

GaAs, GaP 和 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 合金能带的计算*

薛 舫 时

(南京电子器件研究所)

1985 年 11 月 7 日收到

提 要

使用分区变分法计算了 GaAs, GaP 和 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 合金的能带。鉴于原胞内包含不同的原子,依据实际原子的大小,对不同原子球选用了不同的半径。晶体势用相应原子势的迭加势来计算。考虑到组成晶体时原子势场由于电子成键而产生畸变,因而在球外成键区选用了一些调整参数来调整势场,然后再用解析表式来逼近这种调整原子势。适当地选择调整参数使算得的能带同已知的实验值接近。对 GaAs 和 GaP 已算得了同实验结果符合的能带结构。使用所得的调整原子势进一步计算了 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 合金的能带。

一、引 言

III-V 族化合物及其合金是一类重要的半导体材料。近年来微波和光电器件的发展,对半导体材料的能带结构提出了种种特殊的要求。人们常常期望用 III-V 族化合物的三元、四元合金材料来满足这些要求,从而不断提高器件的性能。例如最近用 GaAs/AlGaAs 异质结制作的高迁移率晶体管,性能超过了砷化镓场效应管,受到了广泛的重视。因而研究 III-V 族化合物及其合金材料的能带结构有重要的实用意义。

七十年代已有人运用一些成熟的理论计算了 III-V 族化合物的能带。但是对于三元和四元合金材料来说,一般采用的虚晶势方法过于粗糙,不能如实地反映合金材料的电子结构特征,因而还没有找到完善的理论计算方法。我们曾经提出过一种分区变分能带计算方法^[1],它把微分方程的数值解法和变分法结合起来,简化了能带计算,而且能更灵活、更合理地描述各种不同的电子状态。在金刚石、硅、锗和锗硅合金的计算中^[2-3],得到了较好的结果。对于原胞中包含更多种不同原子的 III-V 族化合物及其合金来说,分区变分法是否仍能算得合理的结果,是一个值得深入探讨的问题。

鉴于上述考虑,我们试用分区变分法计算了 GaAs, GaP 和 GaAsP 合金的能带,并把计算结果同其它能带计算结果及实验值进行比较,从中来分析分区变分能带计算方法的有效性。

二、计算过程

首先我们把分区变分能带计算公式^[1]应用到闪锌矿结构中来。由于原胞内包含 III

* 中国科学院科学基金资助的课题。

族和V族元素两种不同的原子,因此应该划分出两个不同大小的原子球,在两种球内分别用不同的势场来进行数值积分.球半径应该选取得使球内势场满足球对称要求,而球外势比较平滑,从而在变分计算中达到较好的收敛性.此外,球半径的选取还应考虑到界面附近波函数的行为,使得两个区域中的波函数容易衔接.

由于砷化镓和锗的晶格常数很接近,砷、镓和锗的原子半径也很相近,因此我们可以从锗能带计算中的原子球半径出发,适当考虑原子大小的差别来选择球半径.镓和砷是同一周期中的元素,两者的势场和波函数都比较接近,我们把它们的球半径都取为1.2.磷原子比砷原子小,我们把相应的球半径取作1.0.这些数值列在表1中,表中 r_0^{III} 和 r_0^{V} 分别表示III族和V族原子的球半径.

我们计算了 Γ , X 和 L 三点的能量值.其中 X_1 和 X_3 两个表示的坐标原点取在格点上,而其余表示均把原点取在两格点间的中点上,使矩阵元都化成实数,减少计算机的计算量. X_1 和 X_3 是两个比较特殊的能级. X_1 态的球内波函数包含S态的V族原子波函数和P态的III族原子波函数,而 X_3 态则对应地是P态的V族原子波函数和S态的III族原子波函数.由于S态和P态波函数之间有较大差别,球外波函数在两个原子球表面上要和不同的波函数相匹配,因此球外波函数的展开要用较多的平面波才能收敛.在我们的计算中 Γ 点和 L 点使用了240个平面波,而在 X 点则使用了320个平面波.所求的最大矩阵为82阶.

