

异质结价带边不连续 ΔE_v 的理论计算*

王仁智 黄美纯

厦门大学物理系, 厦门, 361005

1990 年 11 月 12 日收到

本文采用基于密度泛函理论的 LMTO-ASA 能带从头计算方法, 研究了超晶格界面附近的平均 sp^3 杂化能 E_s . 数值计算结果表明, E_s 是计算价带边不连续 ΔE_v 值的一个合理参考能级, 由此得到几种异质结的 ΔE_v 值均与一些典型的理论计算方法所得结果以及实验结果符合较好.

PACC: 7340L; 7125T

一、引 言

半导体异质结界面两侧价带边不连续 ΔE_v 值 (或称价带断错, 即 valence-band offsets) 是决定量子阱、超晶格电子态的重要物理量. 对于晶格匹配和失配两种类型的异质结的 ΔE_v 值, 已进行过许多实验和理论计算研究. 在理论计算方面, 近年来已进入第一性原理的研究阶段, 其中典型的理论计算方法有 Van de Walle 等人的界面自洽计算方法 (SCIC)^[1], Tersoff 基于电中性能级 E_b 的 Green 函数方法 (CNP)^[2] 和基于介质中间能级 E_D 的 LMTO 方法 (DME)^[3]. 我们借助于 LMTO-ASA 能带从头计算方法的特点, 研究了 GaAs, AlAs 和 GaAs/AlAs 超晶格分子层中的 sp^3 杂化态的成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_a 和平均 sp^3 杂化能 E_s . 在此基础上, 以 E_s 作为参考能级, 计算了 AlAs/GaAs, GaAs/Ge 和 AlAs/Ge 等异质结的 ΔE_v 值, 将所得计算结果与上述基于密度泛函理论的几种典型计算方法所得结果以及有关实验结果进行比较.

二、GaAs, AlAs 及其超晶格的分子层中的 sp^3 杂化能 E_s 的研究

对于金刚石或闪锌结构半导体, 从 LCAO 能带计算了解到, 它们的 4 个价带对应于 sp^3 杂化的成键态. Chen 等人^[4]提出一种由能带结构及其态密度计算成键态能量 E_b 和反成键态能量 E_a 的方法, 这就是由能带本征态 $\{|\phi_{nk}\rangle\}$ 组成 Wannier 函数

$$|W_n(I)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik \cdot I} |\phi_{nk}\rangle, \quad (1)$$

* 国家自然科学基金资助的课题.

经么正变换,由 4 个价带 Wannier 函数和 4 个导带的 Wannier 函数分别组成成键轨道 $\{|b_i\rangle\}$ 和反成键轨道 $\{|a_i\rangle\}$:

$$\begin{aligned} |b_i(l)\rangle &= \sum_{n=1}^4 c_{ni} |W_n(l)\rangle, \\ |a_i(l)\rangle &= \sum_{n=5}^8 d_{ni} |W_n(l)\rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $n=1-4$ 为价带, $n=5-8$ 为导带, l 为格矢, $i=1,2,3,4$. 成键轨道能量 E_b 和反成键轨道能量 E_a 分别由下式计算:

$$\begin{aligned} E_b &= \langle b_i(l) | \hat{H} | b_i(l) \rangle = \frac{1}{4N} \sum_{n=1}^4 \sum_k E_n(k) \\ &= \frac{1}{4} \int E \rho_v(E) dE, \\ E_a &= \langle a_i(l) | \hat{H} | a_i(l) \rangle = \frac{1}{4N} \sum_{n=5}^8 \sum_k E_n(k) \\ &= \frac{1}{4} \int E \rho_c(E) dE, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 N 为原胞个数, $E_n(k)$ 为能带本征值, $\rho_v(E)$ 为 4 个价带态密度总和, $\rho_c(E)$ 为 4 个导带态密度总和. sp^3 杂化成键态能量 E_b 和反成键态能量 E_a 的平均值称为平均 sp^3 杂化能 E_s :

$$E_s = (E_b + E_a)/2. \quad (4)$$

Chan 等人用赝高斯轨道能带计算方法研究了 GaAs 和 AlAs 的 E_b 和 E_a [4]. 我们也曾根据 GaAs 和 AlAs 的 LMTO 能带计算了它们的 E_b 和 E_a 值 [5]. 下面进一步发挥 LMTO-ASA 交叠球近似的特点,提出一种研究超晶格中的分子层的 E_b , E_a 和 E_s 的方法,并考察 GaAs, AlAs 构成超晶格前后,其 E_b , E_a 和 E_s 的改变情况.

