

# 异质结能带边不连续性的第一性原理计算\*

王仁智 黄美纯

(厦门大学物理系, 厦门 361005)

## 摘 要

本文根据异质结界面两侧的平均键能相互“对齐”的研究结果, 以平均键能作为参考能级, 采用改进计算效率的 LMTO-ASA 能带从头计算方法, 计算了 10 种异质结的价带边不连续  $\Delta E_v$  值, 所得结果与更严格的第一性原理的界面自洽计算的结果非常一致, 而且计算量比界面自洽方法要小得多, 便于在中型计算机条件下推广应用。

**关键词** 半导体异质结、价带边不连续  $\Delta E_v$  值、理论计算

异质结价带边不连续  $\Delta E_v$  值是量子阱和超晶格物理研究中的一个重要问题和器件设计的关键参数。对于各种不同异质结的  $\Delta E_v$  值正进行着大量的实验和理论计算研究工作。目前,  $\Delta E_v$  理论计算方法大致有 3 种类型: 1. 界面自洽计算方法, 如 Van de Walle 和 Christensen 分别提出的用从头计算赝势法和 LMTO 方法对包含异质结界面的超晶格(或超原胞)进行能带自洽计算的 SCIC<sup>[1]</sup> 和 SCSC<sup>[2]</sup> 方法。2. 偶极矩计算模型, 如 Lambrecht 等提出的只对界面偶极矩进行(自洽)计算的 SCD<sup>[3]</sup> 方法。3. 界面处参考能级“对齐”的  $\Delta E_v$  计算模型(可简称为参考能级方法), 其中包括: Harrison 以  $s, p^3$  平均杂化能  $E_s$  为参考能级的 HAO<sup>[4]</sup> 方法, Tersoff 以中性能级  $E_B$  为参考能级的 CNP<sup>[5]</sup> 方法和 Cardona 等以介电中点能级(dielectric midpoint energy)  $E_D$  为参考能级的 DME<sup>[6]</sup> 方法。上述 3 种类型的计算方法中, 以参考能级方法的计算量最小, 但其结果的准确性依赖于界面处参考能级的实际“对齐”程度。在界面自洽方法中, 通过包含异质界面的超晶格或超原胞的能带自洽计算过程自然地计入界面偶极矩或界面电荷等各种因素对  $\Delta E_v$  值的作用, 是一种更严格的, 准确性较高的  $\Delta E_v$  理论计算方法, 但计算量非常大。

本文根据平均键能  $E_b$  在异质界面两侧相互“对齐”的研究结果<sup>[7,8]</sup>, 建议一种以平均键能作为参考能级的  $\Delta E_v$  理论计算方法<sup>[8]</sup>, 并研究了该方法在 10 种不同异质结  $\Delta E_v$  值实际计算中的有关问题。

## 一、计算方法与计算结果

在以平均键能为参考能级的 LMTO-ASA 的  $\Delta E_v$  计算方法中, 成键态能量  $E_b$ , 反成

1991-03-18 收稿, 1992-05-22 收修稿

\* 国家和福建省自然科学基金资助项目

键态能量  $E_b$  和平均键能  $E_k$  分别由下述方程表示<sup>[8,9]</sup>:

$$E_b = \frac{1}{4} \int E \rho_b(E) dE, \quad (1)$$

$$E_o = \frac{1}{4} \int E \rho_o(E) dE, \quad (2)$$

$$E_k = (E_b + E_o)/2, \quad (3)$$

其中  $\rho_b(E)$  和  $\rho_o(E)$  分别是闪锌(或金刚石)结构材料的 LMTO-ASA 能带的 4 个价带总态密度和 4 个最低导带的总态密度。

