

# 应变层超晶格 $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$ 电子结构的 LMTO 计算\*

柯三黄<sup>1)</sup> 王仁智<sup>2)</sup> 黄美纯<sup>3)</sup>

厦门大学物理系, 厦门 361005

1993 年 1 月 5 日收到

基于 Linearized-Muffin-Tin Orbitals (LMTO) 能带方法, 采用内部求和计入空 d 轨道的处理, 对  $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$ , ( $n=1, 2, 3$ ) 应变层超晶格的电子结构进行了第一性原理计算. 得出了其能带结构, 态密度分布 (对  $n=1$ ). 考察了 In 4d 轨道对能带计算的影响, 并采用冻结势方法求出了  $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$ , ( $n=1, 2, 3$ ) 的价带边不连续值  $\Delta E_v$ . 结果表明在该系统中, 体性质在紧靠界面的分子层中就得到恢复. 本文得出的  $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$  系统的价带结构与大计算量的线性缀加平面波 (FLAPW) 方法的结果相当一致. 本文得出的  $\Delta E_v$  值与用芯态能级和平均静电势作为参考能级的 FLAPW 计算以及实验值有很好的-一致性. 由于本文方法只需很小的计算量且有较好的精度, 对于多层应变层超晶格电子结构的研究将是有效的方法.

PACC: 7125C; 7125T; 7320

## 一、引 言

随着分子束外延和金属有机物汽相淀积等现代晶体外延生长技术的发展, 使人们能够制造出各种高质量的超薄层量子阱和超晶格材料. 在这些人工材料中由于量子阱结构或超晶格人工周期的引入, 使其具有很多天然晶体所不具备的光电性质, 因而在半导体激光和光纤通信等领域具有广阔的应用前景. 其中在应变层超晶格 (SLS) 中, 由晶格失配而引起的弹性形变 (层的厚度小于临界厚度时) 使得超晶格中每一层的能带结构发生改变, 从而为材料的器件设计提供了新的自由度. 因此这一类材料的电子性质已吸引着越来越多的实验和理论的研究工作, 其中含 In 的化合物异质结构由于其窄的直接带隙和长波光行为非常适合应用于半导体激光, 且其电子结构可以用不同的应力状况加以调整, 因而得到广泛的实验研究<sup>[1-3]</sup>, InAs-InP 系统尤其成为主要的实验对象<sup>[2]</sup>. 而目前在第一性原理性的理论研究方面还相当少, 主要是赝势方法和 FLAPW 方法对几种材料所作的计算<sup>[4-6]</sup>. 这两种方法计算量都非常大 (对于单层的超晶格就要用到 700 至几千阶的久期方程). 在中型计算机条件下, 即使对薄层结构都难以完成其计算, 而对于多层结构的研究尤显困难. 本文应用全电子势, 标量相对论性的 LMTO-ASA 能带方法, 在久期矩阵中采用内部求和计入空 d 轨道的处理 (对于 (1+1)SLS 久期矩阵仅为  $32 \times 32$ ) 对  $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$  SLS 的电子结构进行了第一性原理的自洽计算, 得出了 (1+1)SLS 的能带结构和态

\* 国家自然科学基金及福建省自然科学基金资助的课题.  
1)2)3) 中国高等科学技术中心 (世界实验室), 北京 100080.

密度分布,考察了 SLS 的带隙和价带顶,导带底的分波构成,并采用冻结势方法求出了 SLS 的  $\Delta E_v$  值. 本文得出的能带结构与 FLAPW 的结果相当一致. 本文得出的  $\Delta E_v$  值与用芯态能级和平均静电势作为参考能级的 FLAPW 计算以及实验值符合得很好. 由于本文方法具有高的计算效率,同时又有较好的精度,对于多层应变层超晶格系统的电子结构研究将是很有用的方法.

