

应力对 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 超晶格体内和表面电子结构的影响

王恩哥¹⁾ 章立源 王怀玉

北京大学物理系, 北京, 100871

1990 年 5 月 22 日收到

考虑到应力对超薄层 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 结构中 Ga-P 和 In-P 键长的作用为均匀分布的情况, 本文提出在紧束缚近似下, 将应力的影响直接反映到 Harrison 的交迭积分项中。并利用 Recursion 方法全面计算了由 Keating 模型确定的稳定 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 超晶格体内和表面的电子结构。结果表明, 这种材料的带隙为 1.88 eV, 它比体材料 GaP (2.91 eV) 和 InP (1.48 eV) 的平均值小 0.31 eV。通过对辅助模型的研究, 可以发现随键长应力的增大, 系统带隙加宽, 费密能级移动。同时计算得到的各晶位上原子的电子占有数结果清楚地反映了 InP 的离化程度比 GaP 高。最后证明这类应力超晶格(111)表面有类似的 $SP_x + P_x - P_y$ 退杂化轨道存在, 但是各分波轨道对它的贡献与 $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1(001)$ 超晶格中(001)表面的相应情况是不同的。

PACC: 7120; 7360; 6865

一、引 言

随着现代晶体生长技术的日益完善, 用晶格常数失配较大的材料制备成的应力超晶格已经成为现实^[1-5]。特别是由于应力的作用将能够灵活地改变能带结构, 即所谓的能带工程, 以及由此引出的在光电子学方面潜在应用前景^[6], 近几年来对它们的研究吸引了人们越来越多的注意力。

因为 GaP 和 InP 的晶格常数失配大于 7%, 这样对 GaP/InP 系材料的讨论是研究应力超晶格最典型的例子之一。1989 年 Nelson 等人^[5]首先利用自洽总能的赝势方法, 讨论了 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(001)$ 短周期应力超晶格的稳定性。之后不久, Kurimoto 等人^[7]在局域密度泛函理论基础上, 采用自洽全势线性缀加平面波 (FLAPW) 方法得到了 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 超晶格的电子结构。但是由于局域密度近似的限制, 他们对体材料 GaP 和 InP 的计算结果与实验值差 1 eV 左右。最近的衍射实验^[8]证明了 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 应力超晶格的有序性, 并发现这种材料的带隙比无序合金小 80 meV。显然进一步深入研究 GaP/InP 应力超晶格的电子结构是十分有意义的。

1) 现在地址: 中国科学院物理研究所, 北京; 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳。

本文在紧束缚近似下,利用 Recursion 方法^[9]全面讨论 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1$ (111)应力超晶格体内和表面的电子结构。计算中我们提出将应力对键长的影响直接考虑在 Harrison^[10] 给出的交迭积分项上。为了进一步研究应力对这类超晶格能带结构及各元素原子价的影响,除讨论由 Keating 模型^[11]得到的稳定结构外,还同时建立了两个假设的应力超晶格模型,并与体材料 GaP 和 InP 的计算结果作了比较。

二、计算方法与物理模型

在 Recursion 方法^[9]中,首先定义一组完备的正交集 $\{u_m\}$, 它们可表示为原子轨道 $|\varphi_n\rangle$ 的线性组合。系统哈密顿量 H 的作用使这组基矢满足

$$\begin{aligned} H|u_0\rangle &= a_0|u_0\rangle + b_1|u_1\rangle, \\ H|u_1\rangle &= b_1|u_0\rangle + a_1|u_1\rangle + b_2|u_2\rangle, \\ &\dots\dots\dots \\ H|u_m\rangle &= b_m|u_{m-1}\rangle + a_m|u_m\rangle + b_{m+1}|u_{m+1}\rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

由此可得到递推关系

$$b_{m+1}|u_{m+1}\rangle = H|u_m\rangle - a_m|u_m\rangle - b_m|u_{m-1}\rangle. \quad (2)$$

