

N, Sb 和单分子层数对 GaAs/GaInNAsSb 超晶格性能的影响^{*}

倪海桥 徐晓华 张 纬 徐应强 牛智川 吴荣汉

(中国科学院半导体研究所超晶格研究室, 北京 100083)

(2003 年 5 月 20 日收到, 2003 年 10 月 13 日收到修改稿)

用 Keating 的价力场 (valence force field) 模型和蒙特卡罗方法计算了 GaAs/GaInNAsSb 超晶格中键的分布、原子的精确位置以及应变. 用折叠谱法 (folded spectrum method) 结合 Williamson 经验势法计算了 GaAs/GaInNAsSb 超晶格应变条件下的电子结构. 讨论了 N 和 Sb 原子以及超晶格单分子层数对电子结构的影响. 发现导带底电子态在 N 原子周围的局域化减小了光跃迁矩阵元, 从而影响了该超晶格的发光性能. 计算并讨论了超晶格的电子和空穴的有效质量.

关键词: 超晶格, 电子性能, 折叠谱法

PACC: 7320D, 7300, 7280E

1. 引 言

GaAs 基的 GaInNAs 材料系列在光电子器件、光电子集成和光通讯领域具有潜在的应用价值^[1]. 目前该材料已经成为半导体光电子材料研究中的热门课题. 和传统的 InP 基的 GaInAsP 材料系列相比, GaAs 基的 GaInNAs 材料系列具有以下几个优点: 1) GaInNAs 的晶格常数和 GaAs 基片相匹配, 从而可以结合成熟的 AlGaAs/GaAs Bragg 反射镜生长垂直腔表面发射激光器. 而传统的 InP 基的 GaInAsP 材料只能和 AlGaAs/GaAs Bragg 反射镜粘合. 和 GaAs 基片匹配所带来的另外一个优点是可以把光电子器件和成熟的 GaAs 高速集成电路集成在一块片子上, 从而极大地提高了系统的集成度和稳定性, 降低了制造成本. 2) GaInNAs/GaAs 的导带带阶大于 GaInAsP/InP. 大带阶能增强对电子的约束作用, 从而提高以 GaInNAs/GaAs 为基的激光二极管的温度特性^[2].

发光波段在 1.3—1.55 μm 的长波长激光二极管是重要的光纤通讯用光源. 由于 N 原子在 GaInAs 材料中的强烈的非线性作用, N 用来减小 GaInAs 材料的带隙, 使之发光波段在 1.3—1.55 μm 范围之内.

另外 N 原子的另外一个重要作用是减小 GaInAs 材料的晶格常数, 从而使之与 GaAs 基片相匹配^[3]. GaInNAs 材料在 1.3 μm 的发光已经实现^[4]. 然而 N 也有副作用^[5]: 1) N 原子引入的成分的不均匀所带来的带尾会强烈影响其发光性能, 尤其是低温下的激子性能. 2) N 能减小光跃迁矩阵元, 从而恶化发光性能. 目前的研究主要集中于 N 对其电子性能的影响, 而对 N 原子减小光跃迁矩阵元进而影响发光性能的机理讨论不够, 本文正是在此基础上详细讨论了 N 原子对导带底电子态的约束作用和跃迁矩阵元的关系, 从理论上解释了 N 原子对发光性能的影响.

为了提高 GaInNAs 材料系列的晶体质量, Yang 等人采用了 Sb 元素作为表面活化剂辅助生长的方法, 取得了良好的效果^[6,7]. 但是对于 Sb 在该材料中的应变、分布以及 Ga—Sb 键和 In—Ga 键的分布还不十分了解. 本文正是在用价力场模型和蒙特卡罗方法确定了 Sb 在该材料中的应变、分布以及 Ga—Sb 键和 In—Ga 键的分布的情况下, 计算了 GaAs/GaInNAsSb 超晶格的能带结构和光跃迁矩阵元. 从而在理论上解释了 Sb 对该材料的电子性能和发光性能的影响.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 90201026, 60176006), 国家高技术研究发展计划 (863 计划) (批准号 2002AA302107) 和中国博士后科学基金资助的课题.

本文还计算了 GaAs/GaInNAsSb 超晶格的电子和空穴的有效质量, 为该材料在高速器件中的应用打好理论基础。

2. 计算原理和方法

2.1. 能带结构计算

本文通过解单粒子 Schrödinger 方程得到能带结构

$$\left(-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_{n\alpha} v_\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{n\alpha}) \right) |\psi_i\rangle = E_i |\psi_i\rangle, \quad (1)$$

其中波函数 ψ 用平面波展开, β 用来调整动能项从而计入被忽略的准粒子非局域自洽项, 从而能够同时很好地拟合有效质量和能级。在此计算中, β 都取 1.23。 $\mathbf{R}_{n\alpha}$ 代表了 α 类的第 n 个原子的位置。带有应变项的经验赝势由 Williamson 等人给出^[8]