## 二、计算方法

### 1. $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$ SLS 原胞的构造

InAs 和 InP 的晶格常数分别为  $6.058 \text{ \AA}$  和  $5.869 \text{ \AA}$ ,晶格的失配量为  $3.2\%$ ,当它们构成应变层超晶格时,InAs 层和 InP 层将发生弹性形变以达到平面内晶格常数( $a_{\parallel}$ )的匹配

$$a_{\parallel} = a_1 \left( 1 + \frac{f}{1 + Gh_1/h_2} \right),$$

$$G = [C_{11}^1 + C_{12}^1 - \frac{2(C_{12}^1)^2}{C_{11}^1}] / [C_{11}^2 + C_{12}^2 - \frac{2(C_{12}^2)^2}{C_{11}^2}], \quad (1)$$

其中  $f$  为失配量, $h_1, h_2$  为两种材料的层厚, $a_1, a_2$  为两种材料的晶格常数, $C_{11}^1, C_{12}^1, C_{11}^2, C_{12}^2$  分别为第一种材料和第二种材料的弹性模量. 根据弹性能最小原理可得

$$a_{\perp}^i = a_i - \frac{2(a_{\parallel} - a_i)}{C_{11}^i} C_{12}^i \quad (i = 1, 2). \quad (2)$$

图 1 示出  $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$  的原胞结构 ( $D_{2d}^5(P4m2)$  对称) 和布里渊区.

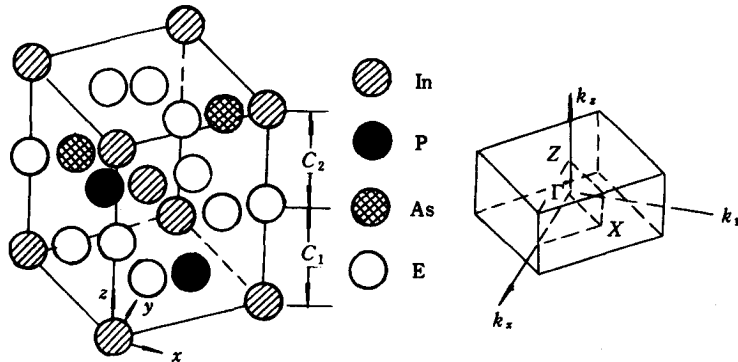


图 1  $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$  的原胞结构和布里渊区

由(1), (2)式可求出图 1 原胞中的三个待定量  $a_{\parallel}, C_1, C_2$ . 另一方面,对于  $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$  系统, Freeman 及其合作者<sup>[5]</sup>在研究其稳定性的时候曾使用 FLAPW 方法对其进行了总能计算,以确定其晶格常数( $a_{\parallel}, d_{\text{InAs}}, d_{\text{InP}}$ ). 该文得出的闪锌结构晶格常数与实验值相差  $< 0.005 \text{ \AA}$ . 本文中为了便于能带结构的比较,采用 Freeman 计算的结果(见表 1).

表 1 InAs, InP 和 (InAs)<sub>1</sub>(InP)<sub>1</sub>(001) 的晶格常数(Å)

	$a_0$	$a_{  }$	$C_1$	$C_2$
InAs	6.063			
InP	5.867			
(InAs) <sub>1</sub> (InP) <sub>1</sub> (001)		5.964	2.872	3.056

在 FLAPW 方法中,电子波函数在原子球内用分波展开,在球之间用平面波展开.在 Freeman 的计算中,各原子球的体积取得比相切球还小,并采用完整势,这样各原子球的相对大小变得不重要,实际上在 FLAPW 计算中取所有原子球的体积相等(半径为 2.3a.u.).在本文的 LMTO 计算中,对于 InAs/InP 这样的开结构,首先要在原胞中加入空原子球(位置见图 1)以反映间隙区的价电子行为,其次由于采用 ASA 交迭球近似,需要考虑应变后超晶格各层之间原子球和空球体积的相对配比.本文对于(1+1)SLS 采用以下的配比:

$$\text{InP 层: } \sum (V_{\text{原子球}} + V_{\text{空球}}) = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{||} \times \frac{\sqrt{2}}{2} a_{||} \times C_1, V_{\text{原子球}} = V_{\text{空球}}, \quad (3)$$

$$\text{InAs 层: } \sum (V_{\text{原子球}} + V_{\text{空球}}) = \frac{\sqrt{2}}{2} a_{||} \times \frac{\sqrt{2}}{2} a_{||} \times C_2, V_{\text{原子球}} = V_{\text{空球}}. \quad (4)$$