这样只要选择了初态 $|u_0\rangle$, 原则上就可以知道任何一个 $|u_m\rangle$ 。事实上,集合 $\{u_m\}$ 中各矢量将表为 $H|u_0\rangle, H^2|u_0\rangle, H^3|u_0\rangle, \dots$ 的函数。哈密顿量每作用一次,相应的 $|u_m\rangle$ 对初态 $|u_0\rangle$ 的物理影响就会越来越小,这使得在实际计算中可以采取截断近似。我们曾证明^[12-15] 在计算 III-V 族半导体超晶格和高 T_c 氧化物超导材料的电子结构时, Recursion 链长取 30 就可以保证计算结果的相对误差小于 3%。

在由(2)式定义的矢量空间下,系统哈密顿量具有简单的三对角形式 H^{tri} , 因此

$$[E - H^{\text{tri}}] = \begin{bmatrix} E - a_0 & -b_1 & & 0 \\ -b_1 & E - a_1 & -b_2 & \\ 0 & -b_2 & E - a_2 & -b_3 \\ & \ddots & \ddots & \ddots \end{bmatrix}. \quad (3)$$

假设这个矩阵的行列式为 $|D_0|$, 同时用 $|D_j|$ 代表去掉 $|D_0|$ 的前 j 行和前 j 列后的行列式,由数学上的行列式展开规则有

$$|D_j| = (E - a_j)|D_{j+1}| - b_{j+1}^2|D_{j+2}|. \quad (4)$$

这样初态 $|u_0\rangle$ 的格林函数将由(3)式逆矩阵的第一个对角元给出

$$\begin{aligned} \langle u_0|[E - H^{\text{tri}}]^{-1}|u_0\rangle &= \frac{1}{|D_0|/|D_1|} \\ &= \frac{1}{[(E - a_0)|D_1| - b_1^2|D_2|]/|D_1|} \\ &= \frac{1}{E - a_0 - \{b_1^2 - [E - a_1 - (b_2^2/\dots)]\}}. \end{aligned} \quad (5)$$

从而由格林函数的虚部就可以求出格点态密度

$$\rho_0 = -\pi^{-1}\text{Im}\langle u_0|[E - H^{\text{tri}}]^{-1}|u_0\rangle. \quad (6)$$

对于任意一个格点都可以得到相应的(6)式,同时总态密度为各格点态密度之和。

对于由半导体材料生长的超晶格,电子主要在格点周围作局域轨道运动。因此本文采用紧束缚近似,其哈密顿量的矩阵元由 Harrison^[9] 给出的交迭积分形式

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm}(\hbar^2/m_e)(d + \Delta\delta)^{-2} \quad (7)$$

确定。这里 l (或 l') 代表原子轨道, m 代表键型, $\hbar^2/m_e = 7.62\text{eV} \cdot \text{\AA}$, 普适常数 $\eta_{ll'm}$ 取文献[9]的结果。

值得注意的是,由于考虑应力的存在,已经对原来的 Harrison 积分式作了修正,即(7)式中 d 是相应没有应力形变时的体材料键长, $\Delta\delta$ 是由于应力的影响而引起的键长变化量。这样就可以直接将应力的作用体现在由交迭积分给出的系统哈密顿量中。提出这种假设的依据是大量的实验表明^[8],由超薄层组成的这类超晶格结构中,应力的作用主要引起界面两侧原子间键长的拉伸或压缩,以调整界面的匹配情况,而这种应力效应对短周期 $(\text{GaP})_i/(\text{InP})_i$ 结构是均匀的^[9]。通过本文与自洽全电子能带计算的结果^[7]比较,可以证明这里采取的上述假设是合理的。

图 1 给出 $(\text{GaP})_i/(\text{InP})_i(111)$ 的理想结构。而实际对应的稳定结构应由 Keating 模型^[11,7]确定。表 1 列出三种将要计算的 $(\text{GaP})_i/(\text{InP})_i(111)$ 超晶格模型。其中模型 I 取自稳定结构的数值。为了进一步讨论和比较应力对超晶格电子结构的影响,这里

