

# 第一原理研究界面弛豫对 InAs/GaSb 超晶格界面结构、能带结构和光学性质的影响\*

孙伟峰<sup>1)†</sup> 郑晓霞<sup>2)</sup>

1) (哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 工程电介质及其应用教育部重点实验室,  
黑龙江省电介质工程重点实验室, 哈尔滨 150080)

2) (黑龙江工程学院计算机科学与技术系, 哈尔滨 150050)

(2011年9月4日收到; 2011年10月14日收到修改稿)

通过广义梯度近似的第一原理全电子相对论计算, 研究了不同界面类型 InAs/GaSb 超晶格的界面结构、电子和光吸收特性. 由于四原子界面的复杂性和低对称性, 通过对 InAs/GaSb 超晶格进行电子总能量和应力最小化来确定弛豫界面的结构参数. 计算了 InSb, GaAs 型界面和非特殊界面 (二者交替) 超晶格的能带结构和光吸收谱, 考察了超晶格界面层原子发生弛豫的影响. 为了证实能带结构的计算结果, 用局域密度近似和 Hartree-Fock 泛函的平面波方法进行了计算. 对不同界面类型 InAs/GaSb 超晶格的能带结构计算结果进行了比较, 发现界面 Sb 原子的化学键和离子性对 InAs/GaSb 超晶格的界面结构、能带结构和光学特性起着至关重要的作用.

**关键词:** 第一原理, InAs/GaSb 超晶格, 广义梯度近似, 能带结构

**PACS:** 73.21.-b, 73.21.Cd, 73.90.+f, 78.67.Pt

## 1 引言

随着多种三原子组成的共离子半导体超晶格, 如 GaAs/GaAlAs<sup>[1,2]</sup>, GaP/AlP<sup>[3,4]</sup>, InP/GaP<sup>[5]</sup> 和 InAs/GaAs<sup>[6]</sup> 等, 在光电子领域得到应用, 由四种或更多种原子组成的半导体超晶格新材料成为研究的热点. 当今先进的制造和测试技术已经能够对一些四元半导体超晶格 (如 InAs/GaSb 超晶格) 进行系统的实验研究<sup>[7,8]</sup>. 因此, 十分有必要用第一原理计算来解决经验计算带来的争议问题, 从而更好地理解四元半导体超晶格的结构和电子特性. 尽管第一原理研究在解决三元半导体超晶格的诸多问题上已经取得了显著进步<sup>[9]</sup>, 但是由于四元半导体超晶格的对称性更低, 计算中的变量数目更大, 需要的计算时间更多, 因此其在确定四元半导体超晶格的结构和电子特性上仍然存在理论挑战.

作为红外光电子应用的前景新材料, 二类 InAs/GaSb 超晶格系统的组成层 InAs 层和 GaSb 层之间存在的两类界面 InSb 或 GaAs 对该系统的应变和能带结构尤为重要, 例如, 在有些 InAs/GaSb 超晶格结构当中, 特意插入 InSb 界面来补偿应力和提高光电子特性<sup>[10]</sup>. 因此, 本文对不同界面类型 (InSb 或 GaAs 型界面, 或二者交替) 的超短周期自立 (free-standing)[001] InAs(4 ML)/GaSb (4 ML) 超晶格 (ML 表示分子或双原子单层) 进行了第一原理全电子相对论计算, 考察了界面弛豫对界面结构、电子和光吸收特性的影响. 为了获得这一复杂系统的可靠平衡晶格常数和原子位置, 对系统的应变和总能量进行了计算, 对不同界面类型超晶格能带结构和光吸收谱的计算结果进行了比较. 计算利用第一原理在理论上得出了 InAs/GaSb 超晶格的界面结构、能带结构和光吸收特性. 计算结果证明界面阴离子原子的化学键和离子性对确定

\* 国家自然科学基金 (批准号: 50502014, 50972032) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2009AA03Z407) 资助的课题.

† E-mail: kingstel@163.com

这一复杂系统的性质至关重要. 因为超晶格的各组成层越薄 (周期越短), 界面对超晶格的影响就越明显, 在实验中界面生长的控制精度就要越高, 所以目前超短周期超晶格在实验上仍然很难实现. 对于 InAs/GaSb 超晶格, 短周期不但可以获得更高的微带能态密度和吸收系数, 还能获得新的红外响应波段, 因此超短周期 InAs/GaSb 超晶格仍然是研究人员追求的目标. 直到现在还没有超短周期 [001] InAs(4 ML)/GaSb (4 ML) 超晶格的理论和实验报道, 因此还无法对计算结果和其他研究结果进行比较.

## 2 理论计算方法

用第一原理密度泛函理论 (DFT) 全电子相对论原子轨道方法计算 InAs/GaSb 超晶格的原子和能带结构以及光吸收谱, 使用 Materials Studio 4.3 软件的 DMol3 模块进行计算<sup>[11,12]</sup>. 采用广义梯度近似 (GGA) 和 BLYP 形式的交换相关泛函<sup>[13]</sup>. 电子本征态波函数由双数值极化 (DNP) 基组展开, 且总轨道截止 (global orbital cutoff) 设为 5.0 Å 使得引入的有限基组误差足够小. 通过在界面原子弛豫过程中追踪总能量曲线可以确定所采用的轨道截止能够获得足够高的精度. 用全电子相对论 (all electron relativistic) 核处理 (core treatment) 描述电子-离子实相互作用. 自洽场 (SCF) 迭代的收敛容忍度设为每原子  $1.0 \times 10^{-6}$  eV (记为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom). 自洽计算中, 超晶格布里渊区积分的  $k$  点取样在 Monkhorst-Pack  $6 \times 6 \times 2 = 72$  格点上进行, 以获得低于  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha/atom (1 Ha = 27.2 eV) 的总能量收敛性. 由于超晶格布里渊区在生长轴方向上的尺度要比层平面方向上的尺度小得多, 在超晶格生长轴 ( $z$ ) 方向上采用 2 个  $k$  点取样. 在闪锌矿结构化合物半导体体材料的计算中, 通常在整个布里渊区中采用 256 个  $k$  点取样<sup>[14]</sup>, 而这里超晶格布里渊区的大小只有相应闪锌矿体材料布里渊区的 1/6, 因此可以相信计算中采用的 72 个  $k$  点取样数量足够大. 对于界面弛豫的 [001] InAs/GaSb 超晶格, 界面附近弛豫原子层的单胞尺度和原子位置用共轭梯度法<sup>[15]</sup> 迭代方案进行的能量泛函最小化来进行优化, 使得作用于原子上的力和原子位移分别小于  $0.002$  Ha/Å 和  $0.005$  Å, 从而获得弛豫的界面

结构. 由于相应体材料的自旋-轨道分裂比较明显, 因此在计算中考虑了自旋-轨道相互作用<sup>[16]</sup>.

