

经验赝势法在 GaAs/Ge, AlAs/GaAs 和 AlAs/Ge 异质结能带排列理论计算中的应用^{*}

郑永梅 王仁智 何国敏

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

(1995 年 10 月 13 日收到; 1995 年 11 月 22 日收到修改稿)

在异质结能带排列的理论计算中, 采用经验赝势能带计算方法, 并将平均键能 E_m 作为参考能级, 计算了 GaAs/Ge, AlAs/GaAs 和 AlAs/Ge 三种异质结的整体能带结构和排序 (包括价带、导带和带隙), 获得完整且较准确的理论计算结果, 其价带偏移 ΔE_v 的计算值分别为 0.57, 0.50 和 1.07 eV.

PACC: 7340L; 7125T

1 引 言

考虑非局域势修正的经验赝势能带计算方法 (empirical nonlocal-pseudopotential method, ENPM)^[1], 是人们公认可以获得与实验值准确符合的能带计算方法. 该方法已在半导体材料的能带结构、光学性质和电学性质研究中发挥着重要的作用. 然而, 在半导体异质结、量子阱和超晶格的价带偏移和能带排列的研究方面, 至今尚未见到采用这种准确的 ENPM 能带计算方法的报道. 其原因估计是, 为确定 A/B 异质结能带排列, 在异质结、超晶格和 A, B 材料的能带计算中, 需要采用相同的能量原点和能带标度. 目前, 在一些第一原理的能带计算方法中, 对各种不同材料, 都是以无穷远处原子势为“0”作能量原点. 也就是在各种不同材料的能带计算中采用相同的能量原点和标度, 因此, 它们能够比较方便地用于异质结价带偏移 ΔE_v 的研究^[2-6]; 而在 ENPM 能带计算中, 能量原点的选取具有任意性 (它可以随晶体平均势 $V(0)$ 取值不同而改变), 没有绝对的能量参考点, 其计算结果通常以价带顶为“0”表示整个能带结构 (不同材料的价带顶都取为“0”). 所以, 若采用 ENPM 能带计算方法研究 A/B 异质结的能带排列, 首先需要提出新的参考能级和找到某种适用于确定异质结能带排列的能带参数.

我们在采用线性 muffin-tin 轨道 (LMTO) 能带计算方法研究异质结和超晶格能带排列^[7]时, 建立一种根据半导体材料的能带结构 $E_n(\mathbf{k})$ 的第一原理计算结果, 进一步计算平均键能 E_m 的方法:

^{*} 国家自然科学基金及福建省自然科学基金资助的课题.

$$E_m = \frac{1}{8} \sum_{n=1}^8 \sum_k E_n(\mathbf{k}). \quad (1)$$

研究中发现 A/B 异质结中平均键能 $E_m(\text{A})$ 与 $E_m(\text{B})$ 之间具有相互“对齐”的行为,同时还发现价带顶 E_v 与平均键能 E_m 的能距 $E_v^m (= E_m - E_v)$ 是确定异质结价带偏移的重要能带参数,提出了根据 E_m “对齐”计算 A/B 异质结价带偏移 ΔE_v 值的新方法(简称平均键能方法)^[7-10]:

$$\Delta E_v = [E_m(\text{A}) - E_v(\text{A})] - [E_m(\text{B}) - E_v(\text{B})]. \quad (2)$$

由(1)和(2)式可以看到,在该方法中,平均键能 E_m 值由能带结构 $E_n(\mathbf{k})$ 的计算结果决定,与具体的能带计算方法无关;而用于确定异质结价带偏移的能带参数 $E_v^m (= E_v - E_m)$ 也是与能带计算时所采用的能量原点的取值无关,因而平均键能方法可以适用于各种不同的能带计算方法,包括 ENPM 能带计算方法。

目前,基于局域密度函数近似(LDA)的第一原理能带计算方法都只能提供准确的价带结构,对于涉及激发态的导带和带隙不能给出准确的结果,存在“带隙”偏小的问题.所以基于 LMTO 能带计算的“平均键能”方法,只适用于价带偏移 ΔE_v 值的计算,而不能直接确定带隙偏移 ΔE_g 和导带偏移 ΔE_c 值.与此不同,准粒子能带计算方法^[11,12]和经验赝势法^[1]是目前可能同时获得准确价带、导带与带隙的两种能带计算方法.然而准粒子能带计算十分复杂,计算量非常大,实际应用和推广比较困难.如果将经验赝势能带计算方法与平均键能方法结合起来,可望建立一套实用性强且能同时对异质结的价带、导带和带隙偏移 ΔE_v , ΔE_c 和 ΔE_g 值给出准确结果的理论计算方法.基于上述考虑,本文将经验赝势能带计算方法用于 GaAs/Ge, AlAs/GaAs 和 AlAs/Ge 异质结能带排列的理论计算,以求得对这些异质结的整体能带排列(包括价带、导带排列以及带隙偏移)获得更准确的理论计算结果,探讨该理论计算方法的准确性和实用性.