采用(3)式计算 E_b , E_a 之前,先要进行能带计算,考虑到 GaAs 和 AlAs 的晶格常数很接近,计算中略去它们的差别,取 $a = 5.654 \text{ \AA}$. 在 LMTO-ASA 能带计算中,对于属于四面体键的 GaAs, AlAs 和 $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$ (简称 SL1), $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$ (简称 SL2) 超晶格,需要在间隙区添加空原子球(简称空球). GaAs 和 AlAs 为闪锌结构,原胞基矢取为 $(a/2, a/2, 0)$, $(0, a/2, a/2)$ 和 $(a/2, 0, a/2)$, 原胞体积 $\Omega = a^3/4$. 它们的原胞中分别包含两个原子球和两个空球,其位置是 $\text{Ga}(0, 0, 0)$, $\text{As}(a/4, a/4, a/4)$ 和 $\text{Al}(0, 0, 0)$, $\text{As}(a/4, a/4, a/4)$; $E_{\text{III}}(a/2, a/2, a/2)$, $E_{\text{V}}(3a/4, 3a/4, 3a/4)$ 和 $E_{\text{III}}(a/2, a/2, a/2)$, $E_{\text{V}}(3a/4, 3a/4, 3a/4)$. 各原子球和空球的体积是根据原子球与空球体积总和等于原胞体积(所谓交叠球近似)和空球体积填充比 ($\text{ESVF} = 0.45$ [6]) 确定的. $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$ 超晶格属四方格子,原胞如图 1 所示,基矢取为 $(a/2, a/2, 0)$, $(-a/2, a/2, 0)$ 和 $(0, 0, a)$, 原胞体积 $\Omega = a^3/2$, 刚好是上述闪锌结构的 GaAs 和 AlAs 原胞体积之和. 原子球和空球分别位于:

$$\text{Ga}(0, 0, 0), \text{As}_1(a/4, a/4, a/4), \text{Al}(0, a/2, a/2), \text{As}_2(-a/4, a/4, 3a/4);$$

$$E_1(0, a/2, 0), E_2(-a/4, a/4, a/4), E_3(a/2, a/2, a/2), E_4(a/4, a/4, 3a/4).$$

可以看到, 上述原子球和空球 $Ga-E_1$, As_1-E_2 , $Al-E_3$ 和 As_2-E_4 分别处于 Ga , As_1 , Al 和 As_2 原子(z 平面)平面上。其中 Ga, As_1 两个原子平面组成 SL_1 中的 $(GaAs)_1$ 分子层, $Al-As_2$ 两个原子平面构成 SL_1 中的 $(AlAs)_1$ 分子层。每一个分子层的体积正好等于闪锌结构 $GaAs$ 或 $AlAs$ 的原胞体积。因此, 按交叠球 (ASA) 近似, SL_1 中的 $(GaAs)_1$ 和 $(AlAs)_1$ 两个分子层中的原子球和空球体积分别与闪锌结构 $GaAs$ 和 $AlAs$ 原胞中的原子球和空球体积对应相等。