非界面弛豫的 [001] InAs/GaSb 超晶格结构用线性弹性连续体理论求超晶格平衡晶格常数的方法获得. 由于 InAs 和 GaSb 体材料的晶格常数很相近, 应变层组成超晶格时的横向 (垂直于生长轴) 应变很小, 由泊松比产生的纵向 (平行于生长轴) 应变可以忽略不计, 因此在建构非界面弛豫 [001] InAs/GaSb 超晶格时, 各组成层 InAs 和 GaSb 包括界面层 InSb 和 GaAs 的纵向尺度保持与相应体材料相同. 界面弛豫的 [001] InAs/GaSb 超晶格结构是在非界面弛豫结构的基础上, 对界面处四个单原子层 Ga-Sb-In-As 或 In-As-Ga-Sb (一个闪锌矿晶格周期) 的晶格常数和原子位置进行优化, 使得界面原子发生弛豫, 而组成层内部原子的位置保持不变. 值得注意的是, 这里界面弛豫后的界面原子并不是无序的, 在弛豫过程中每个超晶格超胞中相对应 (平移对称性) 的界面原子发生相同的位移, 从而处于比较有利的位置使系统能量更低. 在现有的技术条件下, DFT 方法还无法对无数个原子组成的无序系统进行描述和计算.

## 3 结果与讨论

### 3.1 计算方法的考查

为了实现四元半导体 InAs/GaSb 超晶格的精确计算, 本文用相似的 DFT 全电子相对论的 GGA 方法对与 InAs/GaSb 超晶格界面相关的四种化合物半导体 InAs, GaSb, GaAs 和 InSb 体材料进行了必要的计算, 并将计算结果与文献 [17—20] 的实验值进行比较, 以考查计算方法的精确性. 计算能带结构之前, 用基于共轭梯度法的迭代方案进行能量泛函最小化来优化体材料初始模型的晶格常数和原子位置, 从而获得平衡的晶体结构. 晶体结构的初始建模所采用的起始晶格常数为文献 [17] 中的实验值. 自洽计算中, 体材料布里渊区积分由  $k$  点取样在 Monkhorst-Pack  $6 \times 6 \times 6$  格点上进行, 其他参数设定与超晶格计算相同. 体模量的计算中, 利用 DFT 的 GGA (RPBE 形式) 和超软 (UltraSoft) 赝势<sup>[21]</sup> 平面波方法, 由 Material Studio 4.3 软件的 CASTEP 模块计算弹性常数  $C_{11}$  和  $C_{12}$ , 通过立方点阵的公式  $B_u = (C_{11} + 2C_{12})/3$  求得体模

量  $B_u$ . 平衡结构的晶格常数、弹性模量、电子能带带隙和结合能的计算结果以及文献报道的实验值列于表 1 中, 源自参考文献的晶格常数实验值是在  $T = 300$  K 测得的数据.

由表 1 可知, 本文计算得出的平衡晶格常数与实验值的差距在 2.4% 之内, 计算的体模量  $B_u$  也与实验值非常接近, 说明 GGA 方法能够有效地估算结构和力学特性. 但是计算的  $\Gamma$  点电子能带带隙  $E_g$  明显的小于实验测量值, 带隙稍大的 GaAs 和 GaSb 体材料计算值比实验值分别小了 1.258

和 0.603 eV, 而对于带隙很小的 InAs 和 InSb, 计算得到  $E_g = 0$ . 采用 GGA 方法计算得到的电子能带带隙一般会比实验值要小, 并且计算结果的精确程度还依赖于 GGA 计算中采用的交换相关泛函形式以及所计算的材料体系. 由表 1 可知, GGA 计算的结合能较高, GaAs, InAs, GaSb 和 InSb 的计算值比实验值分别高出 19%, 16%, 20% 和 17%. 另外, 与文献 [22, 23] 中的 InAs 和 GaSb 体材料特性的理论计算结果相比, 本文计算的体模量和“scissor” 0.5 eV 校正的带隙宽度计算值与实验值更加接近.

表 1 与 InAs/GaSb 超晶格界面相关的四种半导体化合物体材料的闪锌矿晶格常数  $a$ , 体模量  $B_u$ ,  $\Gamma$  点电子能带带隙  $E_g$ , 系统结合能  $E_b$  的理论计算值和文献报道的实验值 (括号内), 体模量理论值由第一原理计算的弹性常数求得, 最后两行是文献报道的理论值

闪锌矿材料	$a/\text{\AA}$	$B_u/\text{GPa}$	$E_g/\text{eV}$	$E_b/\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$
GaAs	5.7495 (5.6533 <sup>[17]</sup> )	79.6 (75.5 <sup>[18]</sup> )	0.261 (1.519 <sup>[17]</sup> )	3.98 (3.35 <sup>[20]</sup> )
InAs	6.1927 (6.0583 <sup>[17]</sup> )	62.0 (61 <sup>[19]</sup> )	0.00 (0.417 <sup>[17]</sup> )	3.68 (3.17 <sup>[20]</sup> )
GaSb	6.2040 (6.0959 <sup>[17]</sup> )	59.5 (59 <sup>[19]</sup> )	0.209 (0.812 <sup>[17]</sup> )	3.45 (2.88 <sup>[20]</sup> )
InSb	6.6336 (6.4794 <sup>[17]</sup> )	48.9 (45.6 <sup>[18]</sup> )	0.00 (0.235 <sup>[17]</sup> )	3.18 (2.72 <sup>[20]</sup> )
InAs	—	58.2 <sup>[22]</sup>	0.61 <sup>[23]</sup>	—
GaSb	—	55.5 <sup>[22]</sup>	0.73 <sup>[23]</sup>	—