以上是(1+1)SLS 的情况,对(2+2),(3+3)SLS 的处理完全类似.

## 2. 由内部求和计入空 d 轨道的 LMTO 方法

LMTO 方法中使用的 MT 基函数为<sup>[7]</sup>

$$\chi_L^s(\mathbf{r}) = \frac{\Phi_{lm}(-l-1, \mathbf{r}-\mathbf{q})}{\sqrt{st/2}\Phi_u(-)} \delta \mathbf{q}' \mathbf{q} - \sum_{l'm'} \frac{\Phi_{l'l'm'}(l', \mathbf{r}-\mathbf{q}')}{2(2l'+1) \sqrt{s't'/2}\Phi_{l'l'}(t)} s_{l'l}^R, \quad (5)$$

$$\text{久期矩阵由 } \Omega, \pi \text{ 矩阵给出: } \mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{O} = \mathbf{\Pi}[\mathbf{\Omega} - (\mathbf{E} - \mathbf{E}_r)\mathbf{\Pi}], \quad (6)$$

其中  $L=q, t, l, m$ .  $s_{l'l}^R$  为结构常数. 所谓的内部求和计入空 d 轨道的处理是指在(5)式中让  $L$  包含 s, p 态, 而让  $L'$  包含 s, p, d 态. 也就是说把较高能量的未占据电子的 d 轨道的作用以内部求和的扰动方式计入到 MT 基函数和久期矩阵中去, 同时又不增加久期方程的阶数(对于(1+1)SLS 为  $32 \times 32$ ). 我们以前用此方法对晶格匹配的 (GaAs)<sub>1</sub>(AlAs)<sub>1</sub>(001) 的计算所得结果与从头赝势计算和 FLAPW 计算结果非常一致<sup>[8]</sup>. 此处理方法对研究多层的超晶格系统尤为方便. 本文继续采用上述方法并考察其合理性.

另外, 在 (InAs)<sub>n</sub>(InP)<sub>n</sub>(001) 中 In4d 轨道与价带比较靠近(浅 d 态), 本文对于(1+1)SLS 分别把此浅 d 态作为芯态和作为价态进行了自洽计算, 分析其影响(见结果和讨论部分).

## 3. 确定 $\Delta E_v$ 的冻结势方法

对于超晶格界面处价带边不连续值  $\Delta E_v$  的确定, 本文采用冻结势方法: 在对 (InAs)<sub>n</sub>(InP)<sub>n</sub>(001) 系统进行能带自洽计算后, 输出各原子球和空球的势参数, 然后把它们作为计算与超晶格分子层相对应的应变的体材料(四角结构)能带结构的输入, 并直接确定其价带顶  $E_v$  值, 最后由  $E_v(\text{InAs}) - E_v(\text{InP})$  给出  $\Delta E_v$  值. 本文考察了这一方法的合理性. 对于确定多层结构的  $\Delta E_v$  值, 这一方法比 Freeman 等人采用的以芯态能级作为参考的  $\Delta E_v$  确定方法更为方便, 因为在 Freeman 的方法中, 为了确定 bulk-like 分子层的  $E_v - E_{\text{core}}$  值,

首先需要由总能计算定出参考体材料的垂直晶格常数,然后对其进行能带自洽计算,而本文方法则没有此类计算.