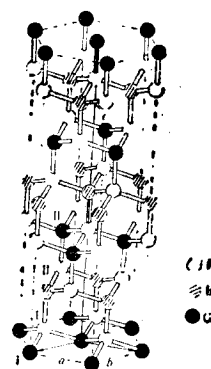


图 1 $(\text{GaP})_i/(\text{InP})_i(111)$ 超晶格的理想模型

表 1 $(\text{GaP})_i/(\text{InP})_i(111)$ 结构的计算模型与费密能级

模 型	I	II	III	IV	V
$ a = b (\text{\AA})$	3.9746	3.9746	3.9746	3.8545	4.1497
$ c (\text{\AA})$	19.7192	19.6412	19.4717	18.8833	20.3293
(z 方向上的原子坐标, $\text{\AA}$)					
Ga(I)	0	0	0	0	
P(I)	0.7315	0.5538	0.8112	0.7867	
In	3.2713	3.0954	3.2453		0
P(II)	4.2139	4.1855	4.0565		0.8470
Ga(II)	6.5730	6.5470	6.4905		
(键长, $\text{\AA}$)					
In—P(I)	2.5398	2.5410	2.4339		
In—P(II)	2.4807	2.5410	2.4339		
Ga(I)—P(I)	2.4085	2.3608	2.4339		
Ga(II)—P(II)	2.3590	2.3608	2.4339		
In—P					2.5410
Ga—P				2.3608	
(费密能级, Ryd)					
$E_F(\text{Ryd})$	-0.5600	-0.5788	-0.5448	-0.5820	-0.5551

又利用了另外两个假设模型. 其中模型 II 取 $|c|/|a| = 4.9417$, 同时 Ga—P 和 In—P 的键长分别取自体材料的对应值. 模型 III 对应的是理想闪锌矿结构, 即 $|c|/|a| = 4.8990$, 而且键长均匀相等, 取两种体材料的平均值 $2.4339 \text{ \AA}$. 此外, 本文还分别计算了体材料 GaP (模型 IV) 和 InP (模型 V) 的情况, 并进行比较.

利用图 1 可以知道, 在垂直生长方向的平面上, 标记为 I 的 Ga(I) 原子层和 P(I) 原子层构成 GaP 层, 同时 In 原子层和 P(II) 原子层构成 InP 层. 由表 1 给出的数据能够计算出各模型键长相对体材料的变化量. 结果表明, 在我们研究的三种超晶格模型中, 模型 III 的应力最大, 其次为模型 I, 然后为模型 II.

三、应力对体电子结构的影响

首先对不同的模型计算它们的电子结构, 并利用对总电子态密度的积分求出各种情

况下超晶格的费密能级 (见表 1).

值得注意的是, 随着系统应力的增大, 相应的费密能级有所降低.

图 2 给出 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 超晶格稳定结构 (模型 I) 中, 各原子格点的局域态密度和 P_y 分波态密度. 结果表明, 对于 V 族原子最低的价带态主要来自 S 分波的贡献, 最高的价带态来自 P 轨道. 而对 III 族原子 In 和 Ga, 由于 S 态劈裂增大, 它对价带顶仍有贡献. 同样计算了模型 II 和 III 的电子结构, 其部分原子的局域态密度以及分波态密度结果已由图 3 和图 4 示出.

由对各种 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 超晶格模型的计算可知, 模型 I 的带隙为 1.88 eV , 模型 II 为 1.30 eV , 模型 III 为 2.02 eV . 这个结果很有意义, 因为如果注意到各模型应力的变化 (模型 II < 模型 I < 模型 III), 就会发现随着应力的增大, 这类超晶格的带隙有变宽的趋势. 这点与文献[7]的报道完全一致. 同