### 3.2 界面结构

[001] InAs/GaSb 超晶格中存在两种交替出现的界面结构, 即 InSb 和 GaAs 型界面, 如图 1 所示. 在某些特殊超晶格结构的界面处特意插入 InSb 或 GaAs, 使得超晶格中只存在 InSb 或 GaAs 型界面, 而在红外光电子应用中, 一般插入 InSb 层来补偿两种组成层之间的应变并获得更好的光电子特性. 这些特殊的界面结构与晶格匹配伪二元系统中化合物半导体薄膜之间的黄铜矿结构相似<sup>[24]</sup>, 在能量上具有优势. 如图 1 所示, 每个原子都位于理想的闪锌矿基本结构的晶格位点上, 没有发生任何弛豫, 而实际上, 这样的完美结构只能作为寻找平衡结构的起始结构. 本文对不同界面类型的超短周期自立 [001] InAs(4 ML)/GaSb(4 ML)(InSb 和 GaAs 型界面交替出现), InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML) (InSb 型界面), GaSb(3 ML)/GaAs(1 ML)/InAs(4 ML) (GaAs 型界面) 超晶格的应变和弛豫界面结构进行了计算. 在非界面弛豫的 InAs/GaSb 超晶格晶体结构的计算中, 用弹性应变方法, 由 InAs 和 GaSb 体材料的弹性常数和相应超晶格参数来计算超晶

格的横向 (层平面方向) 晶格常数<sup>[25]</sup>, 并保持各组成层 (InAs 和 GaSb 层) 和界面层 (InSb 或 GaAs 层) 的纵向 (生长轴方向) 尺度与相应体材料尺度相一致. 在此基础之上, 用第一原理方法的能量泛函最小化对界面处四个单原子层 Ga-Sb-In-As 或 In-As-Ga-Sb (一个闪锌矿晶格周期) 的晶格常数和原子位置进行优化, 使得界面原子发生弛豫, 并保持组成层内部原子的晶格常数和相对位置不变, 从而获得界面弛豫的 InAs/GaSb 超晶格结构. 由于四元超晶格的对称性比三元超晶格更低<sup>[26]</sup>, 因此需要更大的计算量来确定界面原子发生弛豫的平衡结构参数.

在 [001] InAs/GaSb 超晶格中, 由于应变, 闪锌矿的立方结构变成了类似闪锌矿的四方结构, 设这一四方晶胞的晶格常数为  $a_x$ ,  $a_y$  和  $a_z$  (下标  $z$  表示超晶格生长轴方向,  $x$  和  $y$  表示层平面方向上). [001] InAs/GaSb 超晶格的点群为  $C_{2v}$  (如图 1 所示), 说明超晶格生长轴方向与层平面方向的晶格常数会有所不同.

图 2 给出了所计算的三种超晶格的单胞 (超胞) 原子排列示意图, 所显示的四方结构超胞为超晶格的最小单胞, 对应的超胞晶格常数分别为  $a_x$ ,  $a_y$  (层

平面内) 和  $A_z$  (生长轴方向, 约为  $4a_z$ ). 值得注意的是, 在非特殊界面 InAs/GaSb 超晶格中加入 1 ML 特殊界面层 (InSb 或 GaAs), 为了便于比较, 使某一组成层 (这里为 GaSb) 减小 1 ML, 超晶格对称性由  $C_{2v}$  ( $Pmm2$ ) 转变为  $D_{2d}$  ( $P4m2$ ) 点群.

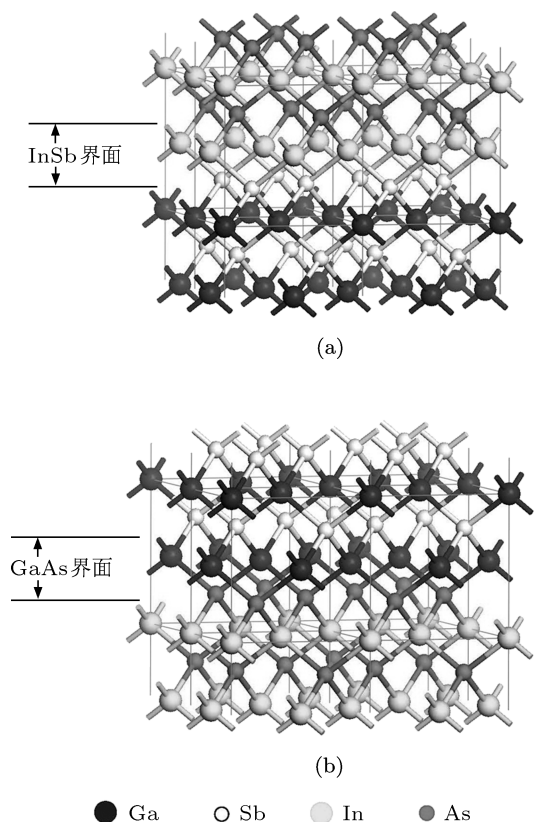


图 1 [001] InAs/GaSb 超晶格的两种界面结构 (a) InSb 型界面; (b) GaAs 型界面

为了精确计算弛豫四原子界面的平衡晶格常数和原子位置, 必须同时对总能量和应力进行计算, 使界面能 (以优化前为能量零点的总能量) 和应力最小化. 本文得到最后的弛豫界面平衡结构时, 系统总能量随原子位移的变化, 即作用于原子上的力小于  $0.002 \text{ Ha/\AA}$ , 并且系统应力小于  $0.05 \text{ GPa}$ . 当原子受力和系统应力继续减小时, 总能量和界面结构参数基本不再发生变化. 非界面弛豫和界面弛豫自立 [001] InAs(4 ML)/GaSb(4 ML), InAs(4 ML)/InSb (1 ML)/GaSb (3 ML) 和 GaSb (3 ML)/GaAs(1 ML)/InAs (4 ML) 超晶格的超胞尺寸、界面结构参数、总能量和电子能带带隙计算结果列于表 2. 值得注意的是, 由于所研究的超晶格体系为超短周期自立型超晶格, 组成层内非界面原子 (只有 2—3 ML) 与界面原子联系紧密, 超晶格会随着界面原子的变化产生整体变化, 因此在界面原

子发生弛豫以后, 这些超晶格并不像应变于衬底或较大周期的超晶格那样在界面处产生晶格失配位错, 而是随着界面原子的弛豫而产生晶格常数的变化. 如表 2 所示, 界面弛豫超晶格的超胞晶格常数与界面晶格常数在层平面 ( $a_x, a_y$ ) 内相等, 界面原子与组成层内部原子没有晶格失配.