我们曾采用由 Löwdin 微扰原理计入  $d$  态的 LMTO-ASA 能带计算方法<sup>[10,11]</sup>对超薄层超晶格的能带结构及异质界面附近分子层的平均键能进行过计算,发现虽然  $A$  材料和  $B$  材料的平均键能  $E_k(A)$  和  $E_k(B)$  的数值不同,但是构成  $A/B$  异质结时,异质界面附近会发生电荷转移,使界面附近的分子层偏离电中性而出现界面偶极矩(或称界面电荷),在界面电荷作用下,(001)异质界面两侧的  $E_k(A)$  和  $E_k(B)$  值相互“对齐”<sup>[7]</sup>。因此平均键能  $E_k$  是一种反映界面电荷作用且在异质界面处“对齐”的能级,可以用来作为  $\Delta E_p$  计算的参考能级。以  $E_k$  作为参考能级可以建立一种不必经过界面自洽计算就能计及界面电荷作用的  $\Delta E_p$  理论计算方法<sup>[7]</sup>。该方法根据  $A$  和  $B$  材料各自的能带和键能计算所得到的价带顶  $E_v$  与参考能级  $E_k$  的差值  $E_k - E_v$ , 由下式计算  $A/B$  异质结的  $\Delta E_p$  值:

$$\Delta E_p = (E_k(A) - E_v(A)) - (E_k(B) - E_v(B)). \quad (4)$$

用这种方法对共阴离子异质结  $\Delta E_p$  值的计算和研究表明,  $d$  态对构成主要能带(4 个价带和 4 个最低导带)的  $s, p$  态的杂化程度显著地影响着  $\Delta E_p$  的理论值<sup>[12]</sup>。必须合理地选取  $d$  态杂化程度才能获得准确的结果。根据该研究结果,本文在 10 种晶格匹配的异质结  $\Delta E_p$  值的计算中,采用以下两种不同  $d$  态处理的 LMTO-ASA 能带计算方案:

1. LMTO-ASA 能带计算的基函数取  $s, p$  态,另外考虑到 III 价和 V 价原子球的  $s, p$  态为价电子态,而空球的  $s, p, d$  态和原子球  $d$  态是位于较高能区的未填充价电子的空态(这样的  $d$  态称为空  $d$  态),我们对于这些空  $d$  态引用 Löwdin 微扰法计入<sup>[10]</sup>。简称为  $d_{LL}$  计算方案。在这种计算方案中,III 价和 V 价原子球中最外层的占有  $d$  态被作为芯态处理。

2. 考虑到 III 价原子的最外层  $d$  电子(例如 Ga 的  $3d$  和 In 的  $4d$ )能级与最低价带的本征值相当靠近,把  $d_{LL}$  方案中作为芯态的 III 价原子的最外层  $d$  电子态改为价电子态( $d$  带)处理,而 V 价原子的最外层  $d$  能级较深,仍作为芯态,也就是在能带计算的基函数中,取 III 价原子球的  $d$  态为价电子态,而 V 价原子球和空球的价电子  $d$  态仍是空  $d$  态并且由 Löwdin 微扰法计入到它们的  $s, p$  基函数中。简称为  $d_{BL}$  计算方案。

在本文中我们采用上述两种 LMTO-ASA 能带计算方案,分别对 10 种半导体材料进行能带自洽计算,得到它们的价带顶  $E_v$  值和 4 个价带的总态密度  $\rho_v(E)$  以及 4 个最低导带的总态密度  $\rho_c(E)$ ,再由(1)–(3)式计算它们的成键态能量  $E_b$ 、反成键态能量  $E_o$  和平均键能  $E_k$  值。表 1 列出了  $E_b, E_o, E_k, E_v$  和  $E_k - E_v$  的计算结果。根据上述  $d_{LL}$  和  $d_{BL}$  两种计算方案的有关说明,对于包含 Ga 和 In 的 III-V 族化合物半导体,在表 1 中,我们采用  $d_{LL}$  和  $d_{BL}$  两种计算方案进行计算;考虑到 ZnSe 中 II 价原子 Zn 的  $4d$  能级已经进入到价带的能量范围,实际上已属于价电子,应进行包含  $d$  带的 LMTO 能带计算,所以我们只采用  $d_{BL}$  方案计

表 1 III 价原子的  $d$  电子作为芯电子 ( $d_{LL}$ ) 和作为价电子 ( $d_{BL}$ ) 两种不同计算方案得出的成键态能量  $E_b$ 、反成键态能量  $E_a$  和平均键能  $E_e$  以及价带顶  $E_v$  的计算结果

(单位: eV)

