

Al_xGa_{1-x}As/GaAs 价带偏移的理论计算

王仁智 郑永梅

(厦门大学物理系 厦门 361005)

摘要 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 合金型异质结价带偏移的研究中,采用以平均键能为参考能级的 ΔE_v 理论计算方法,得到 $\Delta E_v(x) = 0.531x + 0.001x^2$ 的理论计算结果. 该计算结果与目前的一些实验结果符合较好.

PACC: 7340L, 7125T

1 引言

目前,虽然在异质结价带偏移的 ΔE_v 理论计算中已建立了许多重要的方法^[1~8],但是能适用于合金型异质结的 ΔE_v 理论计算的方法还是比较少的. Nelson^[9]在 ΔE_v 的从头赝势法的界面自洽计算方法中^[1],引用虚晶近似,得到 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 的合金组分 $x = 0.2, 0.4, 0.6$ 和 0.8 的 ΔE_v 值的第一原理结果,该方法的计算量非常大. 本文基于计算量很小的以平均键能为参考能级的 ΔE_v 理论计算方法^[8]和合金性质研究中常采用的 Cluster expansion method^[10,11],建议一种可以用于具有合金层的异质结的价带偏移 ΔE_v 值的计算,并用于 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 异质结的 ΔE_v 值研究. 该方法的主要计算内容包括三方面:首先,计算对应于 Al_xGa_{1-x}As 合金组分 $x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1.0 的 Al_lGa_{4-l}As₄ ($l = 0, 1, 2, 3, 4$) 5 种有序结构的能带和平均键能 E_m ; 其次是根据这些有序结构的价带顶 E_v 和平均键能 E_m 值的计算结果,由 Cluster expansion method^[10,11] 计算各种不同合金组分情况下的 Al_xGa_{1-x}As 的 E_v 值和 E_m 值;最后根据 Al_xGa_{1-x}As 和 GaAs 的平均键能 E_m 在异质结中的“对齐”行为,计算 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 异质结的 ΔE_v 值. 下面介绍具体的计算方法和计算结果.

2 Al_lGa_{4-l}As₄ 有序结构的能带和平均键能的计算

Al_lGa_{4-l}As₄ ($l = 0, 1, 2, 3, 4$) 是对应于 Connolly-Williams^[10] 的面心立方 B_nC_{4-n}, $n \in 0, 1, 2, 3, 4$ 的 5 种有序结构,其中^[12], $l = 0$ 和 4 是 GaAs 和 AlAs 晶体,为闪锌矿结构(ZB), l

* 国家和福建省自然科学基金资助项目

王仁智 男, 1935 年生, 教授, 半导体物理专业

郑永梅 男, 1941 年生, 副教授, 半导体物理专业

1994 年 9 月 27 日收到初稿, 1994 年 12 月 17 日收到修改稿

= 1 和 3 的 $\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$ 和 $\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$ 为 AuCu_3 结构记为 L12), 而 $l=2$ 的 AlGaAs_2 是为 CuAu 结构(简记为 L10). 在这些有序结构的能带计算中, 采用基于局域密度近似(LDA)的标量相对论性的原子球近似线性 muffin-tin 轨道能带计算方法(LMTO-ASA)^[13]. 计算中, 在间隙位置添加空原子球, 布里渊区求和或积分采用特殊 k 点方法^[15], 在 ZB 和 L10 两种结构中采用 2 个特殊 k 点, 而在 L12 结构的计算中, 只采用与 ZB 结构的两个特殊 k 点对应的一个 k 点, k 值为 $(2\pi/a)(1/4, 1/4, 1/4)$; 考虑到 d 态处理方法对上述材料能带结构计算结果的影响, 本文 LMTO 能带计算中将 Ga 原子的 3d 电子作为价电子态处理, 并且采用 Löwdin 微扰法计入原子球和空原子球中未填充价电子的“空 d 态”^[14].