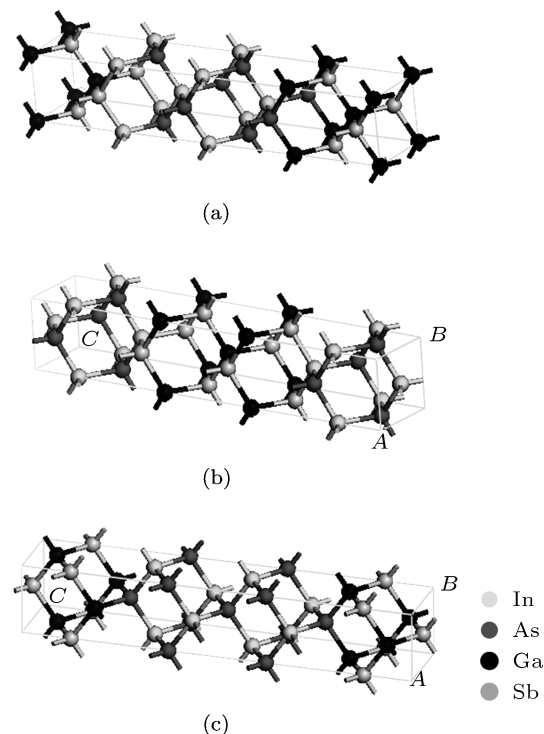


图 2 所计算的自立 [001] InAs/GaSb 超晶格的超胞原子排列示意图 (a) InAs(4 ML)/GaSb (4 ML) 超晶格; (b) InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML) 超晶格; (c) GaSb(3 ML)/GaAs(1 ML)/InAs(4 ML) 超晶格

表 2 的计算结果表明, 在界面原子发生弛豫后, 三种超晶格的超胞和界面晶格常数均有所增加, 这是因为界面原子弛豫以后超晶格体系内的应变发生改变使得超晶格的晶格常数也随之变化. 相比较而言, 三种超晶格的超胞晶格常数发生变化的大小相近, 而对于界面晶格常数  $a_z$  (层平面内  $a_x$  或  $a_y$  与超胞相同) 特殊界面超晶格比非特殊界面超晶格变化更大, 并且 GaAs 界面比 InSb 界面层变化更为明显. InSb 界面处的 Ga-Sb 单原子层间距较界面弛豫之前明显减小, 而 In-Sb 间距则略有增加. In-Sb 单原子层间距最长 (比界面单原子层间距平均值大 15%), 虽然弛豫以后变化很小, 但是由于 InSb 界面上 Sb 原子弛豫而导致的 Ga-Sb 单原子层间距变化却最为明显, 是导致界面弛豫的主要因素. 这一结果说明 Sb 原子在构建平衡界面结构时起到了根本性的作用, 可以预见, Sb 化学键和离子性, 尤其

是 InSb 界面的形成必将会对 InAs/GaSb 超晶格的物理特性产生至关重要的影响. 此外, GaAs 界面处的 In-As 单原子层间距较界面弛豫之前明显减小, 而 Ga-As 间距只是略有减小; 尽管 Ga-As 单原子层间距最小 (比界面单原子层间距平均值小 13%), 并且 GaAs 界面上 As 原子弛豫导致 In-As 单原子层间距明显变化, 但是界面弛豫并没有改变界面 Sb 原子的相对位置 (分数坐标), 即并没有改变 Sb 原

子与其他界面原子的相对局域成键状态, 只是改变了整个超晶格应变状态. 由于计算结果已经表明了界面 Sb 原子的重要作用, 因此可以预测, GaAs 界面的形成虽然对超晶格结构和特性有一定影响, 但是这种影响显然小于 InSb 界面. 另外, 从表 2 中的总能量在界面弛豫以后的降低程度 (0.527 eV (InSb 界面) > 0.450 eV (GaAs 界面)) 也可以看出这一点.

表 2 非界面弛豫和界面弛豫的自立 [001]InAs(4 ML)/GaSb(4 ML), InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML) 和 GaSb(3 ML)/GaAs(1 ML)/InAs(4 ML) 超晶格的超胞尺寸、界面四方晶格常数及原子位置、总能量  $E_t$  和电子能带带隙  $E_g$ , 原子位置的描述以相应的晶格常数为单位, 采用相对坐标 (分数坐标)

界面应变/界面弛豫	非特殊界面	InSb 型界面	GaAs 型界面
超胞 ( $a_x, a_y, A_z$ )/Å	(4.298,4.298,24.295)/(4.404,4.399,24.966)	(4.325,4.325,24.541)/(4.439,4.439,25.258)	(4.248,4.248,24.156)/(4.359,4.359,24.790)
界面晶格常数 ( $a_x, a_y, a_z$ )/Å	(4.298,4.298,5.879)/(4.404,4.399,6.205)	—	(4.248,4.248,5.948)/(4.359,4.359,6.160)
In( $x, y, z$ )	(0.5,0.5,0)/(0.5,0.5,0)	—	(0.0,0.5,0)/(0.0,0.5,0)
As( $x, y, z$ )	(0.5,0,0.2567)/(0.5,0,0.2594)	—	(0,0,0.2570)/(0,0,0.2601)
Ga( $x, y, z$ )	(0,0,0.4803)/(0,0,0.4838)	—	(0.5,0,0.4808)/(0.5,0,0.4829)
Sb( $x, y, z$ )	(0,0.5,0.7402)/(0,0.5,0.7417)	—	(0.5,0.5,0.7404)/(0.5,0.5,0.7403)
界面晶格常数 ( $a_x, a_y, a_z$ )/Å	(4.298, 4.298, 6.274)/(4.404, 4.399, 6.280)	(4.325, 4.325, 6.234)/(4.439, 4.439, 6.354)	—
Ga ( $x, y, z$ )	(0.5,0.5,0)/(0.5,0.5,0)	(0,0,0)/(0,0,0)	—
Sb ( $x, y, z$ )	(0.5,0,0.2435)/(0.5,0,0.2405)	(0.5,0,0.2437)/(0.5,0,0.2405)	—
In ( $x, y, z$ )	(0,0,0.5189)/(0,0,0.5176)	(0.5,0.5,0.5192)/(0.5,0.5,0.5167)	—
As ( $x, y, z$ )	(0,0.5,0.7594)/(0,0.5,0.7564)	(0,0.5,0.7596)/(0,0.5,0.7554)	—
$E_t$ /eV	-15749.874/ -15750.338	-15257.549/ -15258.076	-15771.228/ -15771.688
$E_g$ /eV	0.5946/0.5705	0.5621/0.5183	0.6215/0.6105