材料	$d_{LL}$ 计算方案					$d_{BL}$ 计算方案				
	$E_v$	$E_b$	$E_a$	$E_e$	$E_a - E_b$	$E_v$	$E_b$	$E_a$	$E_e$	$E_a - E_b$
Si	-5.49	5.33	-0.08	-0.13	0.05					
Ge	-6.23	4.31	-0.96	-0.57	-0.39					
AlP	-5.86	5.42	-0.22	-1.23	1.01					
AlAs	-6.10	4.81	-0.65	-1.23	0.59					
AlSb	-5.90	3.59	-1.16	-1.32	0.16					
GaP	-6.23	5.24	-0.49	-1.13	0.64	-6.31	5.24	-0.53	-0.98	0.45
GaAs	-6.52	4.39	-1.07	-1.30	0.23	-6.59	4.48	-1.05	-1.10	0.05
GaSb	-6.21	3.40	-1.41	-1.28	-0.13	-6.26	3.52	-1.37	-1.09	-0.28
InAs	-6.52	3.61	-1.46	-1.80	0.34	-6.58	3.62	-1.48	-1.67	0.19
ZnSe						-7.59	4.56	-1.51	-2.56	1.05

表 2 本文 L. L. 和 B. L. 两种计算方案所得  $\Delta E_v$  值与一些典型的  $\Delta E_v$  理论计算方法的比较

(单位: eV)

异质结	本文 L. L.	SCIC <sup>[11]</sup>	Model solid <sup>[11]</sup>	本文 B. L.	SCSC <sup>[12]</sup>	DME <sup>[43]</sup>	CNP <sup>[43]</sup>	HAO <sup>[44]</sup>	SCD <sup>[45]</sup>	实验
AlP/Si	0.96	1.03	1.16	0.96	0.91	0.91	0.91	0.79	0.93	
AlP/GaP	0.37	0.36	0.70	0.56	0.59	0.34	0.46	0.10	0.56	
AlAs/Ge	0.98	1.05	1.19	0.98	1.03	0.84	0.87	0.78	1.08	0.95
AlAs/GaAs	0.36	0.37	0.60	0.54	0.53	0.39	0.55	0.12	0.53	0.55, 0.42
AlSb/GaSb	0.30	0.38	0.49	0.44	0.45	0.30	0.38	0.09	0.40	0.4
GaP/Si	0.59	0.61	0.45	0.40	0.27	0.57	0.45	0.69	0.31	0.80
GaAs/Ge	0.62	0.63	0.59	0.44	0.46	0.45	0.32	0.66	0.45	0.56
InAs/GaSb	0.47	0.38	0.58	0.47	0.46	0.54	0.43	0.33	0.44	0.51, 0.57
ZnSe/Ge		2.17	2.07	1.44	1.58	1.57	1.52	2.01	1.53	1.52, 1.29
ZnSe/GaAs		1.59	1.48	1.00	1.07	1.13	1.20	1.35	1.12	1.10

算; Si 和 Al 没有  $d$  电子, Ge 的  $3d$  能级也比较深, 所以对于 Si, Ge 以及包含 Al 的 III-V 族化合物, 只用  $d_{LL}$  方案计算. 表 2 列出了根据表 1 的  $E_a - E_b$  值和 (4) 式计算得到的 10 种晶格匹配的异质结构的  $\Delta E_v$  值. 对于表 2 的 L. L. 栏中列出的  $A/B$  异质结的  $\Delta E_v$  值, 其  $A$  和  $B$  材料的  $E_a - E_b$  值均取自表 1 的  $d_{LL}$  计算结果. 在表 2 的 B. L. 栏的  $\Delta E_v$  值计算中, 对于包含 Ga, In 或 Zn 的半导体材料, 其  $E_a - E_b$  值取自表 1  $d_{BL}$  计算方案的结果, 其余不包含 Ga, In 或 Zn 的化合物的  $E_a - E_b$  值则取自表 1  $d_{LL}$  的计算结果. 表 2 中同时列出了几种较典型的理论方法给出的  $\Delta E_v$  值以及他们引用的实验结果.