2 计算方法和结果

经验赝势能带计算方法由求解下列久期方程本征值得到能带结构 $E_n(\mathbf{k})$ ^[1]:

$$\det |H_{ij}(\mathbf{k}) - E_n(\mathbf{k}) \delta_{ij}| = 0, \quad (3)$$

其中 i, j 代表波矢为 $\mathbf{k}_i = \mathbf{k} + \mathbf{K}_i$ 和 $\mathbf{k}_j = \mathbf{k} + \mathbf{K}_j$ 的平面波基函数的序号, $\mathbf{K}_i$ 与 $\mathbf{K}_j$ 是倒格矢.

用 $\mathbf{G} = \mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i$ 表示与 $\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_j$ 相联系的倒格矢, H_{ij} 由“局域” H_{ij}^L 和“非局域” H_{ij}^N 两部分组成,即:

$$H_{ij} = H_{ij}^L + H_{ij}^N, \\ H_{ij}^L = \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_i)^2 \delta_{ij} + V(\mathbf{G}), \quad (4)$$

其中 $V(\mathbf{G}) = V_S(\mathbf{G}) \cos(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}) + i V_A(\mathbf{G}) \sin(\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau})$, $\boldsymbol{\tau} = (a/8)(1, 1, 1)$, a 为晶格常数, $V_S(\mathbf{G})$ 和 $V_A(\mathbf{G})$ 是原子赝势形状因子的对称和反对称分量.

$$H_{ij}^N = \frac{4\pi}{\Omega} \sum_l (2l+1) P_l(\cos \theta_{ij}) \times \sum_l A_l^i F_l^i(k_i, k_j) \exp(i\mathbf{G} \cdot \boldsymbol{\tau}_l), \quad (5)$$

Ω 为原胞体积, l 为角动量量子数, $k_i = |k_i|$, $k_j = |k_j|$, τ_i 为原胞中第 i 个原子的位矢, P_l 为勒让德多项式, θ_{ij} 为 k_i 与 k_j 的夹角, A_l^i 为第 i 个原子赝势的势阱深度. 第 i 个原子的 $F_l^i(k_i, k_j)$ 函数由下式计算:

$$F_l^i(k_i, k_j) = \begin{cases} (1/2 R^2) \{ [J_l(k_i R)]^2 - J_{l-1}(k_i R) J_{l+1}(k_i R) \} & k_i = k_j, \\ [R^2 / (k_i^2 - k_j^2)] [k_i J_{l+1}(k_i R) J_l(k_j R) - k_j J_{l+1}(k_j R) J_l(k_i R)] & k_i \neq k_j, \end{cases}$$

R 是第 i 个原子赝势的芯区半径, J_l 是球贝塞尔函数.

本文中 Ge, GaAs 和 AlAs 的 ENPM 计算, 与文献[1]类似, 只计入 d 态 ($l=2$) 的非局域势修正, 平面波基函数的动能最大值 (kinetic - energy cutoff) 取 8.0 Ry, 考虑到由这三种材料构成的是晶格匹配的异质结, 它们的晶格常数均取 0.565 nm, 由于实验技术的不断提高, 目前关于 Ge 和 GaAs 能带结构的实验值与原先 ENPM 计算^[1]时引用的一些实验值有一定的差别, 我们在计算中适当调整局域赝势形状因子 $V_S(G)$, $V_A(G)$, ($G = |G|$) 和非局域原子赝势的势阱深度 A_l^i , 芯区半径 R_i , 使 Ge, GaAs 和 AlAs 的 ENPM 能带计算所得到的直接带隙和间接带隙与目前的实验值相符, 表 1 列出本文用于 Ge, GaAs 和 AlAs 能带计算的赝势参数. 表 2 和表 3 分别给出本文对这三种材料的 Γ , X 和 L 点的价带和导带的计算结果, 同时列出 ENPM^[1]和准粒子方法(GWA)^[12]的计算结果以及目前的实验结果. 表中平均键能 E_m 值是对布里渊区的 10 个特殊 k 点^[13], 分别计算 Ge, GaAs 和 AlAs 三种材料的能带结构 $E_n(k)$, 然后根据(1)式分别对其 4 个价带和 4 个最低导带进行求和与布里渊区积分得到的结果.