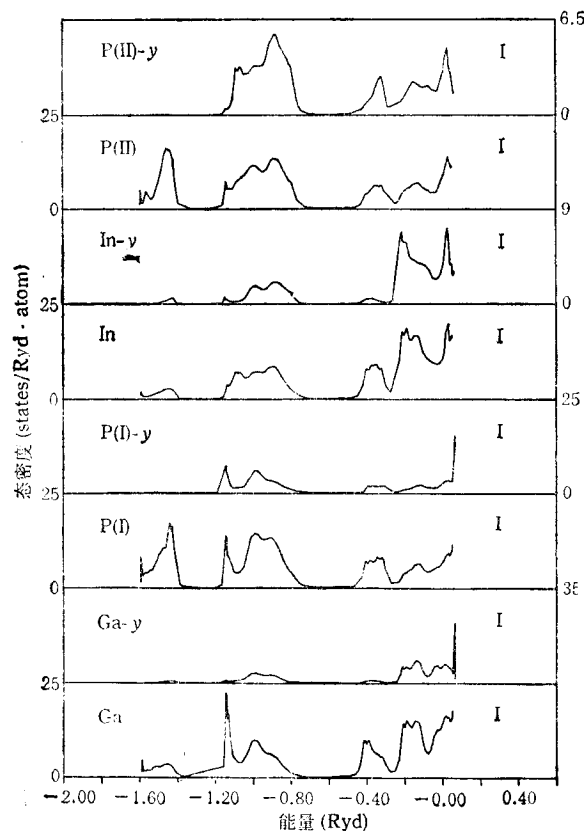


图 2 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 稳定超晶格结构中, 各原子格点的局域态密度和 P_y 分波态密度

时进一步的计算还表明 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 超晶格中, 价带顶来自 InP 区的 P 原子; 而导带底位于 GaP 区. 这些与文献[12, 17]讨论 GaAs/AlAs 超晶格界面处的情况十分相似. 即在界面处相对于费密能级的价带能量与阴离子原子的电负性有很强的关联, 而与