### 3.3 能带结构

在所有的超晶格电子能带带隙计算中, 本文并没有采用更加精细和复杂的理论方法来校正 GGA 能带带隙的计算误差, 而是采用了半经验的“scissor”校正<sup>[27]</sup>. 假定超晶格能带带隙的 GGA 计算误差与相应组成体材料的计算误差相近, 根据表 1 中相关半导体体材料能带带隙的 GGA 计算误差, 将“scissor”校正值设为 0.5 eV.

本文计算了应变界面和弛豫界面的自立 [001] InAs(4 ML)/InSb (1 ML)/ GaSb(3 ML), InAs(4 ML)/GaSb (4 ML) 和 GaSb(3 ML)/GaAs (1 ML)/InAs(4 ML) 超晶格的电子能带结构, 计算结果如图 3 所示, 图中给出了电子本征态能量在超晶格生长轴 ( $a_z$  或  $A_z$ ) 和层平面 ( $a_x$  或  $a_y$ ) 方向上与波矢  $k$  的色散关系. 三种超晶格在界面弛豫前后都表现出直接能带带隙, 电子能带带隙  $E_g$  的具体计算值见表 2. 计算结果表明, 在界面原子发生弛豫以后, InSb 界面超晶格的  $E_g$  从 0.5621 eV 减

小为 0.5183 eV (如图 3(a) 所示), 证实了界面弛豫对能带结构的重要影响. 这是因为 InSb 界面超晶格的界面 Sb 原子在弛豫过程中位置变化较大 (见表 2 中界面结构的计算结果) 使得 In-Sb 键有效拉长, 从而导致超晶格的带隙宽度明显减小. 计算结果还说明, 对于超晶格晶体结构, 尤其是对 InSb 型界面的 InAs/GaSb 超晶格系统, 用弹性应变方法计算无法给出平衡界面的细致结构, 以此为基础计算的电子特性也有欠精准. 比较图 3 中各图发现, InAs/GaSb 超晶格中的 InSb 界面越多, 界面弛豫对电子能带带隙产生的作用越明显, 即界面弛豫后  $E_g$  变化大小的顺序为 InSb 型界面超晶格、InSb 和 GaAs 型界面交替超晶格和 GaAs 型界面超晶格. 另外, InSb 型界面超晶格能带带隙要明显的小于 GaAs 型界面超晶格能带带隙, InSb 和 GaAs 型界面交替超晶格的能带带隙在前两者之间.

特殊界面 (InSb 或 GaAs 界面) 的引入使超晶格导带和价带在层平面方向的色散分别减小和增大, 并且导致在层平面方向的布里渊区边界  $X$  点

的能带分裂显著减小, 导带在层平面方向的色散曲线甚至出现了极值点. 因为两种不同界面的引入都导致了类似的变化, 所以可以推断这种显著变化与引入特殊界面以后超晶格对称性发生改变有着密切的联系. 对于所有不同界面类型的超晶格, 界面弛豫以后, 价带顶两个价带在布里渊区中心处的分裂增大, 但在生长轴方向的布里渊区边界  $Z$  点处减小, 几乎发生简并; 同时导带底的第一和第二子带在超晶格生长轴方向上的色散 (分别向上和向下) 分别明显减小和增加, 但在布里渊区边界  $Z$  点处仍然简并, 只是更加远离了顶部导带. 在界面弛豫之前,  $\text{InSb}$  型界面超晶格价带顶 (布里渊区中心) 的能带分裂最为明显, 说明应变的  $\text{InSb}$  界面能在一定

程度上提高价带顶的能带分裂. 显然, 界面  $\text{Sb}$  原子特性 ( $\text{In-Sb}$  化学键和离子性) 对超晶格带边价带结构也起到了重要的作用. 界面类型和界面弛豫对超晶格导带和价带的非带边细节特征无太大影响, 说明非带边导带和价带主要来源于超晶格组成层内部原子.

值得说明的是, 第一原理计算的能带结构是很多条电子能量随波矢量色散的曲线, 得到的价带底部的诸多能带 (如图 3 所示, 向下还有许多低能级能带, 在图中并没有画出) 其实并没有真实的物理意义, 因此图 3(a2) 和 (b2) 的比图 3(a1) 和 (b1) 多出的几个价带底部能带只是作图时多画出的几条曲线, 并无实际意义.