表 1 赝势参数

	局域赝势参数(Ry)						非局域赝势参数(a. u.)			
	对称			反对称			A 原子(阳离子)		B 原子(阴离子)	
	$V_S(\sqrt{3})$	$V_S(\sqrt{8})$	$V_S(\sqrt{11})$	$V_A(\sqrt{3})$	$V_A(\sqrt{4})$	$V_A(\sqrt{11})$	R_1	A_2^1	R_2	A_2^2
Ge	-0.233	0.017	0.059	0.000	0.000	0.000	2.200	0.275	2.200	0.275
GaAs	-0.226	0.015	0.067	0.057	0.052	0.000	2.350	0.225	2.050	0.675
AlAs	-0.216	0.049	0.060	0.071	0.070	-0.001	2.350	0.020	2.050	0.625

表 2 Ge 的 Γ , X 和 L 点价带和导带的能带本征值(eV)

	本文	ENPM ^[1]	GWA ^[12]	实验值 ¹⁾
Γ_{1v}	-12.57	-12.66	-12.84	-12.6±0.2, 12.9±0.2
Γ'_{25v}	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ'_{2c}	0.89	0.90	0.65	0.89
Γ_{15c}	3.22	3.01	3.21	3.01, 3.21
X_{1v}	-8.77	-8.65	-9.06	-9.3±0.2
X_{4v}	-3.14	-3.29	-3.16	-3.15±0.2, -3.5±0.2
X_{1c}	1.30	1.16	1.74	1.3±0.2
L_{2v}	-10.49	-10.39	-10.82	-10.6±0.5
L_{1v}	-7.53	-7.67	-7.81	-7.7±0.2
L_{3v}	-1.44	-1.43	-1.47	-1.4±0.3
L_{1c}	0.74	0.76	0.98	0.744
L_{3c}	4.33	4.16	4.57	4.3±0.2, 4.2±0.1
L_{2c}	7.66		9.20	7.8±0.6, 7.9±0.1
E_m	-0.36			

1) 引自文献[12]

表 3 GaAs 和 AlAs 的 Γ , X 和 L 点价带和导带的能带本征值(eV)

	GaAs				AlAs	
	本文	ENPM ^[1]	GWA ^[12]	实验值 ¹⁾	本文	实验值 ²⁾
Γ_{1v}	-12.50	-12.55	-12.69	-13.21	-11.87	
Γ_{15v}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Γ_{1c}	1.52	1.51	1.32	1.52	3.18	3.13
Γ_{15c}	4.57	4.55	4.60	4.61	5.07	
X_{1v}	-10.25	-9.83	-10.27	-10.86	-9.72	
X_{3v}	-6.68	-6.88	-7.16	-6.81	-5.75	
X_{5v}	-2.79	-2.89	-2.71	-2.91	-2.50	-2.41
X_{1c}	1.90	2.03	2.65	1.90	2.23	2.23
X_{5c}	2.51	2.38	2.72	2.47	3.13	2.99
L_{2v}	-10.89	-10.60	-10.02	-11.35	-10.34	
L_{1v}	-6.59	-6.83	-6.91	-6.81	-5.89	
L_{3v}	-1.19	-1.42	-1.17	-1.41	-0.97	-1.12
L_{1c}	1.74	1.82	1.92	1.74	3.05	3.03
L_{3c}	5.53	5.47	5.65	5.45	5.42	
L_{2c}	8.01		9.92	8.60	8.82	
E_m	0.21				0.71	

1) 引自文献[12]; 2) 引自文献[14]

表 4 是根据表 2 和表 3 价带顶、导带底和平均键能 E_m 的计算结果,得到的各种材料能带排列的能带参数值.表 5 是由表 4 所给出的能带排列参数,根据平均键能在异质结中“对齐”而确定的 GaAs/Ge, AlAs/Ge 和 AlAs/GaAs 异质结的价带偏移 ΔE_v 值和导带偏移 ΔE_c 值.图 1 绘出根据 E_m “对齐”($E_m = 0$) 确定的 GaAs/Ge, AlAs/Ge 和 AlAs/GaAs 三种异质结的价带、直接与间接带隙和导带排列的本文计算结果.

