

应变层超晶格 InAs/InP 界面的平均键能 行为与价带边不连续性*

柯三黄 王仁智 黄美纯

厦门大学物理系, 厦门 361005

○ 1992年11月30日收到

采用 LMTO 能带方法, 对两种不同应变状态下(自由形变和以 InP 为衬底), 应变层超晶格 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 和与应变层超晶格的分子层相对应的应变体材料, 以及无应变的体材料进行了第一原理计算, 并采用冻结势方法求出了两种超晶格各分子层的平均键能. 结果表明, 能存在应变的情况下, 异质界面两边的平均键能非常一致, 且这种一致性受应变状态的影响很小, 因而可以把它用来作为确定应变层超晶格价带边不连续值(ΔE_v)的普遍适用的参考能级. 研究了应变对超晶格分子层能带结构的作用及其对 ΔE_v 值的影响. 本文以平均键能为参考能级所得出的 ΔE_v 值与冻结势方法的结果及 XPS 的实验测量值非常一致.

PACC: 7125C; 7125T; 7320

一、引 言

随着现代晶体生长技术的发展(如分子束外延(MBE)、金属有机物化学汽相沉积(MOCVD)等晶体外延生长方法), 使得人们能够生长出各种薄层甚至单层的量子阱和超晶格材料. 在这些材料中, 由于量子阱结构或超晶格人工周期的引入, 使其能产生很多一般体材料所不具备的光电性质. 其中在应变层超晶格(SLS)中, 由晶格失配所引起的弹性形变, 会改变超晶格中每一层的能带结构, 从而为材料的器件设计(能带的裁剪)提供了新的自由度. 因此, 这一类材料的电子性质已引起越来越多的实验和理论研究工作者的兴趣. 其中含 In 的化合物异质结构, 由于其窄的直接带隙和长波光学行为非常适合用来作激光材料. 并且其电子结构可以用不同的应力状况加以调整, 因而得到广泛的实验研究, InAs/InP 系统尤其成为主要的实验对象之一^[1,2]. 在这些应变层超晶格材料中, 价带边不连续值 ΔE_v 是器件设计的关键性参数. 目前, 围绕着这一问题已开展了许多的理论工作, 而其中在第一原理研究方面还比较少, 主要是采用从头计算赝势方法^[3]和 FLAPW^[4]方法所作的理论计算. 在这些工作中, 对于 ΔE_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 将是很困难的. 另一方面, 我们以前在晶格匹配的超薄层的研究中, 曾提出了一种以平均键能为参考能级的计算方法^[5], 本文沿引这一思路对 SLS $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 系统进行了第一原理计算, 结果表明, 在两种不同的应变状况下(自由形变(FSM)和以 InP 为衬底(InP-substrate model))SLS 界面两边的 E_v 值非常一致,

* 国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助的课题.

因而可以用来作为确定 SLS 的 ΔE_v 值普遍适用的参考能级. 由此建立 SLS 的 ΔE_v 计算方法不仅计算量很小, 而且把 SLS 与相应应变体材料的能带结构直接相联系, 为能带的裁剪提供了直观的图象, 从而可以作为研究多层 SLS 电子性质的一种有效手段.

二、方法与结果

1. $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 原胞的构造

InAs 和 InP 的晶格常数分别为 0.6063 和 0.5869 nm, 晶格的失配量为 3.2%. 当它们构成 $\text{SLS}(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 时, InAs 层和 InP 层将发生弹性形变. 其平面内晶格常数 a_{\parallel} 和垂直晶格常数 a_{\perp} 可由两体材料的弹性常数给出^[6]. 图 1 绘出 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 的原胞结构(为四角结构, D_{2d}^7 对称).

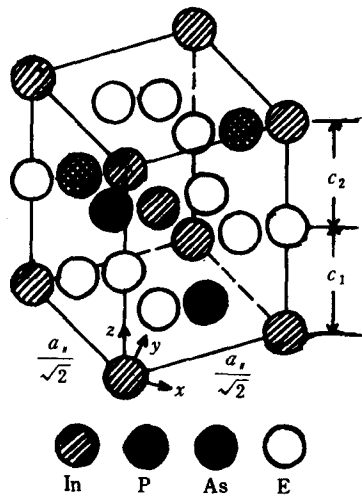


图1 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 的原胞

另一方面 Freeman 等人^[4]在研究 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 系统的稳定性时, 曾使用 FLAPW 方法对 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 以及体 InAs, InP 进行了总能计算, 以确定它们的晶格参数 ($a_{\parallel}, d_{\text{In-P}}, d_{\text{In-As}}$) 他们计算得出体材料的晶格常数与实验测量值的最大差别小于 0.0005 nm. 本文采用他们的数据(见表 1).