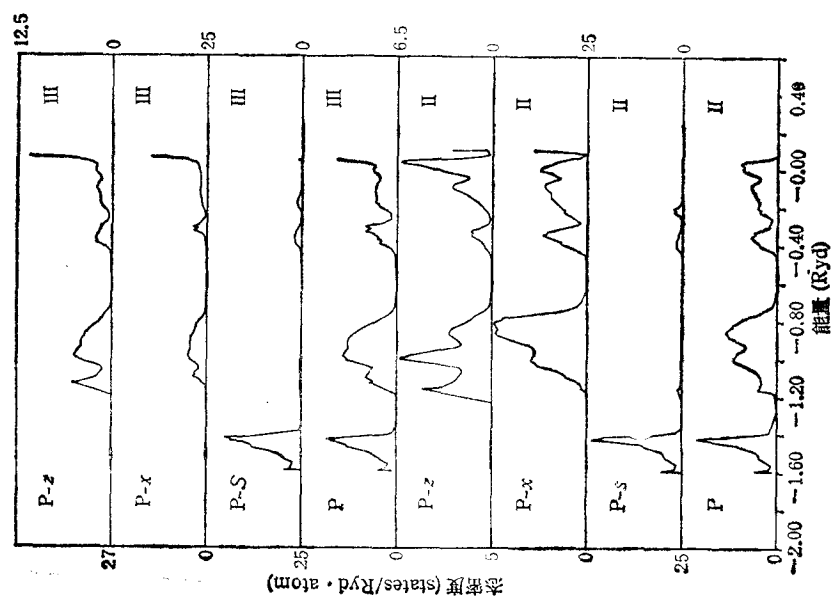


图4 模型II和III中,P原子的局域态密度与分波态密度比较

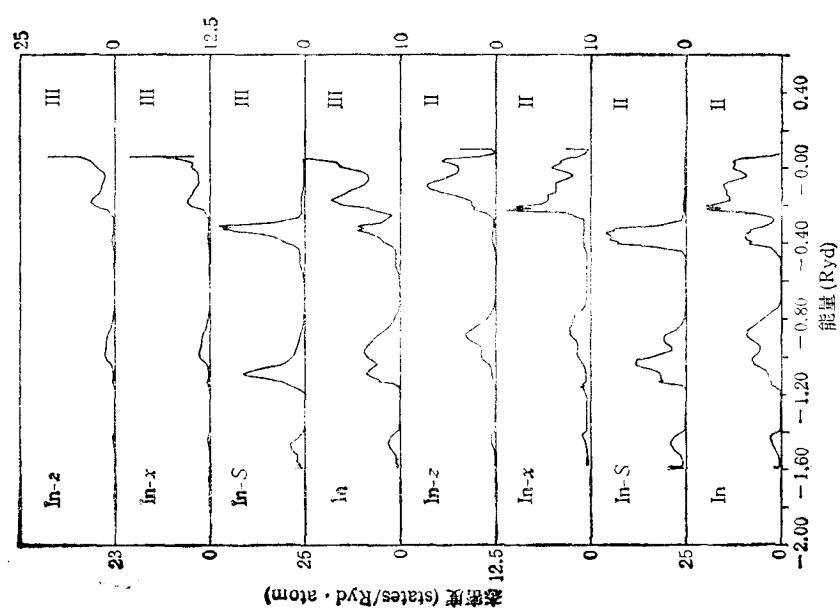


图3 模型II和III中,In原子的局域态密度与分波态密度比较

阳离子是什么几乎无关。

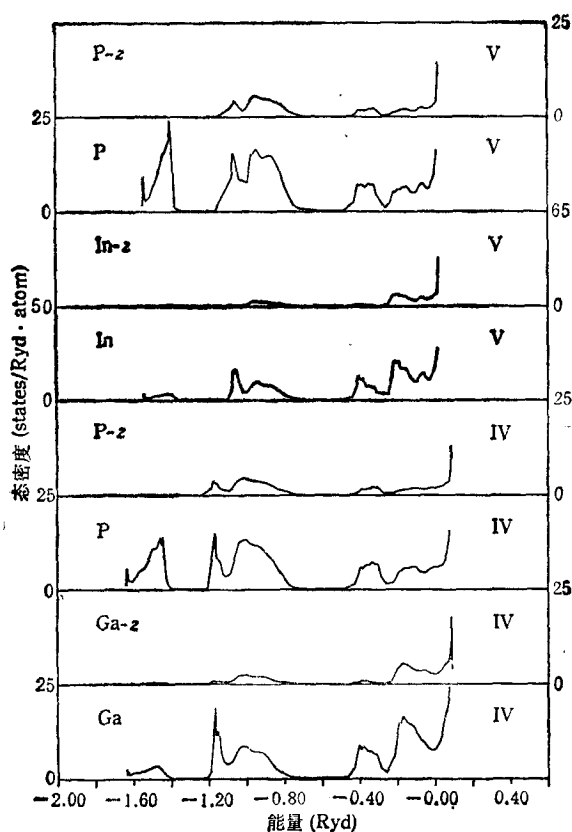


图5 体材料 GaP(IV) 和 InP(V) 中,各晶位的局域与分波态密度

为了与实验情况比较,计算了体材料 GaP (模型 IV) 和 InP (模型 V) 的电子结构。它们对应的带隙分别为 2.91eV 和 1.48eV。这与 Onton 等人^[16]的实验值 2.77eV (GaP) 和 1.34eV (InP) 基本符合。体材料 GaP 和 InP 中,各晶位上的局域电子结构如图 5 所示。

利用上面的结果,发现对稳定结构,由于应力和有序势的作用,其对应的带隙比 GaP 和 InP 体材料带隙的平均值小 0.31eV。这与 Kurimoto 等人^[7]用赝势方法计算的结果 0.33eV 几乎一样。实验上至今还没有这方面的直接报道。但 Onton 等人^[16]通过阴极发光和光致发光实验指出, $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 无序合金的带隙比对应的体材料平均值要下降 0.19eV 左右。同时最近 Gomyo 等人^[8]又进一步发现,超晶格的有序势还将使带隙在无序合金对应值的基础上再减少 0.08eV。这样可以间接推出 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1$ 超

晶格的带隙比体材料平均值大约小 0.27eV。显然本文的结果与实验值是一致的。

四、不同格点的电荷转移与原子分波轨道上电子占有数

根据电子按能量分布原则,可以通过对固体中原子的局域态密度到费密能级的积分来确定该原子上的价电子数。这样不同格点上原子相对其处于自由状态时的电子得失(转移)为

$$\Delta N_l = N_l - N^{-1} \sum_{\alpha, l, \eta \leq l} |\varphi_{\alpha}^{\eta}(l)|^2, \quad (8)$$

式中 N_l 是自由原子 l 的价电子数, $\varphi_{\alpha}^{\eta}(l)$ 是这个原子上对应第 α 价轨道的本征函数分量。可以把由(8)式定义的 ΔN_l 称为固体中处于格点 l 上的原子的原子价。