表1 GaAs 和 GaP 的原子球半径

	r_0^{III}	r_0^{V}
GaAs	1.2	1.2
GaP	1.2	1.0

晶体势用各格点原子势的迭加来计算.为了简化计算,采用下列指数函数来逼近各种原子的原子势:

$$V_{\text{原子}}(x) = \sum_{i=1}^2 A_i \exp(-B_i x)/x + \sum_{i=3}^4 A_i \exp(-B_i x) + A_5 x^l \exp(-B_5 x), \quad (1)$$

式中 A_i 和 B_i 为势场参数, l 对不同原子取0或1.选用这种指数衰减型势场的好处是既能较好地描述原子心区域内的势场特征,又能适当地反映出离原子核较远处的晶体电子的屏蔽效应.在计算中我们使用了Herman和Skillman所给的原子势^[4]来描述原子心区域中的势场.在球外区域中,由于电子成键而使势场产生畸变,因此有必要对球外区的原子势作适当的修整.我们选用了下列形式的调整势:

$$V_{\text{原子}}(r) = \begin{cases} V_{\text{H-S}}(r) & r \leq r_0 \\ V_{\text{H-S}}(r) + \Delta V \sin(kr), & r > r_0, \end{cases} \quad (2)$$

式中 $V_{\text{H-S}}(r)$ 表示Herman-Skillman所给的原子势, ΔV 为势场调整参数. k 值选作 $\frac{2\pi}{a}\sqrt{3}$, a 为晶格常数,使得(111)成键方向的势场傅里叶分量 $V(111)$ 的改变量达极大. ΔV 参数的数值由算得的能带结构和实验值的比较中来确定.由于H-S势在 $r > r_0$ 以后用 $-2/r$ 来代表原子势,因此这一调整是在 (r_0, r_1) 区间内进行的.

我们再用解析势(1)式来逼近这种调整势.使用所得解析势和原子球半径可以直接

计算出 III 族和 V 族原子的球外势傅里叶分量,

$$V_{\text{III}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{Q} \frac{1}{|\mathbf{G}|} \left\{ \int_0^{\infty} V_{\text{III}}^a(r) r \sin(|\mathbf{G}|r) dr - \int_0^{r_0^{\text{III}}} V_{\text{III},\text{晶}}(r) r \sin(|\mathbf{G}|r) dr \right\},$$

$$V_{\text{V}}(\mathbf{G}) = \frac{4\pi}{Q} \frac{1}{|\mathbf{G}|} \left\{ \int_0^{\infty} V_{\text{V}}^a(r) r \sin(|\mathbf{G}|r) dr - \int_0^{r_0^{\text{V}}} V_{\text{V},\text{晶}}(r) r \sin(|\mathbf{G}|r) dr \right\}, \quad (3)$$

式中 $V_{\text{III}}^a(r)$ 和 $V_{\text{V}}^a(r)$ 分别表示 III 族和 V 族原子的解析势, $V_{\text{晶}*}(r)$ 是指考虑最近邻原子势迭加作用后的晶体势, Q 为原胞的体积. 同赝势法一样, 我们可由这些势场分量中算

表 2 GaAs 和 GaP 的解析势参数

	GaAs		GaP	
	Ga	As	Ga	P
A_1	-51.705734	-39.498871	-87.837250	-43.882370
A_2	-10.318120	-26.501450	25.704208	13.861244
A_3	-8.230081	-7.556959	-9.485072	-10.906820
A_4	-15.190111	57.985214	453.525146	228.114670
A_5	889.225342	-36.705444	676.145752	430.959473
B_1	2.615998	2.182331	3.126419	2.978112
B_2	11.467289	5.449171	18.181183	19.554321
B_3	0.854507	0.799942	0.919284	0.988896
B_4	18.028442	12.462885	11.699148	12.349684
B_5	30.957352	65.419327	7.436523	7.945732
l	1	0	1	1
ΔV_{III}	0.0003		-0.0005	
ΔV_{V}	-0.00085		-0.003	
$\Delta V_{\text{s}}(0)$	0.55		-0.1	

表 3 GaAs 球外势的对称和反对称分量

	球外势		赝势 ^[6]	
	$V_{\text{s}}(G)$	$V_{\text{A}}(G)$	$V_{\text{s}}(G)$	$V_{\text{A}}(G)$
3	-0.2556	0.0133	-0.214	0.055
4	-0.1375	0.0095		0.038
8	0.0343	0.0026	0.014	
11	0.0682	0.0001	0.067	0.001
12	0.0733	-0.0005		
16	0.0789	-0.0019		
27	0.0521	-0.0021		
40	0.0149	-0.0009		
64	-0.0178	0.0005		
128	0.0005	0.00003		

出对称势和反对称势的分量为

$$V_s(\mathbf{G}) = [V_{III}(\mathbf{G}) + V_V(\mathbf{G})], V_A(\mathbf{G}) = [V_{III}(\mathbf{G}) - V_V(\mathbf{G})]. \quad (4)$$

由于在势场调整中, $r > r_s$ 处的势场衰减特性也在调整中改变, 从而使球外势的平均值产生变动, 即改变了 $V_s(0)$ 值. 为此, 我们在计算过程中再引入一个平均势修正 $\Delta V_s(0)$. 这样, 我们在每一晶体的计算中使用了 ΔV_{III} , ΔV_V 和 $\Delta V_s(0)$ 三个调整参数.