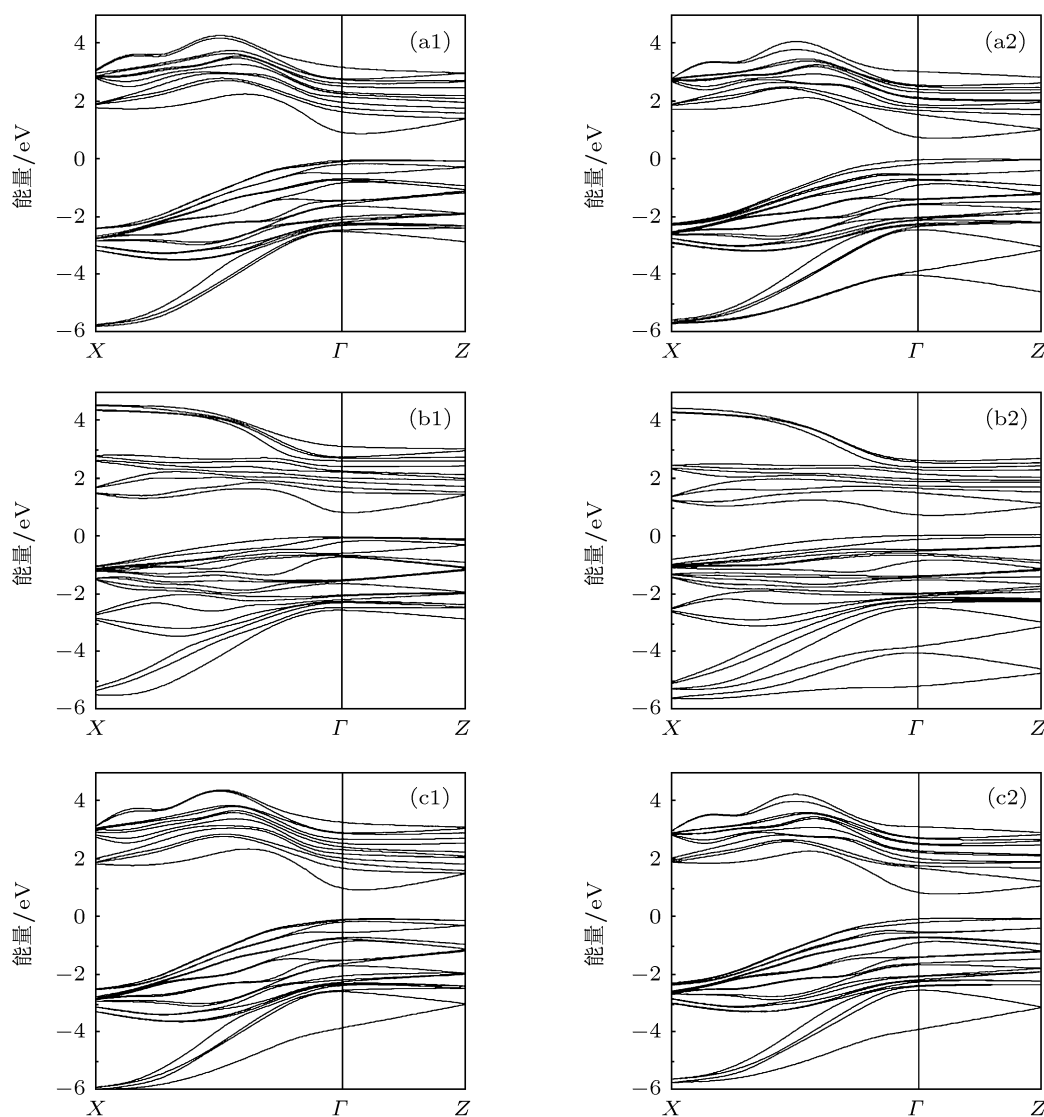


图 3 应变界面和弛豫界面自立 [001] 超晶格的电子能带结构, 以布里渊区中心处的价带顶作为能量零点 (a1), (a2)  $\text{InAs}(4 \text{ ML})/\text{InSb}(1 \text{ ML})/\text{GaSb}(3 \text{ ML})$ ; (b1), (b2)  $\text{InAs}(4 \text{ ML})/\text{GaSb}(4 \text{ ML})$ ; (c1), (c2)  $\text{GaSb}(3 \text{ ML})/\text{GaAs}(1 \text{ ML})/\text{InAs}(4 \text{ ML})$ ; (a1)—(c1) 应变界面; (a2)—(c2) 弛豫界面

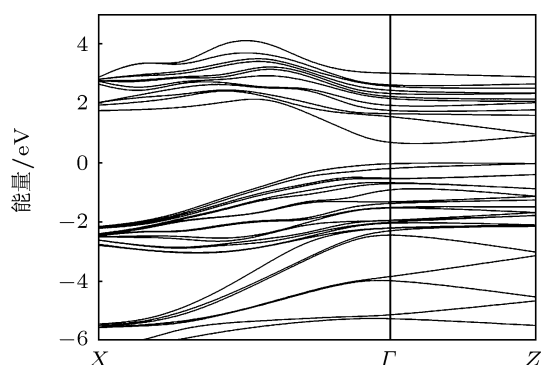


图4 HF-LDA方法计算的界面弛豫自立 [001] InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML) 超晶格电子能带结构, 以布里渊区中心处的价带顶作为能量零点

为了证实电子能带带隙的计算结果, 本文用另一套赝势和电子本征函数展开方法对界面弛豫的自立 [001] InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML) 超晶格的电子能带结构进行了计算. 利用局域密度近似 (LDA) 和相对论原子 Hartree-Fock (HF) 泛函的 CA-PZ 方案<sup>[28]</sup>, 使用计算材料学软件 Material Studio 4.3 中的 CASTEP 模块<sup>[29]</sup> 进行计算, 自洽电子受到非局域 HF 交换势和 LDA 交换-相关势作用. 价电子和离子实的相互作用由模守恒 (norm-conserving) 赝势来描述. 电子本征波函数由平面波展开, 并且平面波的截止能量设为 800 eV. 超晶格布里渊区上的  $k$  点取样仍然在 Monkhorst-Pack  $6 \times 6 \times 2$  格点上; SCF 容忍度仍然设为  $1.0 \times 10^{-6}$  eV/atom. 图 4 为 HF-LDA 泛函计算的电子能带结构, 给出了电子本征态能量在超晶格生长轴和层平面上与波矢  $k$  的色散关系. 与图 3(b) 进行比较可知, HF-LDA 计算的  $E_g$  值相当于对 GGA 计算值进行约为 0.45 eV 的 “scissor” 校正, 说明 HF-LDA 方法可以适当地校正 GGA 低估的能带带隙. 该理论方法的物理含义和详细讨论可参见文献 [30, 31]. 图 4 的电子能带中, 价带顶的几条子能带曲率明显不同, 将其分别表示为重空穴 HH1, HH2, HH3 (最高价带曲率较小) 和轻空穴 LH1, 并且相对位置与图 3 的结果相同. 尽管 Satpati 等<sup>[32]</sup> 的室温光吸收谱测试实验表明 InAs(10 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(10 ML) 超晶格价带顶的几个子能带顺序为 HH1, LH1 和 HH2, 但是由于本文研究的超晶格组成层厚度 (3 ML) 明显小于他们研究的超晶格组成层厚度 (10 ML), 所以可以预计随着 InAs 和 GaSb 层厚度的减小, LH1

和 HH2, HH3 的相对位置会发生变化 (有效质量较小的 LH1 下降较快) 并最终下降到相对最低的能级位置. 因此, 说明 GGA 和 HF-LDA 方法比较精确.