## 二、讨 论

### 1. 计入 $d$ 态与否对 $\Delta E_v$ 值的影响

本文的  $\Delta E_v$  理论计算模型与 Harrison 的 HAO 计算方法中的 “pinned” 模型<sup>[4]</sup>类似. 两者分别采用平均键能和  $sp^3$  平均杂化能  $E_h$  为参考能级, 并根据 (4) 式计算  $\Delta E_v$  值. 从表

2 的计算结果看到, HAO 方法给出的一些  $\Delta E_v$  值与实验值偏离较大, 其中以共阴离子异质结 AlP/GaP, AlAs/GaAs 和 AlSb/GaSb 最为明显, 而本文 L. L. (或 B. L.) 计算方案所得结果与实验结果符合较好. 从(4)式来看,  $A/B$  异质结的  $\Delta E_v$  值由  $A$  材料和  $B$  材料的  $E_h - E_v$  (即  $E_h$  和  $E_v$  值) 决定, 两种计算方法所得  $\Delta E_v$  值的差别是由  $E_v$  和  $E_h$  的具体计算方法不同引起的. 在 HAO 方法中, Harrison 根据半导体材料中的阳离子  $a$  和阴离子  $c$  的价电子的  $s, p$  能级  $E_s, E_p$  以及键长  $d$  等有关参数, 通过下式计算  $sp^3$  平均杂化能  $E_h$  和价带顶  $E_v$  值:

$$E_h = (E_s^a + 3E_p^a + E_s^c + 3E_p^c)/8, \quad (5)$$

$$E_v = \frac{E_p^a + E_p^c}{2} - \left[ \left( \frac{E_p^c - E_p^a}{2} \right)^2 + \left( \frac{1.28\hbar^2}{md^2} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (6)$$

显然, 在计算  $E_h$  和  $E_v$  时并没有考虑  $d$  态对  $s, p$  态的杂化作用, 故所得结果与实际晶体中的价电子态的有关结果偏离较大. 与此不同, 本文先从计入  $d$  态的 LMTO-ASA 能带自洽计算得到准确的能带结构和态密度, 再由(1)–(3)式计算成键态能量  $E_b$ 、反成键态能量  $E_a$  和平均键能  $E_h$  值. 因此, 最后得到的是计及  $d$  态对  $s, p$  态杂化作用的, 反映实际晶体价电子态的  $E_v$  和  $E_h$  值, 故相对于 HAO 方法来说改善了  $\Delta E_v$  值的计算结果.

## 2. $d$ 态处理方法的不同对 $\Delta E_v$ 值计算结果的影响

Christensen 曾指出<sup>[2]</sup>, 在 GaAs 的 LMTO 能带计算中, 把 Ga 原子球的  $3d$  电子由芯态处理改为价态处理时, 将引起  $E_v$  值的提高. 为进一步了解  $E_v$  值提高的原因, 我们对 GaAs 采用 LMTO-ASA 的  $d_{LL}$  和  $d_{BL}$  两种计算方案计算了其价带顶  $E_v$  的本征态的分波构成. 表 3 列出了  $E_v$  值及其本征态中所包含的 Ga 和 As 原子球的  $s, p, d$  分波态. 可以看到, 价带顶  $E_v$  的本征态与  $s$  态无关, 主要由 As 和 Ga 原子球的  $p$  分波态构成, 但受到  $d$  态的杂化. 由  $d_{LL}$  计算方案改变到  $d_{BL}$  计算方案时, As 原子球的  $p, d$  分波保持不变, Ga 原子球的  $p$  分波增加而  $d$  分波减小.  $d$  态对  $p$  态杂化程度的减小引起  $E_v$  值提高.