表 2 中列出了由能带计算中确定的调整势参数. 表中所列的 ΔV_{III} , ΔV_V 和 $\Delta V_s(0)$ 参数都选用里德伯能量单位. 从 ΔV_{III} 和 ΔV_V 数据中可以看出势场的修正量是很小的.

表 4 GaAs 的能量值(单位: eV)

	调整 OPW	赝 势	从头算赝势	分区变分	实 验 值
Γ_{1c}	1.54	1.51	1.10	1.631	1.63
X_{1c}	1.90	2.03	1.51	2.506	2.18
L_{1c}	2.00	1.82	1.30	1.840	1.85
Γ_{15c}	4.6	4.63		4.255	4.716
X_{3c}	2.5	2.38		2.176	2.58
L_{3c}	5.3	5.50		4.876	
Γ_{1v}	-12.4	-12.55	-12.33	-12.03	-13.1
X_{1v}	-10.7	-9.83	-9.88	-9.929	-10.75
X_{3v}	-5.5	-6.88	-6.62	-6.698	-6.70
X_{5v}	-2.3	-2.94	-2.61	-2.299	-2.80
L_{1v}	-5.6	-6.83	-6.46	-5.977	-6.70
L_{1v}	-11.1	-10.60	-10.64	-10.555	-11.24
L_{3v}	-0.9	-1.31	-1.11	-0.833	-1.30

表 5 GaP 的能量值(单位: eV)

	调整 OPW	赝 势	从头算赝势	分区变分	实 验 值
Γ_{1c}	2.81	2.88	2.09	3.263	2.86
X_{1c}	2.29	2.16	1.62	2.733	2.32
L_{1c}	2.5	2.79	1.85	2.638	2.67
Γ_{15c}	4.7	5.24		4.949	
X_{3c}	2.51	2.71		2.355	
L_{3c}	5.5	5.74		5.383	
Γ_{1v}	-11.8	-12.99	-12.26	-12.01	
X_{1v}	-9.2	-9.46	-9.43	-9.781	-9.5
X_{3v}	-6.1	-7.07	-6.60	-6.747	-6.4
X_{5v}	-2.3	-2.73	-2.68	-2.470	-2.9
L_{1v}	-6.0	-6.84	-6.50	-5.920	
L_{1v}	-10.0	-10.60	-10.32	-10.35	
L_{3v}	-0.9	-1.10	-1.09	-0.833	

GaAs 和 GaP 中的 Ga 势场参数之间虽有较大的差别, 但是用这些参数由 (1) 式算出的 $V_{\text{原子}}(r)$ 仍是十分接近的. 表 3 中列出了 GaAs 中的球外势对称分量和反对称分量, 表中同时还列出了赝势计算中的赝势分量^[6]. 容易看出, 球外势的对称分量同对称赝势相近, 但是反对称部份却比反对称赝势要小得多.

表 4 和表 5 中列出了用分区变分法算得的 GaAs 和 GaP 的能量值, 为了便于比较, 表中同时列出了用调整 OPW 方法^[5], 赝势法^[6]和从头算赝势法^[7]算得的能量值以及实验测量值^[7]. 容易看出, 在许多点上我们的结果和实验值之间是很接近的.

三、合金能带的计算

我们使用文献[3]中介绍的方法来计算 GaAs_xP_{1-x} 合金的能带. 由于 As 原子和 P 原子的大小不同, 在 GaAs 和 GaP 能带计算中我们使用了大小不同的 r_0^V . 而在 GaAs_xP_{1-x} 合金中, V 族原子的原子球内可能包含 As 和 P 两种原子, 因此, 我们按两种原子的组份比, 用线性插入法来求 r_0^V , 即

$$r_0^V = x r_0^{As} + (1-x) r_0^P. \quad (5)$$

在球外区域中, 我们使用虚晶势近似, 用 GaAs 和 GaP 晶体势按组份的平均值来计算球外势的傅里叶分量, 即

$$V_{球外} = x V_{GaAs} + (1-x) V_{GaP}. \quad (6)$$

对于球内势, 则使用该原子球内所含的原子势再加上近邻原子的平均迭加势来计算. 由于在 GaAs 和 GaP 中我们使用了不同的 Ga 原子势, 这两种原子势在原子球内实际上是非常接近的, 因此我们用两种原子势的组份平均值来计算 Ga 势, 于是得到