表 4 各种材料能带排列的能带参数(eV)

	Ge	GaAs	AlAs
$E_m - E_v(\Gamma)$	-0.36	0.21	0.71
$E_m - E_c(\Gamma)$	-1.25	-1.31	-2.47
$E_m - E_c(X)$	-1.66	-1.69	-1.52
$E_m - E_c(L)$	-1.10	-1.53	-2.34

表 5 异质结的价带偏移和导带偏移(eV)

	GaAs/Ge	AlAs/Ge	AlAs/GaAs
$\Delta E_v(\Gamma/\Gamma)$	0.57	1.07	0.50
$\Delta E_c(\Gamma/L)$	0.21	1.37	0.78
$\Delta E_c(X/L)$	0.59	0.42	0.17
$\Delta E_c(L/L)$	0.43	1.24	0.65
$\Delta E_c(\Gamma/\Gamma)$	0.06	1.22	1.16
$\Delta E_c(X/\Gamma)$	0.44	0.27	0.21*
$\Delta E_c(L/\Gamma)$	0.28	1.09	1.03
$\Delta E_c(\Gamma/X)$	0.35	0.81	0.94
$\Delta E_c(X/X)$	0.03*	0.14*	0.01*
$\Delta E_c(L/X)$	0.13	0.68	0.81

* 为最低导带偏移值

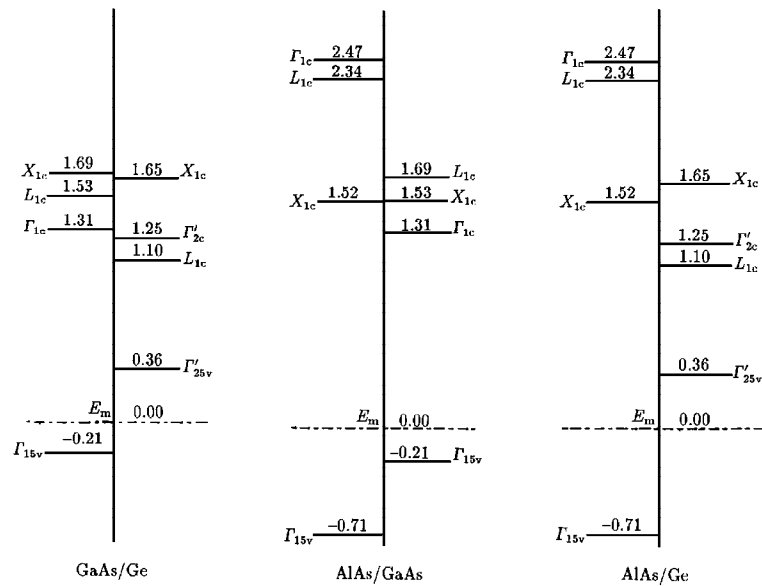


图 1 GaAs/Ge, AlAs/Ge 和 AlAs/GaAs 异质结价带、带隙和导带的能带排列情况

3 讨论和结论

对于 A/B 异质结, 价带偏移 ΔE_v , 导带偏移 ΔE_c 和带隙偏移 ΔE_g 之间满足 $\Delta E_v + \Delta E_c = \Delta E_g$ 的关系, 其中 ΔE_g 是 A, B 两种体材料的禁带宽度之差, 即 $\Delta E_g = E_g(A) - E_g(B)$. ΔE_g 值的准确性决定于 A, B 材料禁带宽度 $E_g(A)$, $E_g(B)$ 的计算结果. 从表 1 和表 2 可以看到, 对于 Ge, GaAs 和 AlAs 三种材料的禁带宽度 E_g (包括直接带隙和间接带隙), 本文 ENPM 的计算结果都与实验值吻合, 确保了 ΔE_g 计算值的准确性. 在此前提下, 只要在平均键能方法计算中, 能得到准确的 ΔE_v 值, 也就同时得到 ΔE_c 值的准确结果. 下面着重考察 ΔE_v 值计算结果的准确性. 表 6 给出 ΔE_v 值的本文计算结果和理论上被认为较严格的界面自洽计算方法 SCSC^[2], SCIC^[4] 的计算结果以及实验结果.

从表 6 可以看出, 对于 GaAs/Ge 和 AlAs/GaAs 两种异质结, 价带偏移 ΔE_v 值的本文计算结果介于 SCSC 和 SCIC 的理论计算值之间, 落在不同实验值的范围内, 接近于不同实验值的平均结果, 可见本文的计算结果是比较合理的.