表 3 对 GaAs 采用  $d_{LL}$  和  $d_{BL}$  方案计算得到的价带本征值  $E_v$  及其本征态中包含的 Ga 原子球和 As 原子球的  $s, p, d$  分波态

	$E_v$ (eV)	Ga 原子球分波态			As 原子球分波态		
		$s$	$p$	$d$	$s$	$p$	$d$
$d_{LL}$	-1.30	0.00	0.13	0.09	0.00	0.69	0.01
$d_{BL}$	-1.10	0.00	0.16	0.05	0.00	0.69	0.01

从表 1 的计算结果可看到, 由  $d_{LL}$  方案改变到  $d_{BL}$  方案时, GaP, GaAs, GaSb 和 InAs 的  $E_v$  值提高 0.1–0.2eV, GaAs 和 GaSb 的  $E_h$  值提高 0.02–0.04eV, 而 GaP 和 InAs 的  $E_h$  值降低 0.02–0.04eV. 上述 4 种材料的  $E_h - E_v$  值的改变量相近, 都降低了 0.15–0.19 eV. 因此, 如表 2 所示, AlP/GaP, AlAs/GaAs, AlSb/GaSb 的 B. L. 所得  $\Delta E_v$  值比 L. L. 的  $\Delta E_v$  值高 0.15–0.19eV, 而 GaP/Si, GaAs/Ge 的 B. L. 所得  $\Delta E_v$  值比 L. L. 的  $\Delta E_v$  值减小 0.15–0.19eV. 对于 InAs/GaSb 异质结, 因为 InAs 和 GaSb 的  $E_h - E_v$  值在  $d_{LL}$  与  $d_{BL}$  两种方案之间的改变情况相近, 使由(4)式计算得到的 L. L. 和 B. L. 两个  $\Delta E_v$  值相近. 对比 B. L. 和 L. L. 计算得出的  $\Delta E_v$  值可发现, 虽然两方案都有计入  $d$  态, 但对  $d$  态的处理方法不同也会影响  $\Delta E_v$  值的计算结果.

3. 平均键能  $E_b$  在异质界面处“对齐”的第一性原理验证

在 CNP, DME 和 HAO 的  $\Delta E_c$  计算方法中<sup>[4-6]</sup>,其参考能级  $E_B, E_D$  和  $E_k$  在异质界面处“对齐”是根据固体的电中性要求或介电屏蔽原理作出的一种推论,没有直接的数值证明.该推论的正确性只能从  $\Delta E_c$  值的计算结果与实验结果的比较中加以考察.因此这些方法一般被称为半经验性的  $\Delta E_c$  理论计算方法.与此不同,本文所指的平均键能  $E_b$  在异质界面处的“对齐”是第一原理计算的结果.在文献 [7,8] 中,我们曾经在 LMTO 自洽能带基础上,采用冻结势近似的分子层平均键能的计算方法证明了超晶格  $(GaP)_1(SiSi)_1(001)$  和  $(GaAs)_1(AlAs)_1(001)$  界面处的  $E_b$  是“对齐”的.本文继续采用该计算方法来研究  $(AlAs)_1(GeGe)_1(001)$  和  $(GaAs)_3(AlAs)_3(001)$  超晶格的异质界面两侧分子层中的平均键能.表 4 列出了  $(AlAs)_1(GeGe)_1(001)$  超晶格的两个分子层  $(AlAs)^1$  和  $(GeGe)^2$  的  $E_b$  值,以及

表 4 体材料 Ge, GaAs, AlAs 和  $(AlAs)_1, (GeGe)_1(001)$  的分子层  $(AlAs)^1, (GeGe)^2$  及  $(GaAs)_3(AlAs)_3(001)$  的界面分子层  $(GaAs)^3$  与  $(AlAs)^4$  和  $(AlAs)^6$  与  $(GaAs)^1$  的  $E_b$  值、价电子数  $n_m$  值和价电子电荷转移  $\Delta n_m$  值的计算结果

(能量单位: eV)

	体材料			$(AlAs)_1(GeGe)_1(001)$		$(GaAs)_3(AlAs)_3(001)$			
	Ge	GaAs	AlAs	$(AlAs)^1$	$(GeGe)^2$	$(GaAs)^3$	$(AlAs)^4$	$(AlAs)^6$	$(GaAs)^1$
$E_b$	-0.96	-1.07	-0.65	-0.82	-0.85	-0.89	-0.90	-0.84	-0.85
$n_m$	8.03	8.00	8.00	7.944	8.056	8.092	8.006	7.908	7.994
$\Delta n_m$	0	0	0	-0.056	0.056	0.092	0.006	-0.092	-0.006

$(GaAs)_3(AlAs)_3(001)$  超晶格的 6 个分子层 (依次用上标 1—6 标出) 中处于异质界面的  $(GaAs)^3$  与  $(AlAs)^4$  和  $(AlAs)^6$  与  $(GaAs)^1$  两对分子层的  $E_b$  值. 作为对比,表中也列出了体材料 Ge, GaAs 和 AlAs 的  $E_b$  值. 为了说明界面附近分子层之间的价电子电荷转移情况,表中还给出了体材料原胞和上述各分子层的价电子数  $n_m$  及其构成超晶格时的变化  $\Delta n_m$  的数值结果.