LMTO 方法中的 ASA 交叠球近似与 APW 或 FLAPW 方法中的 M-T 相切球近

似不同: ASA 球外不留间隙区, 晶体中的实际间隙区的价电子态不是用平面波基函数进行描述而是采用空球的分波态来描述。因此在整个能带计算过程中, 从各原子球和空球的 ASA 电荷密度(或 ASA 势)的输入, 到本征值(对应于 ASA 价电子轨道能量)和本征态(由 ASA 分波态构成)的输出, 都用原胞中各原子球和空球的 ASA 参数表征。这样, 对于能带计算的输入和输出的有关物理量的处理, 在需要时, 可以参照 $(GaAs)_1(AlAs)_1(001)$ 的平面层状结构特点, 按分子层划分成 $(GaAs)_1$ 和 $(AlAs)_1$ 两组, 分别与 $GaAs$ 和 $AlAs$ 单独自洽的数据结果进行比较, 甚至可以将 $(GaAs)_1$ 和 $(AlAs)_1$ 分子层的输入数据直接转换成相应闪锌结构的结果。例如, 为了了解 $GaAs$ 和 $AlAs$ 构成 $(GaAs)_1(AlAs)_1(001)$ 超晶格时, 平均 sp^3 杂化能 E_s 的改变情况, 在实际研究过程中, 我们先采用由 Löwdin 微扰计入空 d 态的 LMTO-ASA 计算方法¹⁾, 取 $ESVF = 0.45$, 分别计算了 $GaAs, AlAs$ 的能带结构($E_s(k)$)和价带态密度 $\rho_v(E)$ 、导带态密度 $\rho_c(E)$, 然后由(3)和(4)式求得 E_s (其结果列于表 1 的单独自洽栏中), 然后对 $(GaAs)_1(AlAs)_1(001)$ 超晶格进行 LMTO-ASA 能带自洽计算, 将 SL_1 自洽所得各原子球和空球的晶体势(ASA 势)按分子层分成 $(GaAs)_1$ 和 $(AlAs)_1$ 两组, 分别作为闪锌结构 LMTO-ASA 能带计算的输入, 直接得到相应于 $(GaAs)_1$ 和 $(AlAs)_1$ 分子层的闪锌能带、 $\rho_v(E)$ 和 $\rho_c(E)$, 由(3)和(4)式计算出它们的 E_s 值(其结果列于表 1 的 SL_1 自洽栏中); 类似上述作法, 把 SL_2 超晶格所得界面分子层 $(GaAs)_1$ 和 $(AlAs)_1$ 的 E_s 值也列于表 1 的“经 SL_2 自洽”栏中。表 1 中还列出 $GaAs, AlAs$ 和 SL_1, SL_2 超晶格分子层的闪锌结构能带计算所得价带顶 E_v 和 $E_s - E_v$ 的计算结果。

从表 1 的计算结果可以了解到: 1. $GaAs$ 和 $AlAs$ 的平均 sp^3 杂化能 E_s 不同, $AlAs$ 的 E_s 值高于 $GaAs$ 的 E_s 值。而在 SL_1 的 $(GaAs)_1$ 与 $(AlAs)_1$ 分子层或 SL_2 界面处 $(GaAs)_1$ 与 $(AlAs)_1$ 分子层之间的 E_s 值几乎相等。因此可以认为, 在 $GaAs/AlAs$ 异

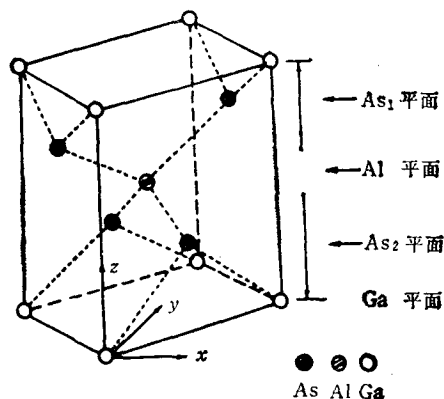


图 1 $(GaAs)_1(AlAs)_1(001)$ 原胞及原子位置示意图

1) 王仁智、黄美纯, 计算物理, 7(1990), 85.

表 1 GaAs, AlAs 和 $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$ (简称 SL1) 和 $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$ (简称 SL2) 超晶格中分子层的 sp^3 杂化能 E_s 和价带顶 $E_v, E_s - E_v$ 的计算结果(单位: eV)

	单独自洽		经 SL1 自洽		经 SL2 自洽	
	GaAs	AlAs	$(\text{GaAs})_1$	$(\text{AlAs})_1$	$(\text{GaAs})_1$	$(\text{AlAs})_1$
E_s	-1.342	-0.906	-1.121	-1.105	-1.093	-1.097
E_v	1.808	-1.724	-1.563	-1.931	-1.562	-1.932
$E_s - E_v$	0.466	0.818	0.442	0.826	0.469	0.835