### 3.4 光吸收谱

用第一原理的方法计算了应变界面和弛豫界面自立 [001] InAs(4 ML)/GaSb(4 ML), InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML), GaSb(3 ML)/GaAs(1 ML)/InAs(4 ML) 超晶格的光吸收谱, 并假定入射光的偏振方向为四方晶胞的  $x$  或  $y$  方向 (在垂直于层平面方向入射), 计算结果如图 5 所示. 计算中仍然采用 0.5 eV 的 “scissor” 校正来改进 GGA 计算的能带带隙 (光吸收谱的截止波长).

通过对图 5 中不同超晶格光吸收谱的观察与比较发现, 所有超晶格的光吸收谱在长波 (低光子能量) 一侧都表现出明显的陡峭吸收限, 并且在能量大于吸收限的较宽波段范围内呈现多个子吸收峰, 分别对应于各个超晶格子带; InSb 型界面超晶格的光吸收截止波长最大 (光子频率或能量最低), 非特殊界面超晶格其次, GaAs 型界面超晶格的光吸收截止波长最小; 界面原子弛豫后, InSb 界面超晶格的光吸收谱线发生明显红移 (意味着带隙宽度减小), 而其他两个超晶格的光吸收谱基本上未发生变化, 进一步证实了能带结构的计算结果; 界面原子弛豫并没有改变这三种界面超晶格光吸收谱线的形状特征, 说明谱线的整体特征取决于超晶格各组成层内部的原子. 以上的计算结果与界面结构和能带结构的计算结果一致, 同样说明超晶格界面的 Sb 原子化学键及其界面弛豫对光学特性有重要影响.

## 4 结论

利用第一原理全电子相对论的方法计算了超短周期自立 [001] InAs/GaSb 超晶格的界面结构、能带结构和光吸收特性, 着重考察了界面类型和界面弛豫对这些特性的影响, 并用相对论 HF-LDA 计算证实了 [001] InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML) 超晶格能带结构的计算结果. 超晶格 InSb 界面的 In—Sb 化学键与其他 III—V 族原子化学键有明显区别, 是界面弛豫的主导因素, 而其他 III—V 化学键强度接近, 在界面弛豫过程与 In—Sb 共同

作用导致 Sb 原子的最大位移. 对界面弛豫的分析表明, 用弹性应变方法计算超晶格晶体结构, 尤其是对 InSb 型界面的 InAs/GaSb 超晶格, 无法精准给出平衡界面的细致结构, 以致难以反映以此为基础的电子和光学特性. InSb 型界面及界面弛豫可显著

改变电子能带带隙、能带带边特征和光吸收谱的截止波长. 总之, 界面处 Sb 原子的性质 (In—Sb 化学键和离子性) 对 InAs/GaSb 超晶格的界面结构、能带结构和光吸收特性起着至关重要的作用.