$v_\alpha^{\text{local}}(\mathbf{q}, \epsilon) = v_\alpha(\mathbf{q}, \rho) [1 + \delta v_\alpha(\epsilon(\mathbf{R}_{n\alpha}))]$, (2)
其中零应变势 $v_\alpha(\mathbf{q}, \rho)$ 为

$$v_\alpha(\mathbf{q}) = a_{\alpha 0} \frac{(q^2 - a_{\alpha 1})}{a_{\alpha 2} e^{a_{\alpha 3} q^2} - 1}, \quad (3)$$

和

$$\delta v_\alpha = a_{\alpha 4} (\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}), \quad (4)$$

其中 ϵ_{ii} 是应变张量分量, 等于 $\Omega_R/\Omega_0 - 1$, Ω_R 是 R 原子周围四个原子围成的四面体的体积, Ω_0 是应变为零时的体积^[9]。 $a_{\alpha i}$ ($i = 0, 1, 2, 3, 4$) 是有待于拟合的参数。非局域的自旋-轨道相互作用项 $v_\alpha^{\text{nonlocal}}$ 可以用可分离的 Kleinmen-Bylander 形式来表示^[9, 10]:

$$\hat{v}_\alpha^{\text{nonloc}} = a_{\alpha 6} \sum_{i,j} |i\rangle B(i,j) |j\rangle, \quad (5)$$

其中 $|i\rangle = |p_x^\uparrow\rangle, |p_y^\uparrow\rangle, |p_z^\uparrow\rangle, |p_x^\downarrow\rangle, |p_y^\downarrow\rangle, |p_z^\downarrow\rangle$, $a_{\alpha 6}$ 是待拟合参数, $B(i,j)$ 自旋-轨道作用项的矩阵表示式: $B(i,j) = \langle i | \hat{L} \cdot \hat{S} | j \rangle$, \hat{L} 和 \hat{S} 是角动量作用符和自旋角动量作用符。 $|p_x\rangle, |p_y\rangle$ 和 $|p_z\rangle$ 可用以下公式近似^[9, 10]:

$$|p_x\rangle \cong x j_1(4.493r/r_{\text{cut}}), \quad (6)$$

$$|p_y\rangle \cong y j_1(4.493r/r_{\text{cut}}), \quad (7)$$

$$|p_z\rangle \cong z j_1(4.493r/r_{\text{cut}}), \quad (8)$$

其中 $j_1(x)$ 球谐 Bessel 函数

$$j_1(x) = \frac{\sin(x)}{x^2} - \frac{\cos(x)}{x}. \quad (9)$$

当 $r > r_{\text{cut}}$ 时取 $|p_x\rangle, |p_y\rangle$ 和 $|p_z\rangle$ 为零。在计算中对

于 In, Ga, N, As 和 Sb 原子, 取 r_{cut} 为 2.25 a.u., 并归一化 $|i\rangle$ 函数。

在合金中, 赝势取平均值。例如, As 原子赝势近似等于

$$v_{\text{As}}(\text{Ga}_{4-n}\text{In}_n\text{As}) = \frac{4-n}{4} v_{\text{As}}(\text{GaAs}) + \frac{n}{4} v_{\text{As}}(\text{InAs}). \quad (10)$$

本文用折叠谱法(folded spectrum method)结合 Williamson 经验赝势法计算超晶格在应变条件下的电子结构。折叠谱法可用于求解大系统的 Schrödinger 方程^[11-13]

$$(\hat{H} - \epsilon_{\text{ref}})^2 |\psi_i\rangle = (E_i - \epsilon_{\text{ref}})^2 |\psi_i\rangle. \quad (11)$$

通常我们可以任意选取一个在禁带中的参考能级 E_{ref} , 通过求解 (11) 式, 得到我们感兴趣的带边的能态的解, 而无需像传统方法那样解出所有本征值。该方法计算量随系统大小只呈线性增长, 大大减小了计算量。

用预处理的正交梯度法(preconditioned conjugate gradient method)求得下式最小值, 从而求得离参考能级 E_{ref} 最近的本征值的解^[12]:

$$F = \langle \psi_i | \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v - \epsilon_{\text{ref}} \right)^2 | \psi_i \rangle. \quad (12)$$

2.2. 超晶格中原子的位置、分布和应变

在 GaInNAsSb 合金中, 每个原子都和邻近的四个原子结合形成四个键。不同的结合产生不同的键能, 同时伴随不同的应变能。合金总的自由能取决于键能和应变能的总和。本文采用 Keating 的半经验价力场模型来计算应变能^[14-16]

$$E = \sum_i \frac{3}{8d_{0i}^2} \alpha_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j - d_{0i}^2)^2 + \sum_{i,j} \frac{3}{8d_{0i}d_{0j}} \beta_{i,j} \left(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j + \frac{1}{3} d_{0i}d_{0j} \right)^2 \quad (13)$$

其中 d_{0i} 是应变为零时的原子间距, \mathbf{r}_i 是连接第 i 个原子和其最邻近原子的向量, α 和 β 是键拉升和弯曲常数^[15, 17]。用蒙特卡罗法求得系统自由能最小时的原子的位置、分布以及键的分布和应变。

2.3. 光跃迁矩阵元的计算

用计算得到的波函数来计算光跃迁矩阵元^[18]

$$Q_{m,n,i}(\mathbf{k}) = \frac{1}{m_0} | \langle m, \mathbf{k} | p_i | n, \mathbf{k} \rangle |^2, \quad i = x, y, z, \quad (14)$$

其中 p_i 是动量算符在 x, y 和 z 方向的分量, m 和 n

代表了电子和空穴态. 矩阵元包含了来自两个电子自旋简并态的贡献.