表 4 列出的计算值表明,体材料 Ge, GaAs 和 AlAs 的  $E_b$  值不同,其  $\Delta n_m$  为零. 但对于超晶格,  $\Delta n_m \approx 0$ , 说明界面附近发生了电荷转移,同时界面两侧相邻的分子层之间的  $E_b$  值趋向一致(差值  $\leq 0.03\text{eV}$ , “对齐”情况很好). 这就从第一原理数值计算的角度验证了  $E_b$  “对齐”的推论,并使以  $E_b$  为参考能级的  $\Delta E_c$  理论计算方法建立在更可靠的基础上,因而可以得到较准确的计算结果.

4. 不同方法的计算结果的比较

Ven de Walle 基于从头计算赝势方法,采用界面自洽方法 (SCIC<sup>[1]</sup>) 和非界面自洽的交叠球模型 (Model Solid)<sup>[1]</sup>, 计算了多种异质结的  $\Delta E_c$  值. 比较表 2 所列的结果可看到,本文的 L. L. 计算方案的  $\Delta E_c$  值比 Model Solid 的计算值更接近于 SCIC 的计算结果; Cardona 和 Christensen 基于 LMTO 能带方法,分别采用以  $E_D$  为参考能级的 DME 方法<sup>[6]</sup>和界面自洽的 SCSC<sup>[2]</sup> 方法研究了一系列异质结的  $\Delta E_c$  值. 从表 2 的计算结果可看到,本文的 B. L. 方案的结果比 DME 方法更接近于 SCSC 方法的结果;从表 2 还可以发现,本文计算结果与界面自洽的 SCIC 和 SCSC 结果的符合程度均优于其它参考能级方法的结果. 表 4 中, Lambrecht 的界面偶极矩方法给出的结果 (SCD<sup>[1]</sup>) 与 SCSC 的结果相当接近,而

本文由 B. L. 计算方案得到的  $\Delta E$  值与 SCSC 结果的一致程度并不亚于 SCD 的结果,但本文的方法不需要进行界面偶极矩的具体计算,所以计算量要比 SCD 方法来得小。

综上所述,我们在一系列的异质结的  $\Delta E$  值的理论计算中看到,以平均键能  $E_b$  为参考能级的  $\Delta E$  理论计算方法是一种自然计入界面电荷或界面偶极矩作用(类似于界面自洽计算过程)的,可能达到界面自洽方法的准确性而计算量又比界面自洽方法小得多的  $\Delta E$  理论计算方法。

### 参 考 文 献

- [1] Van de Walle, C. G. & Martin, R. M., *Phys. Rev.*, **B35** (1987), 8154.
- [2] Christensen, E.N., *Phys. Rev.*, **B37**(1988), 4528.
- [3] Lambrecht, W. R. L. & Segall, B., *Phys. Rev.* **B41**(1990), 2813.
- [4] Harrison, W. A. & Tersoff, J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1068.
- [5] Tersoff, J., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B4**(1986), 1066.
- [6] Cardona, M. & Christensen, N. E., *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6182.
- [7] 王仁智、黄美纯,半导体学报, **13**(1992), 252.
- [8] 王仁智、黄美纯,物理学报, **40**(1991), 1683.
- [9] 王仁智、黄美纯,物理学报, **37**(1988), 1585.
- [10] 王仁智、黄美纯,计算物理, **7**(1990), 85.
- [11] 王仁智、黄美纯,物理学报, **39**(1990), 1135.
- [12] 王仁智等,厦门大学学报(自然科学版), **30**(1991), 470.