### 三、结果与讨论

#### 1. 能带结构和带隙

本文采用前述的能带方法对 $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$ 的能带结构进行了自洽计算.图2给出(1+1)SLS的能带图,同时也给出 FLAPW 的结果,以便比较.

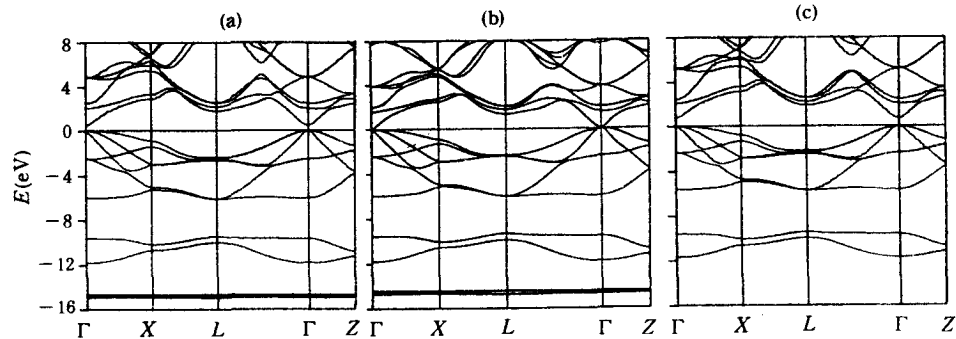


图2  $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$ 的能带结构 (a)为本文把 In4d 电子作为价电子的结果;(c)为本文把 In4d 电子作为芯电子的结果;(b)为 FLAPW 方法的结果<sup>[5]</sup>

图2(a)(本文),(b)(FLAPW)都是把 In4d 电子作为价电子处理的结果.可以看到两种方法得出的8个价带的结果一致.虽然本文得出的带隙明显比 FLAPW 的结果大(本文结果为半导体,FLAPW 结果为导体),但两种方法得出的导带结构的形状还是相类似的,并都为直接带隙,不同的是本文结果相对于 FLAPW 结果有一向上的平移.这主要来自不同计算方法所采用的近似计算的细节不同(这里还涉及 LMTO 方法在  $\Gamma$  点  $E(\Gamma)$  值的误差).众所周知,在基于 DFT-LDA 的能带从头计算中,如果不计入准粒子修正,所得出的带隙值一般要比实验值明显偏小,并且同具体计算的近似有关.在比较不同方法的结果之前,先要对  $E_g$  的 LDA 理论值进行修正.在添加空球的 LMTO 方法中,带隙的绝对数值与空球半径的选取有关,本计算所得的带隙值明显偏大.根据本文的 InAs, InP 的  $E_g$  值与实验结果的比较,可得出对 LDA 带隙的修正值为 0.14eV(In4d 态作为芯态)和 0.39eV(In4d 态作为价电子态),修正后的带隙值列表2.从表2

表2 本文和文献[6]中对 LDA 带隙的修正值和修正后的带隙值 (单位 eV)

对 LDA 带隙的修正值		修正后的带隙值				
(1+1)		(2+2)		(3+3)		
In4d 作为芯态	In4d 作为价态	In4d 作为芯态	In4d 作为价态			
本文	0.14	0.39	0.82	0.84	0.87	0.85
FLAPW	0.98		0.93		0.98	0.97

可看到,虽然本文得出的 LDA 带隙值明显大于 FLAPW 的结果,但修正后的值却比 FLAPW 的结果小.由于目前尚无 $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$ 带隙的准确的实验报道,还难于准

确判断本文结果的精确性,但值得注意的是,本文结果很接近于半导体合金 InAs<sub>2</sub>P<sub>1-x</sub>在  $x=0.5$  时的  $E_g$  值:  $0.83\text{eV}$ <sup>[9]</sup>.