3. 结果与讨论

3.1. 带有应变项的 Williamson 经验势

在拟合 GaAs, InAs, GaSb 和 InSb 的经验势参数时, 取文献 [19] 中的参数作为初始值, 作了进一步的优化. 由于 GaAs, InAs, GaSb, InSb, GaN 和 InN 的晶格

常数相差很大, 为了能够取相同数量的平面波, 对不同材料取了不同的截止能量. 对 GaAs, InAs, GaSb 和 InSb 取 5Ryd, 对 GaN 和 InN 取 6.5Ryd. 用统一的 59 个平面波来展开波函数. 在拟合中, 采用了带隙、电子和空穴的有效质量、自旋-轨道作用所带来的能带分裂、带阶和形变势等作为拟合对象. 这些参数取自于实验值或计算值^[19-24]. 表 1 中列出了拟合值和实验值或其他计算结果之间的对比. 其中 hh 代表重空穴, lh 代表轻空穴. 拟合得到的经验势参数列举于表 2 中.

表 1 拟合结果和实验值或计算值的对比^[18-21], Γ, X 和 L 是关键对称点. ΔE_{vbo} 是相对于 InAs 的带阶. Δ_0 是自旋-轨道作用所带来的能带分裂. m 是电子或空穴有效质量. a_g, a_v 和 b 是形变势

参数	GaAs		InAs		GaSb		InSb		GaN		InN	
	计算值	目标值	计算值	目标值	计算值	目标值	计算值	目标值	计算值	目标值	计算值	目标值
Γ_{8v}/eV	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Γ_{6c}/eV	1.519	1.519	0.414	0.410	0.811	0.811	0.234	0.235	3.169	3.17	2.180	2.19
X_{7v}/eV	-2.799	-2.80	-2.401	-2.4	-2.608	-2.86	-2.239	-2.4	-3.111	-2.96	-2.667	-2.28
X_{6c}/eV	1.938	1.98	1.758	2.321	1.166	1.24	1.032	1.79	5.947	4.6	4.011	5.04
L_{45v}/eV	-1.13	-1.20	-0.875	-0.9	-1.009	-1.10	-0.900	-0.9	-1.012	-0.917	-0.832	-0.78
L_{6c}/eV	2.089	1.85	1.419	1.558	0.947	0.897	0.868	0.983	6.345	6.45	4.760	5.25
$\Delta E_{\text{vbo}}/\text{eV}$	-0.064	-0.065	0.002	0	0.542	0.540	0.482	0.500	-2.157	-2.24	-1.834	-1.98
Δ_0/eV	0.339	0.340	0.390	0.390	0.751	0.752	0.810	0.810	0.104	0.011	0.013	0.011
m_e	0.061	0.067	0.022	0.024	0.039	0.042	0.014	0.014	0.086	0.11	0.610	0.10
mh(Γ 001)	0.332	0.400	0.360	0.341	0.293	0.267	0.311	0.230	0.644	0.8	0.644	0.84
mh(Γ 111)	0.790	0.9	0.959	0.917	0.768	0.780	0.762	0.476	1.623		1.612	
ml(Γ 001)	0.081	0.082	0.027	0.027	0.047	0.05	0.016	0.016	0.132	0.24	0.111	0.16
ml(Γ 111)	0.071	0.08	0.026	0.026	0.043	0.045	0.015	0.015	0.117		0.100	
ms(Γ 001)	0.157	0.154	0.096	0.085	0.152	0.136	0.126	0.100	0.223	0.26	0.188	0.24
a_g/eV	-8.590	-8.33	-6.600	-6.6	-8.010	-8.01	-7.700	-7.7	-7.393	-7.4	-3.349	-3.35
a_v/eV	-1.180	-1.21	-0.999	-1.0	-1.396	-1.32	-1.100	-1.10	-5.200	-5.2	-1.499	-1.5
b/eV	-2.152	-2.00	-1.620	-1.70	-1.779	-2.00	-1.999	-2.00	-1.984	-2.2	-1.519	-1.2

表 2 GaN, InN, GaAs, InAs, GaSb 和 InSb 的经验参数(单位: 原子单位)