$$V_{合金}(Ga) = x V_{原子}(Ga_1) + (1-x) V_{原子}(Ga_2) + x U(As) + (1-x) U(P),$$

$$V_{合金}(As) = V_{原子}(As) + x U(Ga_1) + (1-x) U(Ga_2),$$

$$V_{合金}(P) = V_{原子}(P) + x U(Ga_1) + (1-x) U(Ga_2), \quad (7)$$

式中 $V_{原子}(Ga_1)$ 和 $V_{原子}(Ga_2)$ 分别表示 GaAs 和 GaP 中的 Ga 原子势, U 表示最近邻原子对球内势的贡献.

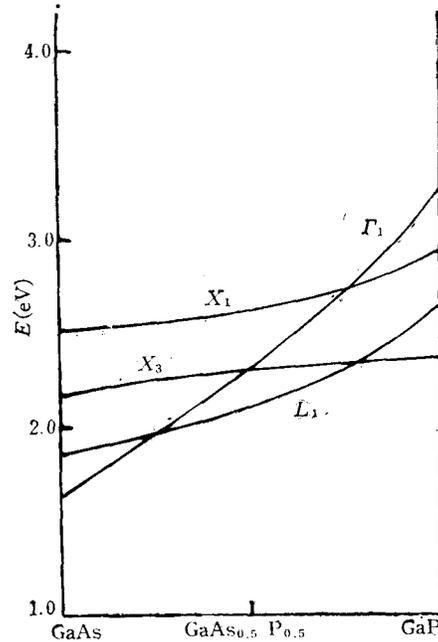


图 1 GaAs_xP_{1-x} 合金导带能级随组份的变化

表 6 GaAs_{0.5}P_{0.5} 合金的能量值(单位: eV)

	E		E		E
Γ_{1c}	2.309	L_{3c}	4.964	L_{1b}	-6.051
X_{1c}	2.335	Γ_{1b}	-12.152	L_{1b}	-10.581
L_{1c}	2.091	X_{3b}	-9.884	L_{3b}	-0.859
Γ_{1sc}	4.428	X_{3b}	-2.458		
X_{3c}	2.611	X_{1b}	-6.866		

用 $V_{合金}(As)$ 和 $V_{合金}(P)$ 势分别解各自的径向微分方程, 把所得对数微商的组份平均

值

$$G_i^V = x \frac{R_i^V(\text{As})}{R_i(\text{As})} + (1-x) \frac{R_i^V(\text{P})}{R_i(\text{P})} \quad (8)$$

作为 V 族原子的对数微商来计算矩阵元, 由此便算得了在边界上同 As 和 P 球内波函数平均连续的解。

表 6 中列出了 $\text{GaAs}_{0.5}\text{P}_{0.5}$ 合金能带的计算结果。图 1 中画出了 Γ_{1c} , X_{1c} , X_{3c} 和 L_{1c} 能级随组份的变化关系。

四、讨 论

通过 GaAs, GaP 和 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 能带的计算证实了分区变分法在 III-V 族化合物能带计算中的可行性。特别在 $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ 合金能带的计算中, 得到了球外波函数同 Ga, As 和 P 三种原子的径向波函数平均连续的解, 说明分区变分法能用来计算原胞中包含几种不同原子的复杂体系的电子结构。

从表 3 中所给的球外势分量来看, 对称势和相应的赝势分量比较接近, 而反对称部份却比对应的反对称赝势小得多。这说明了两种能带计算方法之间的差别。在赝势法中, 两种原子在形成电子态中的不同贡献完全来自于反对称赝势, 而在分区变分法中则由两个原子球内的不同径向函数以及球外势的反对称分量来表征。实际计算表明, 球外反对称势比较小, 而不同原子的径向波函数却有较大的差别。这样分区变分法的处理过程可能更接近于实际的情况。

我们引入三个势场调整参数以后, 所得能带计算结果和实验值间符合得比较好。说明分区变分法是能够反映 III-V 族化合物的能带特征的。例如最近 Kyser 和 Rehn^[8] 的电吸收实验证实, GaP 中 2.67eV 的光跃迁是由 L_1 谷引起的, 他们估计较高的 X 谷能量高于 L_1 谷, 这同我们的计算结果相符合。