表1 InAs, InP 和 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 的晶格参数 (nm)

	a_0	a_{\parallel}	c_1	c_2
InAs	0.6063			
InP	0.5867			
自由形变		0.5964	0.2872	0.3056
以 InP 为衬底		0.5867	0.2933	0.3129

2. 能带与平均键能计算

本文采用 LMTO-ASA 能带方法计算 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 在两种不同应变状态下的能带结构: 1) InAs 层, InP 层自由形变 (FSM); 2) InAs 层形变而 InP 层不变形 (用以模拟 InAs 层生长在 InP 衬底上, InP-substrate model). 在 LMTO 计算中由于空球的引入和原

胞的形变,需要适当地选取各原子球和空球的体积(V).本文采取以下处理方法:

$$\text{InP 层: } \sum (V_{\text{原子球}} + V_{\text{空球}}) = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\parallel} \times \frac{\sqrt{2}}{2} \times c_1, V_{\text{空球}} = V_{\text{原子球}}; \quad (1)$$

$$\text{InAs 层: } \sum (V_{\text{原子球}} + V_{\text{空球}}) = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\parallel} \times \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\parallel} \times c_2, V_{\text{空球}} = V_{\text{原子球}}. \quad (2)$$

在计算中采用内部求和的方式计入较高能量的未占据电子的 d 轨道^[5],并且把 In4d 电子作为芯电子处理.在得出能带结构后,相应材料的平均键能由下式决定^[5]:

$$E_m = \frac{1}{2} \left(\sum_{n=1}^4 \sum_k E_n(k) + \sum_{n=5}^8 \sum_k E_n(k) \right), \quad (3)$$

其中 $E_n(k)$ 为第 n 个带的能量本征值, $n=1-4$ 为最上面的 4 个价带,对应于 SP^3 成键态, $n=5-8$ 为 4 个最低导带,对应于 SP^3 反键态.对于 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 中的分子层 $(\text{InAs})_1$, $(\text{InP})_1$, 用冻结势方法确定其 E_v 和 E_m ; 把 $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 的自洽势参数作为计算与 SLS 分子层相对应的应变体材料的能带结构的输入,并直接确定其 E_v 和 E_m 值. 计算结果列于表 2.

表 2 本文中各材料(及超薄层分子层)的 E_v, E_m 计算结果(eV^{-1})
(其中最后一列的 ΔQ 为超薄层分子层偏离电中性值即界面电荷转移量)

		E_v	E_m	$E_m - E_v$	$\Delta Q / (\text{electron/layer})$
超薄层自由形变	$(\text{InAs})_1$	-1.585	-1.202	0.383	-0.051
	$(\text{InP})_1$	-1.892	-1.214	0.678	0.051
形变的体材料	InAs	-1.691	-1.310	0.381	
	InP	-1.783	-1.102	0.681	
超薄层以 InP 为衬底	$(\text{InAs})_1$	-1.446	-1.116	0.330	-0.057
	$(\text{InP})_1$	-1.895	-1.148	0.747	0.057
形变的体材料	InAs	-1.574	-1.247	0.327	
	InP	-1.763	-1.018	0.745	
未形变的体材料	InAs	-1.896	-1.488	0.408	
	InP	-1.763	-1.018	0.745	

三、讨论与结论

1. 超晶格界面的平均键能与电荷转移

从表 2 可以看到,在两组应变的体材料中,平均键能相差明显(对于 FSM 为 0.208eV, 对于 InP-substrate model 为 0.229eV). 当它们构成 SLS 后,界面处发生电荷转移(对于 FSM 为 0.051, 对于 InP-substrate model 为 0.057), 同时界面两边的 E_m 值趋于一致(E_m 的差值分别为 0.012eV(FSM)和 0.032eV(InP-substrate)), 电荷转移量与 E_m 的改变量接近正比. 这与我们以前在晶格匹配的超薄层研究中所得出的结论完全一致,即界面电荷转移是引起 E_m 移动的主要原因. 在超薄层界面两边的 E_m 值趋于一致的同时,超薄层分子层和相应的应变体材料的 $(E_m - E_v)$ 值却基本保持相同(对于两种应变状态下的 InAs, $(E_m - E_v)$ 的差值分别为 0.002, 0.003eV; 对于 InP 则分别为 0.003 和 0.002eV). 这就使得平均键能够被用来作为确定 SLS 的 ΔE_v 值的理想参考能级,

$$\Delta E_v = [E_m(\text{InAs})_s - E_v(\text{InAs})_s] - [E_m(\text{InP})_s - E_v(\text{InP})_s]. \quad (4)$$

上式中的下标 s 表示应变.

2. 应变的作用

在表2中,把没有应变的体材料结果与两组应变的体材料结果进行了比较,可以看到,由于应变的作用,材料的 E_v , E_m 和 $E_m - E_v$ 值都发生变化(见表3),在受到压缩的 InAs 中, E_v , E_m 值上升,且价带顶 E_v 值的增加大于 E_m 值的增加,结果使得随着应变的增加 $E_m - E_v$ 减小.而在受到膨胀的 InP 中(FSM 情况下),应变使 E_v , E_m 下降,但由于 E_m 下降值大于 E_v 的下降值,结果同样使 $E_m - E_v$ 值由于应变的作用而减小.由于应变所造成的 InAs 和 InP 的 $\Delta(E_m - E_v)$ 不同,结果使 SLS(InAs)₁(InP)₁(001) 的价带边不连续值 ΔE_v (由(4)式决定)随应变状况的不同而发生改变.由此也可以推断,在两种材料构成应变层超晶格时,如果它们的 $\Delta(E_m - E_v)$ 反号,则构成的应变层超晶格的 ΔE_v 值随应变的改变将会更加明显.