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Ga (GaAs)	322123.812	1.601339	21456.689	0.223224	0.980919	0.000000
As (GaAs)	9.086896	3.152992	1.305590	0.261343	0.000000	0.042120
In (InAs)	81.846802	1.441845	5.019661	0.280645	0.754675	0.089359
As (InAs)	47.555786	2.888860	2.464914	0.511622	0.000000	0.043439
Ga (GaSb)	599244.062	2.062196	36059.390	0.334897	0.778141	0.034393
Sb (GaSb)	25.352055	2.491528	1.650152	0.427569	0.000000	0.113364
In (InSb)	79.069115	1.425438	3.579421	0.370355	0.718804	0.087246
Sb (InSb)	48.046806	2.460886	2.301426	0.541122	0.000000	0.142953
Ga (GaN)	12741.823	2.007756	745.042297	0.441811	0.527357	0.073384
N (GaN)	32.647694	5.609556	3.946594	0.285920	0.000000	0.000000
In (InN)	138170.171	1.977371	11624.569	0.344445	0.103667	0.056358
N (InN)	306986.750	4.553956	17752.412	0.450939	0.000000	0.000001

3.2. 能带结构

3.2.1. N 原子对 GaAs/GaInNAsSb 超晶格的能带结构的影响

(GaAs)₁₆(Ga_{0.67}In_{0.33}N_xSb_{0.031}As_{1-0.031-x})₁₆ 超晶格的导带底和价带顶能态随 N 含量的变化显示于图 1 中。为了能够清楚地显示能级变动的趋势,取 N 含量高达 6%。这在实际生长中实现是有困难的^[25]。可以看出,导带底随 N 增加而下降,价带顶则不明显。带隙随 N 增加而下降的趋势显示于图 2 中。该计算结果和实验相近^[26]。并和能带反交叉模型吻合^[27]。在能带反交叉模型中,GaInAs 带隙的减小主要来自于导带底能态和 N 原子能级相互作用,而和价带顶能态相互作用很小。这也导致了导带底能态在 N 原子周围的局域化,而价带顶能态的局域化则不明显。对比我们将在后面详细讨论。

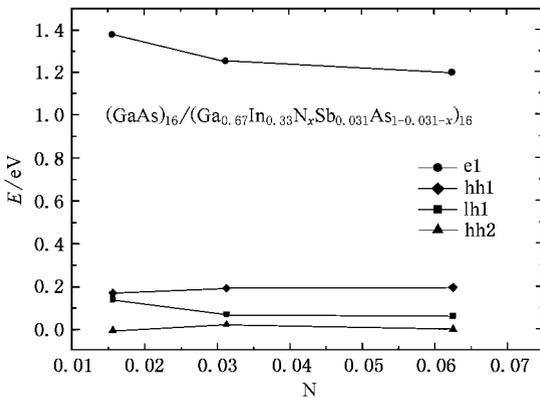


图 1 (GaAs)₁₆(Ga_{0.67}In_{0.33}N_xSb_{0.031}As_{1-0.031-x})₁₆ 超晶格的 e1, hh1, lh1, hh2 能级和 N 含量的关系。

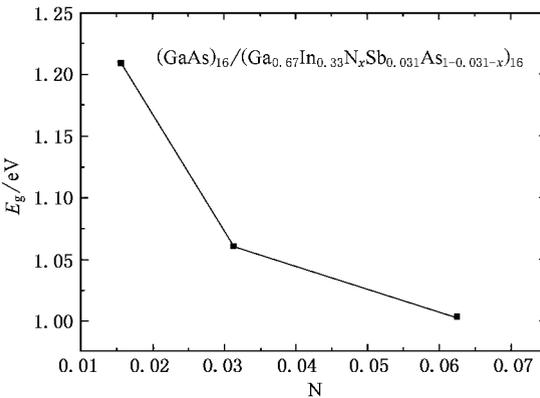


图 2 (GaAs)₁₆(Ga_{0.67}In_{0.33}N_xSb_{0.031}As_{1-0.031-x})₁₆ 超晶格的带隙和 N 含量的关系

3.2.2. Sb 原子对 GaAs/GaInNAsSb 超晶格的能带结构的影响

Sb 对 (GaAs)₁₆(Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_xAs_{1-0.031-x})₁₆ 超晶格能级的影响示于图 3。可以看到其导带底随 Sb 增加而降低,同时价带顶则上升。因此带隙随 Sb 增加而迅速变窄。从图 4 可以看到,当 Sb 含量高达 6.25% 时,带隙减小至 0.767 eV。

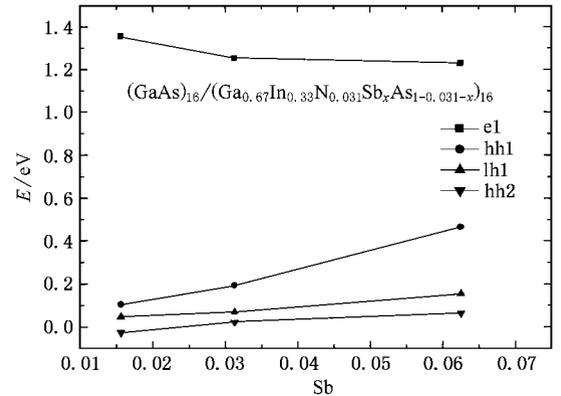


图 3 (GaAs)₁₆(Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_xAs_{1-0.031-x})₁₆ 超晶格的 e1, hh1, lh1, hh2 能级和 Sb 含量的关系。

