. Z. Wang, M. C. Huang and S. H. Ke, *Science in China (Series A)*, **39**(1992), 45.  
 [12] R. Z. Wang, S. H. Ke and M. C. Huang, *J. Phys.*, **C4**(1992), 8083.  
 [13] J. R. Waldrop, R. W. Grant and E. A. Kraut, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 1878.  
 [14] S. P. Kowalczyk, W. J. Schaffer, E. A. Kraut and R. W. Grant, *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(1982), 705.  
 [15] A. D. Katnani and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 1944.  
 [16] M. Recio, G. Armelles, J. Melendea and F. Briones, *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 2044.

- [17] P. L. Gouley and R. M. Biefeld, *APPL. Phys. Lett.*, **45**(1984), 749.  
[18] M. E. Davis, G. Zeidenbergs and R. L. Anderson, *Phys. Status Solidi*, **34**(1969), 385.  
[19] J. Arriaga, G. Armelles *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 2050.

## THEORETICAL STUDIES ON THE VALENCE-BAND OFFSETS AT STRAINED SEMICONDUCTOR SUPERLATTICES

KE SAN-HUANG WANG REN-ZHI HUANG MEI-CHUN

*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*

(Received 23 March 1993)

### ABSTRACT

Ab initio calculations of electronic structure for strained superlattices (SLS)  $(\text{GaP})_i(\text{GaAs})_i(001)$  and  $(\text{InP})_n(\text{InAs})_n(001)$  ( $n = 1, 3$ ) are carried out, the valence-band maximum  $E_v$  and the average bond energy  $E$  in each molecular layer of SLS's are investigated with the frozen shape approach. The average-bond-energy method for determining valence-band offsets at SLS's are suggested and tested comprehensively. Based on this method, the valence-band offsets at five SLS's under three strain conditions are determined, their strain-induced effects are discussed. The results of present work show good consistency with available experimental data.

**PACC:** 7125G; 7125T; 7320