质结界面两侧, GaAs 和 AlAs 的平均 sp^3 杂化能 E_s 是“对齐”的; 2. 在 SL1 或 SL2 界面分子层 (GaAs) 和 (AlAs) 的 E_s 值对齐的同时, 它们的价带顶 E_v 值随之改变, (GaAs) 分子层价带顶 E_v 高于 (AlAs) 分子层的 E_v 值, 显示出价带断错的特征; 3. 虽然 GaAs 的 E_s 和 E_v 值与 $(\text{GaAs})_1, (\text{GaAs})_1$ 分子层的 E_s 和 E_v 值不同, 但它们之间的 $E_s - E_v$ 值相当接近(差别小于 0.03 eV), 类似地 AlAs 与 $(\text{AlAs})_1, (\text{AlAs})_1$ 的 $E_s - E_v$ 值也相当接近. 因此可以认为, 由 GaAs 和 AlAs 构成 GaAs/AlAs 异质结时, 界面两侧 E_s 相互对齐过程是 GaAs 和 AlAs 能带的相对平移, 因而它们的 $E_s - E_v$ 值基本上保持不变. 上述三点结论是我们在 ΔE_v 理论计算中采用 E_s 作为参考能级的主要依据.

三、AlAs/GaAs, GaAs/Ge 和 AlAs/Ge 价带边不连续 ΔE_v 值的计算

如何选取合适的参考能级是 ΔE_v 理论计算中的关键问题. 正如 Martin^[7] 在介绍 ΔE_v 的各种理论计算方法时指出, 研究中需要解决的问题是: 对于构成异质结的两种材料, 分别选定适当的参考能级; 找出各自的价带边与参考能级的相对位置; 确定界面两侧的参考能级之间的相互关系. 上一节关于 GaAs 和 AlAs 在构成 GaAs/AlAs 界面前后 $E_s - E_v$ 值基本上不改变以及平均 sp^3 杂化能 E_s 在界面两侧相互对齐的主要研究结果正好表明 E_s 是计算 ΔE_v 值的一种合理的参考能级. 采用 E_s 作为参考能级, 对构成 A/B 异质结的 A, B 两种材料用上节介绍的方法分别计算它们的 $E_v(A)$, $E_s(A)$ 和 $E_v(B)$, $E_s(B)$ 之后, 再用 Harrison 等人^[8] 的 A/B 异质结 ΔE_v 的关系式

$$\Delta E_v = (E_s(A) - E_v(A)) - (E_s(B) - E_v(B)), \quad (5)$$

计算 AlAs/GaAs, GaAs/Ge 和 AlAs/Ge 的 ΔE_v 值. 计算时, 首先需要分别计算 AlAs, GaAs 和 Ge 的 E_v 和 E_s 值, 为了避免同其它计算方法进行比较时因能带计算方案不同而引入的影响, 我们在以下的 GaAs, AlAs 和 Ge 的 LMT0 能带计算中, 采用常规的做法, 也就是原子球和空球采用相同体积 ($\text{ESVF} = 0.5$), 将 3d 态作为芯态处理, 价电子态由原子球和空球的 s, p, d 分波态描述, 其中原子球的 d 态是没有填充价电子的空 d 态. 由于 AlAs 和 Ge 的空 d 态相应能带(简称空 d 带)比 sp^3 杂化反键态构成的 4 个导带能量高些, 而 GaAs 的空 d 带位于较低能区, 因此, 从 GaAs, AlAs 和 Ge 的 4 个价带和 4 个最低导带本征值包含的分波态的计算结果可以直接了解到, 三种材料的 4 个价带以及 AlAs 和 Ge 的 4 个最低导带均属于 sp^3 杂化态, 因而可以直接引用(3)式计算它们的 E_v 和 E_s 值,

表 2 $k = 2\pi/a(1/4, 1/4, 1/4)$ 导带本征态中包含的 Ga 和 As 原子球分波态

本征值 (eV)	Ga 原子球分波态			Al 原子球分波态		
	s	p	d	s	p	d
0.29	0.27	0.12	0.02	0.15	0.09	0.07
2.51	0.00	0.00	0.94	0.00	0.02	0.01
2.51	(同上)			(同上)		
3.42	0.00	0.38	0.04	0.00	0.12	0.16
3.42	(同上)			(同上)		
4.09	0.01	0.01	0.87	0.02	0.02	0.01
5.19	0.07	0.15	0.08	0.05	0.34	0.05