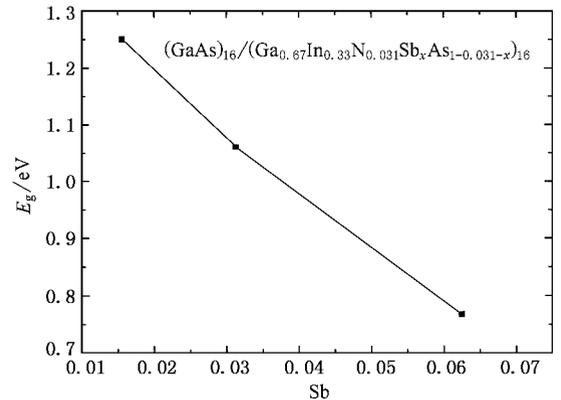


图 4 (GaAs)₁₆(Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_xAs_{1-0.031-x})₁₆ 超晶格的带隙和 Sb 含量的关系

我们知道,光线通讯用波段为 1.3—1.55 μm。如果用 N 来降低带隙使其对应于 1.55 μm,一是受 N 在该材料的可溶性约束,二是 N 含量增加带来的发光性能的恶化,效果不很理想。而从以上计算结果来看,用 Sb 来降低带隙可能是一种实用的选择。因为 Sb 不受该材料可溶性约束,含量可以很大^[28]。另外 Sb 对电子和空穴的局域化不十分明显,因此不会大幅度恶化发光质量。Sb 和 N 的局域化作用将在后面详细讨论。

3.2.3. 单分子层数对 GaAs/GaInNAsSb 超晶格的能带结构的影响

$(\text{GaAs})_n/(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n$ 超晶格能级随单分子层数变化示于图 5. 可以看到导带底随单分子层数增加而降低,同时价带顶则上升. 带隙随单分子层数增加而减小的趋势示于图 6, 当单分子层数大于 10 时, 带隙显著减小. 可以用超晶格能带之间的耦合和量子阱的量子限制效应来解释. 当单分子层数很小时, 耦合作用起主要作用. 当单分子层数增大时, 耦合作用减弱, 超晶格性能向量子阱过渡, 这时量子限制效应起主要作用. 随着单分子层数进一步增大, 量子限制作用也进一步减弱, 故带隙减小并趋近于 $(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n$ 合金体材料的带隙.

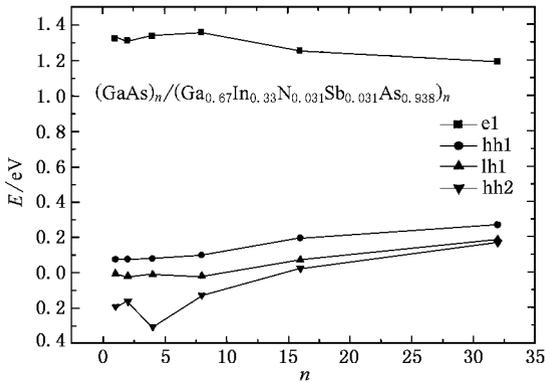


图 5 $(\text{GaAs})_n/(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n$ 超晶格的 e1, hh1, lh1, hh2 能级和单分子层数的关系

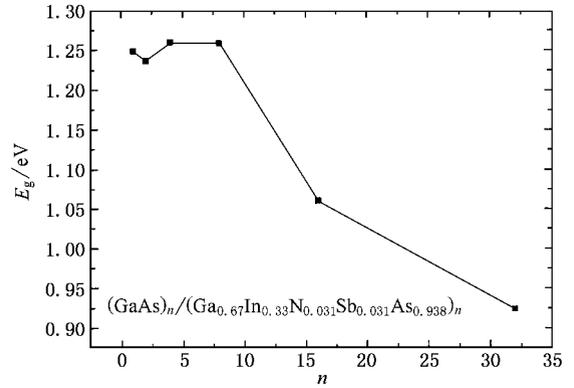


图 6 $(\text{GaAs})_{16}/(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_{16}$ 超晶格的带隙和单分子层数的关系

3.3. 电子和空穴的局域化和光跃迁矩阵元

我们在表 3 中列举了计算得到的 GaAs , $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}$, $\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$ 和 $(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n/(\text{GaAs})_n$ 在 $k=(0,0,0)$ 处的光跃迁矩阵元. 从表中不难发现, 光跃迁矩阵元大小有以下规律: $\text{GaAs} > \text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As} > (\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n/(\text{GaAs})_n > \text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$. 这可以用 N 原子对导带底电子态的强约束作用来解释. 我们知道光跃迁矩阵元正比于 $| \langle m, \mathbf{k} | p_i | n, \mathbf{k} \rangle |^2$, 导带底电子态的局域化会减小 $| \langle m, \mathbf{k} | p_i | n, \mathbf{k} \rangle |^2$, 从而减小光跃迁矩阵元. 图 7(a) 显示了 $(\text{GaAs})_n/(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n$ 超晶格导带底电子态