表3 应变引起的与超薄层分子层相对应的体材料的 E_v , E_m 和 $E_m - E_v$ 的变化(eV^{-1})
(正号为增加,负号为减少)

	自由形变		以 InP 为衬底	
	InAs	InP	InAs	InP
$\Delta(E_v)$	0.205	-0.020	0.322	0.0
$\Delta(E_m)$	0.178	-0.085	0.241	0.0
$\Delta(E_m - E_v)$	-0.027	-0.065	-0.081	0.0

从表3还可以看到,对于 FSM,虽然 InAs 的能带结构(E_v , E_m)受应变的影响比 InP 大得多,但应变引起的 InAs 的($E_m - E_v$)值的变化量却比 InP 小二分之一以上,这是由于后者 E_m , E_v 之间的相移动比前者大.结果使得 SLS 的 ΔE_v 值受应变的影响主要取决于应变对 InP 分子层的作用.

3. 价带边不连续性与能带裁剪

当用平均键能作为参考能级来确定价带边不连续性时,其值由(4)式给出.表4给出由冻结势方法和以平均键能为参考能级所得出的两种应变状态下的 SLS(InAs)₁(InP)₁(001) 的 ΔE_v 值,同时也给出目前能找到的实验值供比较.

表4 本文由冻结势方法和以平均键能(E_m)为参考能级得出的(InAs)₁(InP)₁(001) 的 ΔE_v 值与目前能找到的实验值(eV^{-1})

	冻结势方法	以 E_m 为参考能级	实验值
自由形变	0.307	0.300	0.31 ± 0.02 *
以 InP 为衬底	0.448	0.418	

* 文献[2]中给出的 XPS 测量值.

从表4中可以看到,本文用冻结势方法与以平均键能为参考能级给出的 ΔE_v 值相当接近,并与实验值非常一致.

对于 SLS,其价带边不连续性的大小受两方面的影响:界面的作用和应变对分子层能带结构的影响.本文的研究表明,不同的应变状态对界面行为(包括界面的电荷转移, E_m 在界面两边相等)影响很小,其作用主要是通过改变分子层的 $E_m - E_v$ 值来体现,而 E_m 在

界面两边相等则取决于界面的电荷转移以及介电屏蔽等界面行为. 这样一来, 界面行为与应变的作用对 ΔE_v 的贡献就被相对独立地分开: 前者由 E_m 在界面两边相等来反映, 后者则通过应变引起的 $(E_m - E_v)$ 值的变化来反映. 因此在以平均键能为参考能级的 ΔE_v 计算中, 只需对体材料在不同的应变状态下的电子结构进行计算即可得出相应的 SLS 的 ΔE_v 值, 或者由所需的 ΔE_v 值反推出应变变量(失配量)的大小. 这一方法由于只需进行体材料计算因而计算量很小, 而且能为能带的裁剪提供较直观的图象, 因而对器件设计的能带裁剪将十分方便. 对于 InAs/InP 系统, 由于应变对其分子层的 $(E_m - E_v)$ 值的相对影响明显, 所以很适合于进行能带的裁剪.

- [1] K. Huang and R. W. Wessels, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 6770.
- [2] J. R. Waldrop, R. W. Hrant and E. A. Kraut, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 1879.
- [3] M. Olovmi and C. C. Matthai, *J. Phys. C*, **3**(1991), 9981.
- [4] A. Continenza, S. Massidda and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12013.
- [5] R. Z. Wang, S. H. Ke, and M. C. Huang, *J. Phys. C*, **4**(1992), 8083.
- [6] A. Stampfl, X. D. Zhang, G. Kemister, R. C. G. Leckey and J. D. Riley *Phys. Rev.*, **B45**(1992), 4181.

THE AVERAGE BOND ENERGY AND THE VALENCE-BAND EDGE OFFSET AT THE INTERFACE OF STRAINED SUPERLATTICE InAs/InP

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

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005

(Received 30 November 1992)

ABSTRACT

The electronic structures of the strained superlattice (SLS) $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ under two strain conditions (free-standing model and InP-substrate model) and the strained bulk materials corresponding to the molecular layers in the SLS as well as the unstrained bulk materials are calculated with the ab initio LMTO band structure method. The average bond energy of molecular layers in the two SLS are determined with the frozen-potential approach. The results show that the average bond energies are well aligned across the interfaces and this alignment is not almost affected by the condition of strain. Thus, the average bond energy can be considered as a very reasonable reference energy level for determined the valence band offset in SLS. The strain effects on the band structures of molecular layers in SLS and on the ΔE_v values are investigated. Results given by frozen potential approach and using E_m as a reference level in this paper are in good agreement with the available experimental datum from XPS measurement.

PACC: 7125C; 7125T; 7320