## 2. 态密度和价带顶的分波构成

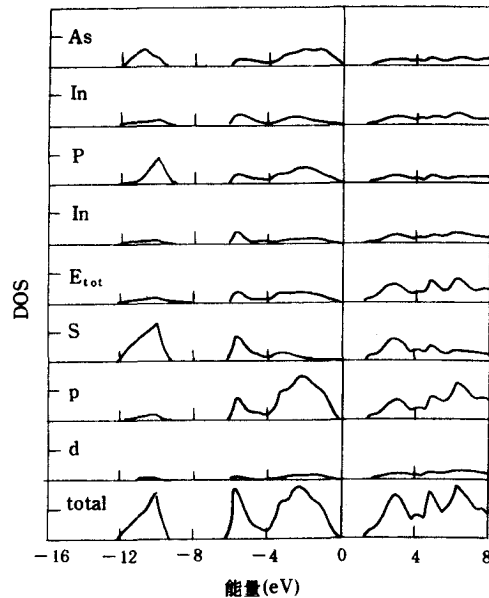


图3 (InAs)<sub>1</sub>(InP)<sub>1</sub>(001)的态密度分布

本文计算得出的(InAs)<sub>1</sub>(InP)<sub>1</sub>(001)各原子球的态密度,各总分波态密度和总态密度示于图3.从图2和图3可看到,位于-12—9eV能量范围的两个价带主要由阴离子的s态构成,位于-6—-4eV能量范围的价带由各原子的s,p态杂化构成,位于-4—0eV范围的最上的几个价带则主要由阴离子的p态构成,而价带顶( $\Gamma$ 点)则基本由p态构成(主要为As原子p态),d态由于本文的处理方法也参与少量的杂化,s态含量为零,而对于导带底,则是s分波态为主(见表3).

表3 (InAs)<sub>1</sub>(InP)<sub>1</sub>(001)导带底和价带顶的分波态构成

	导带底		价带顶	
	In4d 作为芯态	In4d 作为价态	In4d 作为芯态	In4d 作为价态
s	0.715	0.581	0.000	0.000
p	0.266	0.395	0.864	0.887
d	0.036	0.034	0.134	0.112

在LMTO方法中,规范s态结构常数在 $\Gamma$ 点发散,这对于确定位于 $\Gamma$ 点的半导体的价带顶和导带底的能量值带来不便,而对InAs/InP系统(及其它的四面体键化合物系统),由于其价带顶的s分波态含量为零,因此在得出自洽电荷密度以后,可以令s态结构常数等于零来直接计算 $\Gamma$ 点价带顶的准确值,所以在用LMTO方法计算超晶格的能带断错时,比较适合于计算价带边不连续值 $\Delta E_v$ .

## 3. In4d 电子的作用

在文献[5]中,Freeman等人发现把In4d电子作为价电子得出的材料的晶格常数比

作为芯电子得出的结果更接近于实验值. 为了考察在 LMTO 方法中 In4d 电子的影响, 本文对  $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$  在上述两种处理下分别作了自洽计算. 从表 3 可以看到, 把 In4d 电子由芯态改为价态时, d 轨道的杂化作用略有减小, 导带底的分波构成改变明显, 而价带顶的分波特性和则基本不变. 在图 2 中, 当把 In4d 电子由芯态(图 2(c))改为价态处理(图 2(a))以后, 价带顶上升 0.11eV, 导带底下降 0.11eV, 结果图 2(a)的带隙比图 2(c)的带隙减小 0.22eV. 如把价带顶取为能量原点, 则两种处理下得出的价带结构几乎完全相同, 所以对于一些只涉及基态的计算(如价带边不连续等)完全可以把 In4d 电子作为芯态处理, 这对于多层超晶格的计算将是很有利的. 本文在对 (2+2), (3+3)SLS 计算时均把 In4d 电子作为芯电子处理.

#### 4. 价带边不连续值

采用前述的冻结势方法, 我们对  $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$  ( $n=1, 2, 3$ ) 界面处的价带边不连续值  $\Delta E_v$  作了计算, 结果列于表 4. 表 4 中同时列出文献[6]采用的以芯态能级作为参考 (CLR) 和以平均静电势作为参考 (MAPR) 的 FLAPW 计算结果和文献[3]中给出的 XPS 实验测量值, 以供比较.