表 3 $(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n/(\text{GaAs})_n$, $\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$, GaAs 和 $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}$ 在 $k=(0,0,0)$ 的光跃迁矩阵元 (单位 eV)

材 料	能态	Q_x	Q_y	Q_z
GaAs	hh, lh	10.864081	10.864081	10.864081
	so	5.450853	5.450853	5.450853
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}$	hh	4.744015	4.602653	3.800467
	lh	4.048657	4.423331	5.236584
$\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$	so	4.463784	4.770665	4.569753
	hh	5.740270	5.862593	0.016797
$(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n/(\text{GaAs})_n$	lh	3.946116	3.698951	4.297616
	so	1.898724	1.917397	8.258890
$(\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938})_n/(\text{GaAs})_n$	hh1	7.000096	6.842970	0.075260
	lh1	3.488848	3.636075	7.049473
	hh2	3.016333	3.014676	7.265281

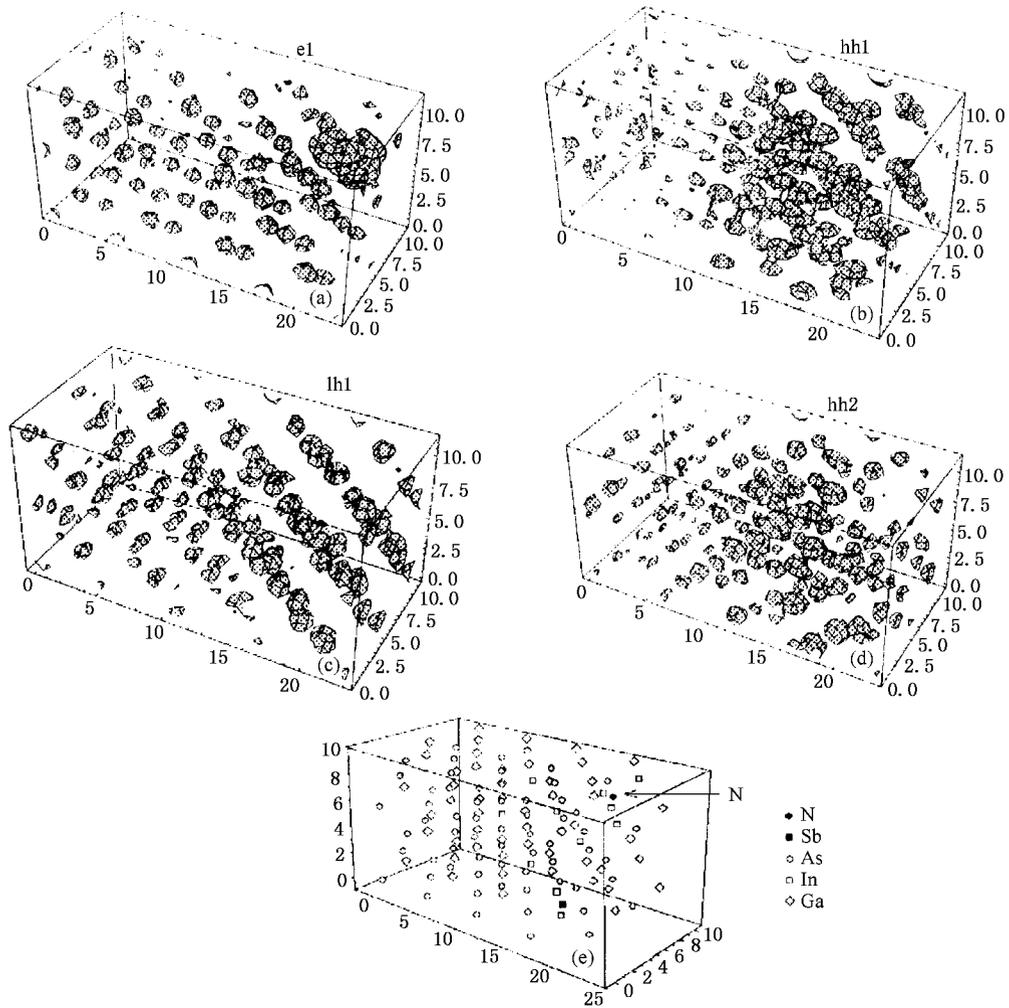


图 7 (GaAs)₄(Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938})₄超晶格的(a)e1(b)hh1(c)lh1和(d)hh2态的态密度的等值面分布图(相当于最大值时的10%)。(e)(GaAs)₄(Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938})₄超晶格原子分布图。GaAs在超晶格左面,Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938}在超晶格右面