但是在 GaAs 的 4 个最低导带中包含着 2 个空 d 带, 需要另行处理. 作为例证, 表 2 列出 GaAs 在 $k = 2\pi/a(1/4, 1/4, 1/4)$ 的最低的 7 个导带的本征值及它们所包含的原子球 Ga 和 As 的分波态. 可以看到, 其中 2.51eV 的 2 个导带和 4.09eV 的导带是空 d 带, 其余的 4 个导带才是 sp^3 杂化态相应的能带. 因为(3)式 E_s 所表示的是 sp^3 杂化的反成键态的能量, 所以计算 E_s 时必须根据导带各本征值的分波态的计算结果, 将低于 sp^3 杂化的 4 个导带的 d 带剔除掉, 这样才能得到正确的 E_s 值和 E_x 值. 表 3 列出 AlAs, GaAs 和 Ge 的价带顶 E_v 、成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_s 、平均 sp^3 杂化能 E_x 和 $E_x - E_v$ 的最后计算结果. Tersoff^[2] 提出中性能级 E_B 的概念并将 E_B 作为参考能级研究了 ΔE_v , Cardona 等人^[3] 也采用介电函数中间能级 E_D 作为参考能级计算了许多半导体异质结的 ΔE_v 值. 表 3 分别列出他们计算中所得 $E_B - E_v$ 和 $E_D - E_v$ 值.

表 3 成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_s 、平均 sp^3 杂化能 E_x 和价带顶 E_v , $E_x - E_v$ 的计算结果以及文献[2]和[3] $E_B - E_v$ 和 $E_D - E_v$ 的计算结果 (单位: eV)

	E_b	E_s	E_x	E_v	$E_x - E_v$	$E_B - E_v$	$E_D - E_v$
AlAs	-6.220	3.743	-1.238	-1.637	0.399	1.05	0.92
GaAs	-6.579	3.675	-1.452	-1.400	-0.052	0.50	0.55
Ge	-6.294	3.612	-1.341	-0.818	-0.523	0.18	0.03

从表 3 可以看到, 文献[2]的 $E_B - E_v$ 值和文献[3]的 $E_D - E_v$ 值相当接近, 也就是说 E_B 和 E_D 均位于价带顶 E_v 的上方且位置互相靠近. 我们的 $E_x - E_v$ 值与 $E_B - E_v$ 或 $E_D - E_v$ 差别较大, 且存在符号相反的现象, 这表明, 我们所采用的 E_x 与 E_B 或 E_D 是不同的. E_x 较靠近价带顶且可以处于价带顶的上方(例如 AlAs), 也可能处于价带顶的下方(例如 GaAs 和 Ge).

表 4 本文 ΔE_v 计算结果与文献[2], [3], [1] 的 CNP, DME 和 SCIC 以及他们引用的实验结果(Exp)的比较 (单位: eV)

	本 文	CNP	DME	SCIC	Exp
AlAs/GaAs	0.45	0.55	0.43	0.37	0.55, 0.42
GaAs/Ge	0.47	0.32	0.51	0.63	0.56
AlAs/Ge	0.92	0.87	0.87	1.05	0.95

表 4 列出以 E_x 作为参考能级, 根据表 3 数据结果由(5)式计算得到的 ΔE_v 值. 表中

同时列出近年来几种典型的理论计算结果和实验值。从表 4 可以直接看到, 我们的计算结果和这些基于密度泛函的不同理论计算方法所得结果相当接近。在与实验值的符合程度上, 我们的方法也不亚于其它的理论方法。

- [1] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1055.
- [2] J. Tersoff, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4874.
- [3] M. Cardona and N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6182.
- [4] A. B. Chen and A. Sher, *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 5360.
- [5] 王仁智、黄美纯, *物理学报*, **37**(1988), 1585.
- [6] 黄美纯、王仁智、朱梓忠, *厦门大学学报(自然科学版)*, **25**(1986), 270.
- [7] R. M. Martin, in "Surface Physics", Ed. Xie Xide, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd (1987), p. 14
- [8] W. A. Harrison and J. Tersoff, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1068.

A THEORETICAL CALCULATION OF VALENCE-BAND OFFSETS AT HETEROJUNCTIONS

WANG REN-ZHI HUANG MEI-CHUN

Department of Physics, Xiamen University, Xiamen, 361005

(Received 12 November 1990)

ABSTRACT

Basing on the density functional theory and LMTO-ASA band method, we study the properties of an average hybridization energy E_s of sp^3 hybrid orbital, near the interface in semiconductor superlattice. It is shown that the E_s can be considered as a reference energy level for calculating the valence-band offsets ΔE_v at heterojunctions. The results indicate that the theoretical values of the ΔE_v obtained with this method for several heterojunctions are in agreement with other theoretical and experimental results.

PACC: 7340L; 7125T