表 6 异质结的价带偏移计算结果与实验结果的比较 (eV)

	本文	SCSC ^[2]	SCIC ^[4]	实验值 ¹⁾
GaAs/Ge	0.57	0.46	0.63	0.53, 0.56, 0.60
AlAs/GaAs	0.50	0.53	0.37	0.42, 0.45, 0.55
AlAs/Ge	1.07	1.03	1.05	0.95

1) 分别引自文献[15—21]

AlAs/Ge 异质结的价带偏移 ΔE_v 值的实验值太少,作为检验理论计算结果的准确性还不太可靠,然而本文计算值与 SCSC 和 SCIC 两种理论计算方法的计算值还比较接近. 三种异质结导带偏移 ΔE_c 值的实验数据都很少,已查到的 AlAs/GaAs 的 $\Delta E_c(X/\Gamma)$ 和 $\Delta E_c(L/\Gamma)$ 的实验值^[22]分别为 0.2 和 1.0 eV,从头算赝势法^[23]的计算结果分别为 0.35 和 1.08 eV,而本文计算值分别为 0.21 和 1.03 eV. 比较而言,本文计算结果与实验结果符合得更好.

上述研究结果表明,平均键能 E_m 可以在赝势能带计算中作为确定异质结能带排列的参考能级,将平均键能方法与经验赝势能带计算方法结合起来,可以同时对于异质结的价带偏移、导带偏移和带隙偏移得出更准确的理论计算结果. 对于异质结或超晶格的整体能带排列情况(包括价带、带隙和导带),给出完整而准确的图像.

- [1] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 556.
- [2] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 4528.
- [3] M. Cardona and N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6182.
- [4] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 8154.
- [5] S. Massidda, B. I. Min and A. J. Freeman, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 9871.
- [6] W. R. L. Lambrecht, B. Segall and O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B41**(1990), 2813.
- [7] 王仁智、黄美纯, 物理学报, **40**(1991), 1683; 半导体学报, **13**(1992), 252.
- [8] 王仁智、黄美纯, 中国科学, A 辑, (10)(1992), 1073.
- [9] S. H. Ke, R. Z. Wang and M. C. Huang, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 10495.
- [10] R. Z. Wang, S. H. Ke and M. C. Huang, *Phys. Rev.*, **B51**(1995), 1935.
- [11] L. Hedin, *Phys. Rev.*, **139**(1965), 796.
- [12] M. Rohlifing, P. Kruger and J. Pollmann, *Phys. Rev.*, **B48**(1993), 17791.
- [13] D. J. Chadi and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B8**(1973), 5747.
- [14] S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B39**(1989), 3279.
- [15] E. A. Kraut, R. W. Grant, T. R. Waldrop and S. P. Kowalczyk, *Phys. Rev. Lett.*, **44**(1980), 1620.
- [16] J. R. Waldrop, E. A. Kraut, S. P. Kowalczyk and K. W. Grant, *Surf. Sci.*, **132**(1983), 513.
- [17] S. A. Chambers and T. J. Irwin, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 7484.
- [18] J. Menendez, A. Pinczuk, D. J. Werder, A. C. Gossard and J. H. English, *Phys. Rev.*, **B33**(1986), 8863.
- [19] E. T. Yu, D. H. Chow and T. C. McGill, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 12764.
- [20] J. Batey and S. L. Wright, *J. Appl. Phys.*, **59**(1986), 200.
- [21] G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 2526.
- [22] L. F. Luo, R. Beresford and W. I. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **53**(1988), 2320.
- [23] J. S. Nelson, A. F. Wright and C. Y. Fong, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 4908.

THE APPLICATION OF EMPIRICAL PSEUDOPOTENTIAL SCHEME ON THE THEORETICAL CALCULATION OF HETEROJUNCTION BAND ALIGNMENT

ZHENG YONG-MEI WANG REN-ZHI HE GUO-MIN

(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005*)

(Received 13 October 1995; revised manuscript received 22 November 1995)

ABSTRACT

Taking the average bond energy E_m as reference level, an empirical pseudopotential scheme is employed to calculate the band alignment (including valence band, conduction band, and band gap) of three semiconductor heterojunctions: GaAs/Ge, AlAs/GaAs and AlAs/Ge and the complete and more accurate calculation results are obtained. In our calculation, the valence - band offset values ΔE_v of the above three heterojunctions are 0.57, 0.50 and 1.07 eV, respectively.

PACC: 7340L; 7125T