的分布图。图 7(e)是超晶格的原子分布图。对比图 7(a)和图 7(e),可以清楚地看到导带底电子态局域化于 N 原子周围。从图 7(b)(c)(d)也可以看出空穴态没有局域化于 N 原子周围。但超晶格的价带带阶对价带顶空穴态的约束作用非常明显。另外我们也发现, Sb 对电子和空穴的约束作用不是很明显。为了清楚起见,我们也计算了 GaInAs 材料的导带和价带能态的分布图(图 8),和 (GaAs)₄(Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938})₄超晶格和 Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938}体材料相比,由于没有 N 原子,所以也没有 N 原子造成的导带底电子态的局域化分布,从而也可以解释它们之间的光跃迁矩阵元关系。

3.4. GaAs/GaInNAsSb 超晶格的电子和空穴的有效质量

表 4 中列出了 (Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938})₄(GaAs)₄超晶格, GaAs, Ga_{0.75}In_{0.25}As 和 Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938}的电子和重空穴的有效质量。(Ga_{0.67}In_{0.33}N_{0.031}Sb_{0.031}As_{0.938})₄(GaAs)₄超晶格的平行于超晶格平面的电子有效质量和 GaAs 相当,而垂直于超晶格平面的电子有效质量却非常小。另外我们也发现和 GaAs 相比,超晶格重空穴有效质量也相对减小,尤其是在垂直于超晶格平面的方向上。这对设计高速的光电子器件很有意义。有效质量减小的原因可能来自于抛物面状的价带顶已经被复杂的超晶格态之间的互相耦合破坏了。

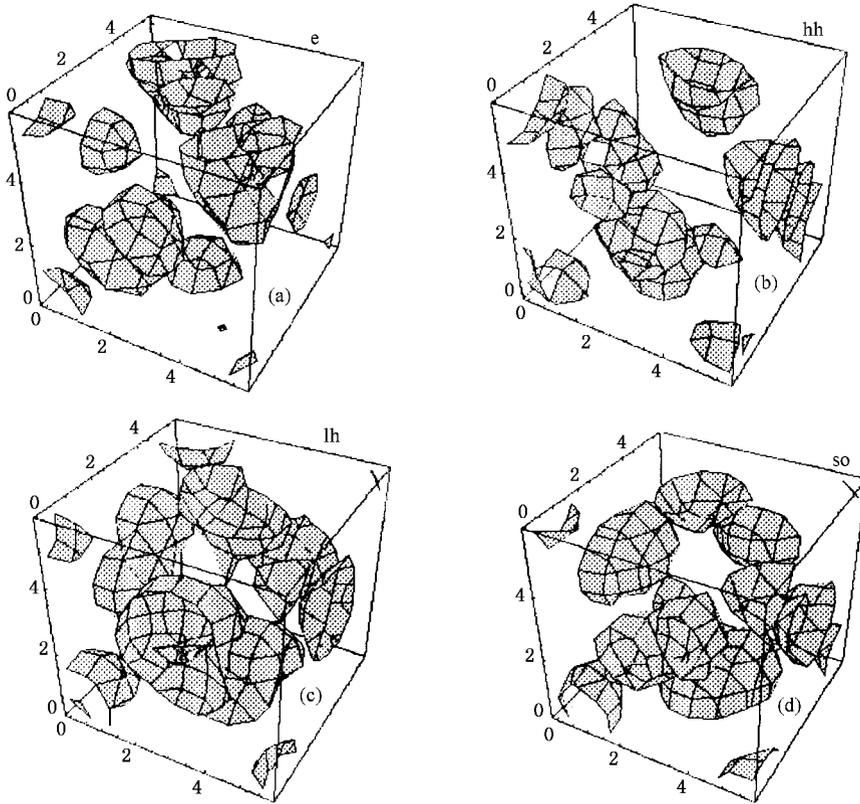


图 8 $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}$ 体材料的 (a) e (b) hh (c) lh 和 (d) so 态的态密度的等值面分布图 (相当于最大值时的 10%)

表 4 ($\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$)₄(GaAs)₄, $\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$, GaAs 和 $\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}$ 在 $k = (0, 0, 0)$ 的电子和重空穴的有效质量

材 料		[100] 或 //	[001] 或 ⊥
GaAs	m_e	0.067	0.067
	m_{hh}	0.4	0.4
$\text{Ga}_{0.75}\text{In}_{0.25}\text{As}$	m_e	0.061129	0.061129
	m_{hh}	0.315822	0.315816
$\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$	m_e	0.058528	0.054414
	m_{hh}	0.100828	0.093742
($\text{Ga}_{0.67}\text{In}_{0.33}\text{N}_{0.031}\text{Sb}_{0.031}\text{As}_{0.938}$) ₄ (GaAs) ₄	m_e	0.063961	0.015419
	m_{hh}	0.108652	0.026197

4. 结 论

本文用折叠谱法结合 Williamson 经验势法计算了 GaAs/GaInNAsSb 超晶格应变条件下的电子结构. 讨论了 N 和 Sb 原子对 GaAs/GaInNAsSb 超晶格能带结构的影响. 发现 N 和 Sb 原子都能显著减小带隙. 其中计算中得到的 N 原子的作用可能被带交叉模型证实. 并预测 Sb 原子在实际应用中可发