这里计算了不同模型中所有晶位上原子的价电子数。本文的结果表明,随着系统键长应力的增大, $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 超晶格 InP 层内 V 族原子 P(II) 上的价电子数逐渐减少(如对模型 II, P(II) 原子上的价电子数为 5.352; 对模型 I 为 5.262, 对模型 III 则

降至 5.219), 而 GaP 层内 P(I) 原子上的价电子数增多(见图 6)。与此对应, 随应力的增大, InP 层内 In 原子上价电子数也有下降的趋势, 但变化很小, 而 GaP 层内 Ga 原子上价电子数增多的趋势较明显(见图 7)。产生这种现象的原因是应力的作用将改变体内原子之间的键长, 而 S 与 P 轨道间的 Harrison^[6,9] 交迭积分势直接与 $(d + \Delta\delta)^2$ 成反比。因此应力的增减直接影响到原子间相互作用势的大小, 并进一步引起系统体电子结构和费密能级位置的改变。这样按能量分布原则计算价电子数时, 必然会发生相应的变化。

同时本文还给出不同晶位上各种原子分波轨道上的电子占有数(见表 2)。它从另一

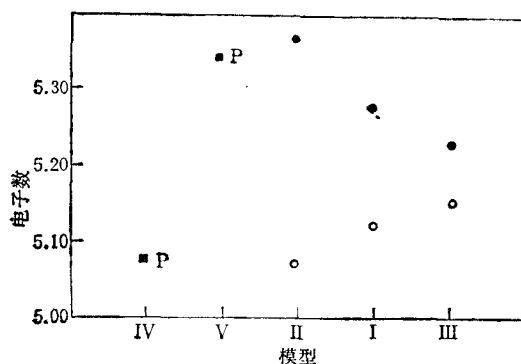


图 6 V 族原子 P 上的价电子数随应力的变化
横坐标从左至右为各模型应力的增大方向;
● 为 P(II) 原子; ○ 为 P(I) 原子

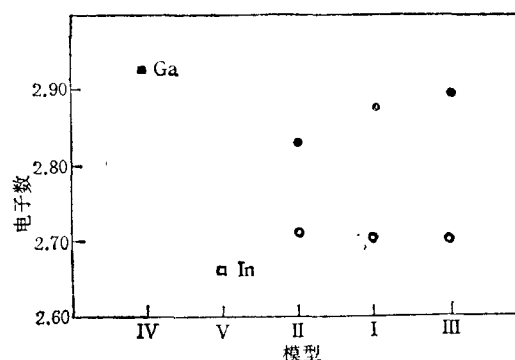


图 7 III 族原子 Ga 和 In 上价电子数随应力的变化
横坐标从左至右为各模型应力的增大方向;
● 为 Ga 原子; ○ 为 In 原子

表 2 按能量分布得到的 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 应力超晶格中各原子分波轨道上的电子数

模型 \ 原子 \ 分波轨道		S	P_x	P_y	P_z
I	Ga	1.1319	0.5920	0.5919	0.5836
	P(I)	1.6771	1.1348	1.1374	1.1763
	In	1.0401	0.5543	0.5529	0.5664
	P(II)	1.6929	1.2058	1.2043	1.1585
II	Ga	1.1124	0.5914	0.5996	0.5535
	P(I)	1.6596	1.1207	1.1190	1.1675
	In	1.0604	0.5335	0.5326	0.5920
	P(II)	1.7131	1.2298	1.2307	1.1783
III	Ga	1.1484	0.5868	0.5870	0.5853
	P(I)	1.6812	1.1483	1.1455	1.1786
	In	1.0253	0.5660	0.5575	0.5665
	P(II)	1.6850	1.1882	1.1881	1.1576
IV	Ga	1.1294	0.6020	0.6029	0.6020
	P	1.6512	1.1365	1.1363	1.1387
V	In	1.0406	0.5437	0.5437	0.5437
	P	1.7193	1.2036	1.2023	1.2021