我们算得的 X_1 和 X_3 能级和以往的理论计算不一致。在赝势法、OPW 法等理论中, 原胞内两种原子的不同特征由反对称势来表征, 因而所算得的 X_3 能级总高于 X_1 能级。在分区变分计算中, 量子态是由球内的积分解和球外的变分解来决定的。 X_1 态的球内波函数包含 S 态的 V 族原子波函数和 P 态的 III 族原子波函数, 而 X_3 态则由 S 态的 III 族原子波函数和 P 态的 V 族原子波函数构成。在价带中电子处于基态, 由于 V 族原子的负电性强, S 态的 V 族原子能量比 S 态的 III 族原子能量低, 所以 X_1 能级总低于 X_3 能级。在导带中电子处于激发态, 波函数主要分布在球外, 因此原子负电性差很小, 在一定的晶势场下, 由球外变分计算得出 X_{3c} 能级低于 X_{1c} 的能级。对于 GaP 来说, 这一能级次序是和文献[8]中的 GaP 电反射谱一致的。GaP 的导带底在 X 点, 是间接能隙半导体。从价带顶 Γ_{15} 到导带底的跃迁要通过 Γ_{1c} 中间态, 因而必须要有 π 声子参加。从声子伴线的能量间隔中得出参与这一跃迁的声子是 LA 声子。按照 Yarnell 等^[9] 所给的声子谱, LA 的 X 声子是 X_3 声子, 因此 GaP 的导带底应是 X_3 , 同我们的结果相符合。GaAs 导带 X 谷的对称性还有待于进一步的实验佐证。从这里可以看出, 使用依赖于能量的径向函数是必要的。在非局域赝势计算中, 虽然对不同状态使用了不同的赝势, 但是没有考虑到不同能

量下的差别,也就不能区分出价带和导带状态间的区别。

由图 1 所示的 GaAs_xP_{1-x} 合金导带随组份变化的关系来看, Γ_1 、 X_1 和 L_1 能级均随 P 组份增加而上升, X_1 能级的变动比较小。这几个能级在随组份变化的变动中相互交叉,使导带底的位置随之改变。GaAs 的导带底位于 Γ 点,当 P 含量大于 0.25 以后, Γ 谷能量升高而使 L_1 谷降为导带底。在 P 含量大于约 0.8 以后, L_1 谷又上升而使 X_1 成为导带底。这种导带底位置随组份变化的行为有待于进一步的实验验证。

分区变分法的特点是从实际的晶体势场出发来计算能带,它既不像赝势法那样忽略原子心区域内的势场,又不像 muffin-tin 势那样忽略球外势场的变化。这样,所求得的波函数和势场就更接近于实际情形。文中所给出的解析势也就为实际晶体势提供了一个简明的图像。

参 考 文 献

- [1] 薛舫时, 半导体学报, **1**(1980), 80.
- [2] 薛舫时, 固体电子学研究进展, **3**(2)(1983), 1.
- [3] 薛舫时, 物理学报, **33**(1984), 370.
- [4] F. Herman and S. Skillman, Atomic Structure Calculations, Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, (1963).
- [5] F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin, J. P. Van Dyke and S. Skillman, Methods in Computational Physics, Academic Press, New York, **8**(1968), 193.
- [6] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 556.
- [7] S. Froyen and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B28**(1983), 3258.
- [8] D. S. Kyser and V. Rehn, *Phys. Rev. Lett.*, **40**(15) (1978), 1038.
- [9] J. L. Yarnell, J. L. Warren and R. G. Wenzel, in: Neutron Inelastic Scattering, internatl. Atomic Agency, Vienna, (1968), Vol. I, p. 301.

ENERGY BAND CALCULATION FOR GaAs, GaP AND GaAs_xP_{1-x}

Xue Fang-shi

(Nanjing Electronic Devices Institute)

ABSTRACT

The energy bands of GaAs, GaP and GaAs_xP_{1-x} are calculated using the zone-variational method. Since there are different atoms in a cell, different radii are selected for various atomic spheres according to the actual size for corresponding atoms. The crystal potential is calculated by superposing various atomic potentials. Since the atomic potentials are distorted in the bonding sphere under the interaction with other atoms in crystal, a few adjusting parameters are selected to adjust the corresponding atomic potential and an analytical expression is used to approach the resulted potential. The potential adjusting parameters are selected to make the calculated energy band close to experimental results. The band structures which agree with experimental results are obtained for GaAs and GaP. Furthermore, these potentials are used to calculate the energy band of GaAs_xP_{1-x}.