表 4 本文和文献[6](FLAPW)得出的  $\Delta E_v$  理论值以及文献[3]给出的 XPS 测量值

	本文		FLAPW		实验值
	In4d 作为芯态	In4d 作为价态	CLR	MAPR	
(1+1)SL	0.307	0.312			
(2+2)SL	0.305		0.31		
(3+3)SL	0.314		0.31	0.29	0.31 ± 0.02

从表 4 可以看到, 本文采用冻结势方法对 (1+1), (2+2), (3+3)SLS 计算得出的  $\Delta E_v$  值一致, 这说明对于  $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$  系统, 由于其界面两侧的分层具有相同的阳离子, 使得其分子层的体性质在  $n$  很小的情况下就得到恢复, 因此对于这样的系统采用冻结势方法来确定其异质界面的  $\Delta E_v$  值很适合(只需取很小的  $n$  值, 即可得到收敛的  $\Delta E_v$  值). 从表 4 还可以看到本文得出的  $\Delta E_v$  值与以芯态能级作为参考和以平均静电势作为参考的 FLAPW 计算结果以及 XPS 实验测量值一致. 而本文方法的计算量(对于 (1+1)SLS, 久期矩阵仅为  $32 \times 32$ )要比 FLAPW 方法的计算量(对于 (1+1)SLS, 久期矩阵为  $\sim 770 \times 770$ )小得多. 另外, 在以芯态为参考的  $\Delta E_v$  计算中,  $\Delta E_v = \Delta b + \Delta E_b$ ,  $\Delta E_b = E_v - E_{\text{core}}$ ,  $\Delta E_b$  的确定需要先由总能计算定出参考晶格结构, 然后再对其进行能带自洽计算, 而本文方法则不需要进行此类计算, 因而对于多层结构的研究更为方便.

- [1] R. P. Schmeider, Jr. and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 1142.
- [2] K. Huang and B. W. Wessels, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 6770.
- [3] J. R. Waldrop, R. W. Grant and E. A. Kraut, *Appl. Phys. Lett.*, **54**(1989), 1878.
- [4] M. Oloumi and C. C. Matthai, *J. Phys. C*, **3**(1991), 9981.
- [5] A. Continenza, S. Massidda and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 12013.
- [6] A. Continenza, S. Massidda and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B42**(1990), 3469.
- [7] H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin(1984).
- [8] 王仁智、黄美纯, 物理学报, **39**(1990), 1135.

[9] S. Adachi, *J. Appl. Phys.*, **53**(1989), 8775.

## ELECTRONIC STRUCTURE OF STRAINED SUPERLATTICES $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$ : *ab initio* LMTO CALCULATION

KE SAN-HUANG WANG REN-ZHI HUANG MEI-CHUN

*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*

(Received 5 January 1993)

### ABSTRACT

The electronic structure of strained superlattices (SLS)  $(\text{InAs})_n(\text{InP})_n(001)$  are calculated with the Linearized-Muffin-Tin Orbitals (LMTO) band structure method in which the higher energy unoccupied d orbitals are treated by internal summation approach. The effects of In 4d orbitals on band structures are investigated. The valence band offsets ( $\Delta E_v$ ) at SLS's are determined by a frozen-potential approach. The results show the bulk-like property is almost recovered in the molecular layers next to the interfaces. The band structure of  $(\text{InAs})_1(\text{InP})_1(001)$  given by the present work is well consistent with those given by more elaborate FLAPW calculation. The  $\Delta E_v$  values determined by the present calculation are in good agreement with those from XPS measurement and FLAPW method in which the core level or the macroscopic average potentials is used as a reference level. The small calculation effort and the satisfactory precision justify the present method as a very effective means for studying the electronic structures of multi-layers SLS.

**PACC:** 7125C; 7125T; 7320