个侧面,进一步反映了 III 族和 V 族原子的 S 与 P 轨道上电子数受应力影响而引起的变化,以及不同情况下各分波轨道对交迭积分的贡献。

五、表面态的退杂化效应

由于表面结构失去平移周期性,一般的能带论方法往往要人为地引入各种假设,这常

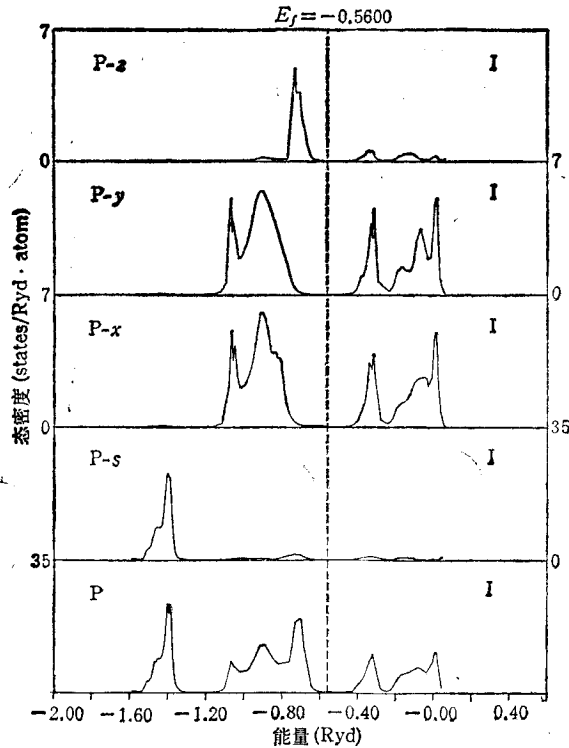


图8 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1$ (111) 应力超晶格的(111)表面 P 原子局部电子结构

给计算带来新的困难。从第二节中 Recursion 方法的推导过程可见,这种方法的最大特点是它对研究的物理对象没有加任何对称性的限制。所以不同于 Bloch 能带论方法, Recursion 理论特别适合于计算非完整和非周期性系统的电子结构。本文采用这种方法计算了 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ 应力超晶格的(111)表面电子结构。

与体内情况比较,可以发现由于表面层原子的悬挂键作用,将引起表面原子上电荷的重新分布。例如,由图 8 给出的(111)表面 P 原子的局部态密度和分波态密度可知,表面态明显向 E_F 靠近,因此在能隙中将有表面态存在,这会造成表面处的能带弯曲。由于这种影响,表面 P 原子的占据带宽比体内的相应情况增加 17%。

体内各原子的 S 轨道与 P_x, P_y , P_z 轨道的杂化程度基本是均匀的。而对表面情况,由图 8 易见, SP_z 轨道杂化明显优于 $SP_x(=SP_y)$ 杂化。这点有力地说明了表面态将发生退化现象,形成类似 $SP_z + P_x - P_y$ 的表面杂化轨道。但是应该注意到,这与 $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1$ (001) 超晶格中(001)表面 As 原子的情况^[17]是不同的。在 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1$ (111) 超晶格中, (111)表面 P 原子 P_z 分波向费密能级的偏移比 P_x 和 P_y 大。从降低能量的观点可以得出,表面将发生再构,预期原子的基能级会有所移动。

六、结 论

在紧束缚近似下,本文提出将应力对键长的影响直接反映到 Harrison 交迭积分项中。并用 Recursion 方法计算了短周期 $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1$ (111) 超晶格体内和表面的电

子结构。对于由 Keating 模型得到的稳定结构, 其带隙为 1.88eV, 这比体材料 GaP (2.91eV) 和 InP (1.48eV) 的平均值小 0.31eV。本文结果与现有的理论计算值和实验值相符。这进一步证明, 本文采用的由 Harrison 交迭积分建立不匹配多薄层系统哈密顿量的方法, 在讨论应力问题时是合理的。利用对具有不同 Ga—P 和 In—P 键长的辅助模型的计算, 本文讨论了应力对这类超晶格电子结构的影响。可以证明, 随键长应力的增大, 系统带隙加宽, 费密能级有所降低。在进一步考虑了电子按能量分布原则基础上, 得到了不同模型下各晶位上原子的电子占有数。它清楚地反映了 InP 的离化程度比 GaP 高, 这将导致电荷分布的偏移。最后本文证明了 (111) 表面有类似的 $SP_z + P_x - P_y$ 退杂化轨道存在, 同时指出各分波对它的贡献与 $(\text{GaAs})_1/(\text{AlAs})_1(001)$ 超晶格的 (001) 表面情况是不同的。在对体材料 GaP 和 InP 的电子结构进行计算后, 分别与上面的结果做了比较和讨论。