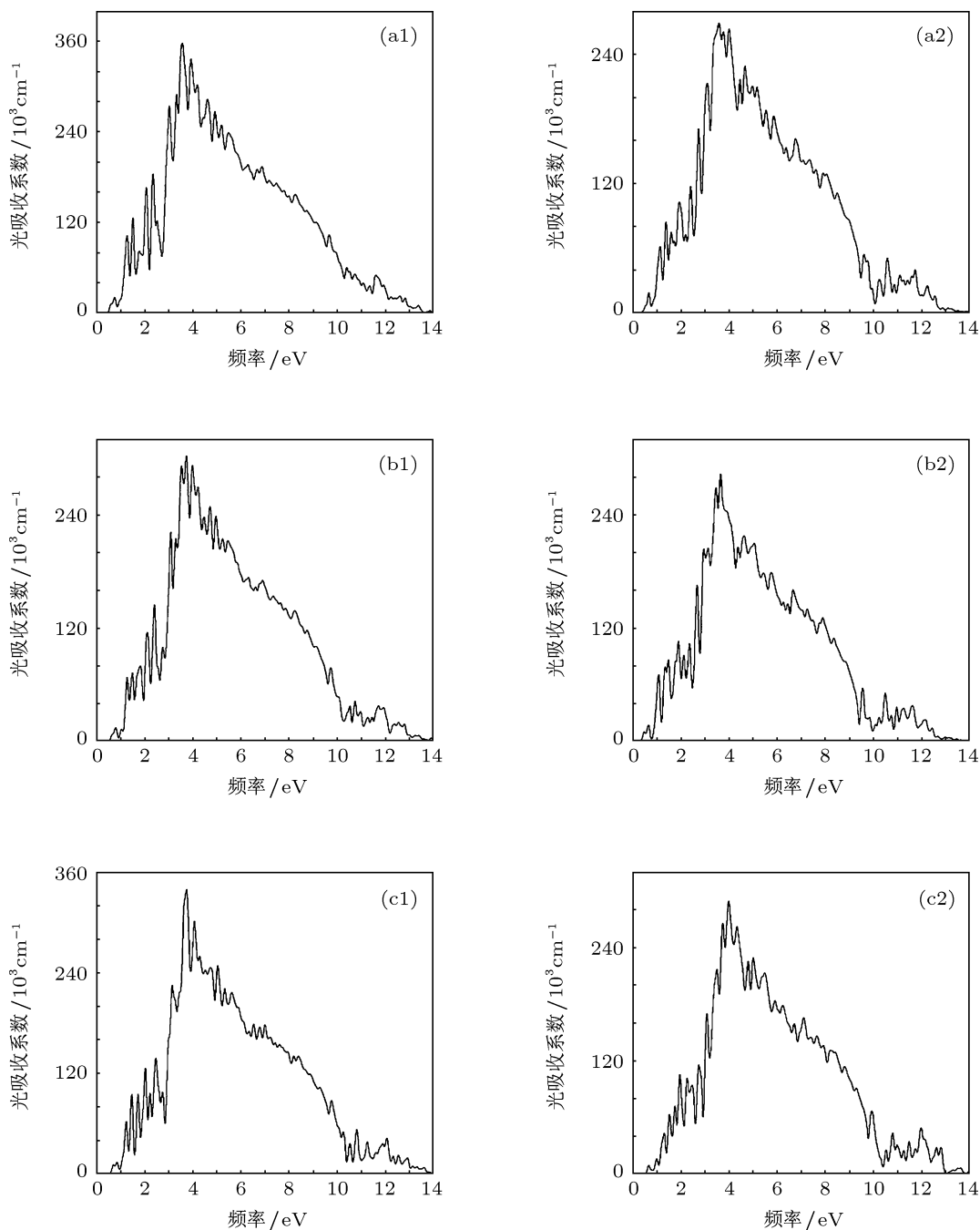


图 5 应变和弛豫两种界面状态的自立 [001] 超晶格的光吸收谱, 入射光沿超晶格四方晶胞的  $x/y$  方向偏振, 即垂直层平面入射, 高斯拖尾宽度为 0.05 eV (a1), (a2) InAs(4 ML)/GaSb(4 ML); (b1), (b2) InAs(4 ML)/InSb(1 ML)/GaSb(3 ML); (c1), (c2) GaSb(3 ML)/GaAs(1 ML)/InAs(4 ML); (a1)—(c1) 应变界面; (a2)—(c2) 弛豫界面



- [1] Lu Y T, Sham L J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 5567
- [2] Fujimoto H, Hamaguchi C, Nakazawa T, Tanihuchi K, Imanishi K 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7593
- [3] Tanida Y, Ikeda M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 10958
- [4] Park C H, Chang K J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 12709
- [5] Arriaga J, Munoz M C, Velasco V R, Garcia-Moliner F 1991 *Phys. Rev. B* **43** 9626
- [6] Matsui Y, Kusumi Y, Nakaue A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 8827
- [7] Szmulowicz F 1997 *Phys. Rev. B* **56** 9972
- [8] Shaw M J, Corbin E A, Kitchin M R, Jaros M 2001 *Microelectron. J.* **32** 593
- [9] Wei S H, Zunger A 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 664
- [10] Haugan H J, Szmulowicz F, Brown G J, Mahalingam K 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 2580
- [11] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [12] Andzelm J, King-Smith R D, Fitzgerald G 2001 *Chem. Phys. Lett.* **335** 321
- [13] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1396
- [14] Gu Y M, Bylander D M, Kleinman L 1994 *Phys. Rev. B* **50** 2227
- [15] Shimojo F, Zempo Y, Hoshino K, Watabe M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 9320
- [16] Luo J W, Bester G, Zunger A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 056405
- [17] Vurgaftman I, Meyer J R, Ram-Mohan L R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5815
- [18] van de Walle C G 1989 *Phys. Rev. B* **39** 1871
- [19] Al-Douri Y, Abid H, Aourag H 2002 *Physica B* **305** 186
- [20] Weast R C 1988 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (68th Ed.) (Boca Raton, Florida: CRC Press)
- [21] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [22] Al-Douri Y, Abid H, Aourag H 2002 *Physica B* **322** 179
- [23] Kim Y S, Marsman M, Kresse G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 205212
- [24] Jhabvala M, Choi K K, Monroy C, La A 2007 *Infrared Phys. Technol.* **50** 234
- [25] Heller E, Fisher K F, Szmulowicz F, Madarasz F L 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 5739
- [26] Sherwin M E, Drummond T J 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 8423
- [27] Levine Z H, Allan D C 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1719
- [28] Brothers E N, Izmaylov A F, Normand J O, Barone V, Scuseria G E 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 011102
- [29] Clarke L J, Štich I, Payne M C 1992 *Comp. Phys. Comm.* **72** 14
- [30] Brown G J, Houston S, Szmulowicz F 2004 *Physica E* **20** 471
- [31] Bylander D M, Kleinman L 1996 *Int. J. Mod. Phys. B* **10** 399
- [32] Satpati B, Rodriguez J B, Trampert A, Tournie E, Joullie A, Christol P 2007 *J. Cryst Growth* **301** 889

# First-principles study of interface relaxation effects on interface structure, band structure and optical property of InAs/GaSb superlattices\*

Sun Wei-Feng<sup>1)†</sup> Zheng Xiao-Xia<sup>2)</sup>

1) (*Key Laboratory of Engineering Dielectrics and Its Application, Ministry of Education, Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Dielectric Engineering, School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China*)

2) (*Department of Computer Science and Technology, Heilongjiang Institute of Technology, Harbin 150050, China*)

(Received 4 September 2011; revised manuscript received 14 October 2011)

## Abstract

The first-principles all electron relativistic calculations within the general gradient approximation are performed to investigate the interface structure, the electronic and the optical absorption properties of quaternary InAs/GaSb superlattices with InSb or GaAs type of interface. Because of the complexity and low symmetry of the quaternary interfaces, the equilibrium structural parameters of relaxed interfaces are determined by the minimization of total electronic energy and strain in InAs/GaSb superlattices. The band structures and the optical absorption spectra of InAs/GaSb superlattices with special InSb or GaAs and normal (two types are alternate) interfaces are calculated, with the consideration of the superlattice interface atomic relaxation effects. The calculation of relativistic Hartree-Fock functional and local density approximation with the plane wave method is also implemented to demonstrate the calculated band structure results. The calculated band structures of InAs/GaSb superlattices with different types of interfaces are systematically compared. We find that the chemical bonding and ionicity of interfacial Sb atoms are essentially important in determining the interface structures, the band structures and the optical properties of InAs/GaSb superlattices.

**Keywords:** first-principles, InAs/GaSb superlattice, general gradient approximation, band structure

**PACS:** 73.21.-b, 73.21.Cd, 73.90.+f, 78.67.Pt

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50502014, 50972032) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA03Z407).

† E-mail: kingstel@163.com