挥重要作用. 通过计算, 也得到了超晶格单分子层数对超晶格能带结构的影响. 本文还着重讨论了光跃迁矩阵元和电子和空穴的局域化之间的密切关系. 通过计算导带底和价带顶能态的分布图, 并和实际空间中原子的分布图对比, 发现了导带底电子态在 N 原子周围的聚集, 从而解释了 N 原子对减小光跃迁矩阵元的作用. 同时我们也发现 Sb 原子对电子和空穴态的约束作用不明显. 为了探讨该材料是否适合于高速器件, 我们还计算了超晶格的电子

和空穴的有效质量。我们发现,当超晶格单分子层不大时,电子有效质量在平行于超晶格平面方向和 GaAs 相当,而在垂直于超晶格平面方向上却非常小。另外我们也发现和 GaAs 相比,超晶格中空穴有效质量也相对减小,尤其是在垂直于超晶格平面的

方向上。这对设计高速的光电子器件很有意义。

本文作者十分感谢 Wang Linwang ,Andrew Williamson 和夏建白等教授在理论上的指导。

- [1] Larson M C , Kondow M , Kitatani T , Tamura K , Yazawa Y and Okai M 1997 *IEEE Photonics Technol. Lett.* **9** 1549
- [2] Kondow M , Nakatsuka S , Kitatani T , Yazawa Y and Okai M 1996 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **35** 5711
- [3] Shan W , Walukiewicz W , Ager III J W , Haller E E , Geisz J F , Friedman D J , Olson J M and Kurtz S R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221
- [4] Xin H P and Tu C W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2442
- [5] Pavelescu E M , Peng C S , Jouhti T , Kontinen J , Li W , Pessa M , Dumitrescu M and Spanulescu S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3054
- [6] Yang X , Heroux J B , Jurkovic M J and Wang W I 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 795
- [7] Yang X , Jurkovic M J , Heroux J B and Wang W I 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 178
- [8] Williamson A J , Kim J , Wang L W , Wei S H and Zunger A , cond-mat/9805051 (unpublished)
- [9] Wang L W , Kim J and Zunger A 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5678
- [10] Kleinman L and Bylander K M 1982 *Phys. Rev. Lett.* **48** 1425
- [11] Wang L and Zunger A 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 2394
- [12] Payne M C , Teter M P , Allan D C , Arias T A and Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [13] Mader K A and Zunger A 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17393
- [14] Keating P N 1966 *Phys. Rev.* **50** 637
- [15] Martins J L and Zunger A 1984 *Phys. Rev. B* **30** 6217
- [16] Martin R M 1970 *Phys. Rev.* **1** 4005
- [17] Krispin P , Spruytte S G , Harris J S and Ploog K H 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 6249
- [18] Xia J B 1989 *Phys. Rev. B* **39** 3310
- [19] Magri R and Zunger A 2002 *Phys. Rev.* **65** 165302
- [20] Vurgaftman I , Meyer J R and Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815
- [21] Wei S H and Zunger A 1999 *Phys. Rev. B* **60** 5404
- [22] Wei S H and Zunger A 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2011
- [23] Kim K , Lambrecht W R L and Segall B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 16310
- [24] Cohen M and Heine V 1970 *Solid State Physics* , edited by H Ehrenreich , F Seitz , and D Turnbull (Academic Press , New York , 1970) Vol. **24** 64
- [25] Shlenker D , Miyamoto T , Chen Z , Kawaguchi M , Kondo T , Gouardes E , Gemmer J , Gemmer C , Koyama F and Iga K 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 5751
- [26] Xin H P and Tu C W 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2442
- [27] Shan W , Walukiewica W and Ager III J W 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1221
- [28] Harmand J C , Ungaro G , Ramos J , Rao E V K , Saint-Girons G , Teissier R , Le Rous G , Largear L and Patriarche G 2001 *J. Crystal Growth* **227/228** 553

Effects of Sb , N , and period on the electronic properties of GaAs/GaInNAsSb superlattices *

Ni Hai-Qiao Xu Xiao-Hua Zhang Wei Xu Ying-Qiang Niu Zhi-Chuan Wu Rong-Han

(*Institute of Semiconductor , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 , China*)

(Received 20 May 2003 ; revised manuscript received 13 October 2003)

Abstract

We have calculated the bond distributions and atom positions of GaAs/GaInNAsSb superlattices using Keating 's semi-empirical valence force field (VFF) model and Monte Carlo simulation. The electronic structures of the superlattices are calculated using folded spectrum method (FSM) combined with an empirical pseudopotential (EP) proposed by Williamson *et al.* . The effects of N and Sb on superlattice energy levels are discussed. We find that the deterioration of the optical properties induced by N can be explained by the localization of the conduction-band states around the N atom. The electron and hole effective masses of the superlattices are calculated and compared with the effective masses of the bulk GaAs and GaInAs.

Keywords : superlattice , electronic structure , pseudopotential.

PACC : 7320D , 7300 , 7280E

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand Nos. 90201026 , 60176006) , the National High Technology Research and Development Program (Grand No. 2002AA302107) , and Post-doctoral Science Foundation of China.