作者王恩哥和王怀玉对刘福绥教授、王崇恩教授在计算过程中所给予的帮助和讨论, 表示衷心的感谢。

- [1] P. Voisin, C. Delalande, M. Voos, L. L. Chang, A. Segmeller, C. C. Chang and L. Esaki, *Phys. Rev.*, **B30**, (1984), 2276.
- [2] P. L. Gourley and R. M. Biefeld, *Appl. Phys. Lett.*, **45**, (1985), 749.
- [3] M. Jaros, K. B. Wong and M. A. Gell, *Phys. Rev.*, **B31**, (1985), 1205.
- [4] I. Morrison and M. Jaros, *Superlattices and Microstructures*, **2** (1986), 329.
- [5] J. S. Nelson and I. P. Batra, *Phys. Rev.*, **B39** (1989), 3250.
- [6] J. C. Bean, L. C. Feldman, A. T. Fiory, S. Nakahara and I. K. Robinson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2** (1984), 436.
- [7] T. Kurimoto and N. Hamada, *Phys. Rev.*, **B40** (1989), 3889.
- [8] A. Gomyo, T. Suzuki and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, (1988), 2645.
- [9] R. Haydock, *Solid State Phys.*, **35** (1980), 216.
- [10] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids*, W. H. Freeman and Company, San Francisco (1980).
- [11] P. N. Keating, *Phys. Rev.*, **145** (1966), 637.
- [12] En-Ge Wang, Li-Yuan Zhang and Huai-Yu Wang, *J. Phys.: Condensed Matter*, **1**(1989), 8065.
- [13] En-Ge Wang, Li-Yuan Zhang and Huai-Yu Wang, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **155** (1989), 587; *Ibid.* **158** (1990), 589.
- [14] 王恩哥、章立源、王怀玉, 半导体学报, **11**, (1990), 243.
- [15] Huai-Yu Wang, Fu-Sui Liu and En-Ge Wang, *Chin. Phys. Lett.*, **6** (1989), 297.
- [16] A. Onton, M. R. Lorenz and W. Reuter, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971), 3420.
- [17] 王恩哥、章立源、王怀玉, 固体电子学研究进展, **10**(1990), 252.

EFFECT OF STRAIN ON THE BULK AND THE SURFACE ELECTRONIC STRUCTURES OF $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ SUPERLATTICE

WANG EN-GE ZHANG LI-YUAN WANG HUAI-YU

Department of Physics, Peking University, Beijing, 100871

(Received 22 May 1990)

ABSTRACT

Under the tight-binding formalism, this paper suggests that effect of strain can be considered in terms of Harrison's interatomic matrix elements, taking account of the homogeneous bond stretching and bond bending in ultrathin layer $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ systems. Using recursion method, we have calculated the bulk and the surface electronic structures of the stable $(\text{GaP})_1/(\text{InP})_1(111)$ superlattice determined by the Keating model. Our result shows that its band gap is 1.88 eV, which is smaller by 0.31 eV than the average of the calculated gaps of bulk GaP(2.91 eV) and InP(1.48 eV). As compared with the calculated auxiliary systems, we find that the band gaps of the superlattices become larger and the Fermi levels become lower with the increasing of the strain of the bond length. Furthermore, the obtained number of the occupied electrons on different sites clearly shows that InP is more ionic than GaP. Finally, we show the existence of an approximate $SP_x + P_x - P_y$ dehybrid on (111) surface of this strained-layer superlattice and point out that the contribution of S or P partial orbital of a (111) surface atom to this dehybrid is different from the case of a (001) surface atom of GaAs/AlAs (001) superlattice.

PACC: 7120; 7360; 6865