根据 5 种有序结构的能带本征值 $E_n(k)$ 的计算结果, 由下列式子计算它们的成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_a 和平均键能 E_m 值:

$$E_b = \frac{1}{NM} \sum_{n=1}^M \sum_k E_n(k) \quad (1)$$

$$E_a = \frac{1}{NM} \sum_{n=1+M}^{2M} \sum_k E_n(k) \quad (2)$$

$$E_m = (E_b + E_a)/2 \quad (3)$$

其中 N 为原胞数; M 为价带的数目(也是主要由 s 、 p 态构成的重要导带的数目), 对于 ZB、L10 和 L12 三种不同结构, M 值分别为 4、8 和 16. 表 1 给出 $\text{Al}_l\text{Ga}_{4-l}\text{As}_4$ ($l=0, 1, 2, 3, 4$) 5 种有序结构的成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_a 、平均键能 $E_m(l)$ 、价带顶 $E_v(l)$ 和 $E_m - E_v$ 值的计算结果.

表 1 (单位: eV)

	GaAs ($l=0$)	$\text{Al}_1\text{Ga}_3\text{As}_4$ ($l=1$)	AlGaAs_2 ($l=2$)	$\text{Al}_3\text{Ga}_1\text{As}_4$ ($l=3$)	AlAs ($l=4$)
E_b	-6.585	-6.461	-6.338	-6.216	-6.095
E_a	4.494	4.581	4.668	4.755	4.841
$E_m(l)$	-1.046	-0.940	-0.835	-0.731	-0.627
$E_v(l)$	-1.052	-1.083	-1.101	-1.140	-1.165
$E_m - E_v$	0.006	0.143	0.266	0.409	0.538

注: 价带顶 $E_v(l)$ 值是 Γ 点附近 $k=(2\pi/a)(0, 0, 0.05)$ 的计算值

3 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 的平均键能 $E_m(x)$ 和价带顶 $E_v(x)$ 的计算

采用 Cluster expansion method^[10,11], 根据表 1 的 5 种有序结构($l=0, 1, 2, 3, 4$) 的计算结果, 由下面统计平均方式计算 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 合金的平均键能 $E_m(x)$ 和价带 $E_v(x)$ 值:

$$E_m(x) = \sum_l P_l(x) E_m(l) \quad (4)$$

$$E_v(x) = \sum_l P_l(x) E_v(l) \quad (5)$$

其中 统计权重 $P_l(x) = \binom{4}{l} x^l (1-x)^{4-l}$ 是第 l 个短程有序结构在合金中发生的几率, $E_m(l)$ 和 $E_v(l)$ 值取自表 1 的计算结果. 图 1 的 $E_m(x)$ (实线) 和 $E_v(x)$ (虚线) 是由表 1 的 $E_m(l)$ 和 $E_v(l)$ 值通过式(4)和式(5)计算得到的 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 合金的平均键能和价带顶随合金组分 x 的变化关系. 图 1 的 $E_m(x)$ 和 $E_v(x)$ 曲线用二次式拟合的表达式为:

$$E_m(x) = -1.0459 + 0.4231x - 0.0043x^2 \quad (6)$$

$$E_v(x) = -1.0524 - 0.1079x - 0.0053x^2 \quad (7)$$

4 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 异质结的 ΔE_v(x) 值的计算

我们在晶格匹配和应变层异质结和超晶格的能带排列的研究中,建立了以平均键能为参考能级的 ΔE_v 理论计算方法^[16,17]. 该方法的计算量很小,准确性较高. 对于 A/B 异质结,只需要分别计算 A 材料和 B 材料的平均键能 E_m(A)和 E_m(B) 以及价带顶 E_v(A)和 E_v(B) 值,就可以根据 A/B 异质结中的平均键能 E_m“对齐”由下式确定 ΔE_v 值:

$$\Delta E_v = [E_m(A) - E_v(A)] - [E_m(B) - E_v(B)] \quad (8)$$

该方法用于合金型异质结 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 的 ΔE_v(x) 值计算时,A 材料和 B 材料分别是 Al_xGa_{1-x}As 和 GaAs,它们的 E_m 和 E_v 值可以由式(6)和式(7)计算得到(x=0 时为 GaAs),其 ΔE_v(x) 值的计算结果在图 2 中用实线绘出,该 ΔE_v(x) 曲线的二次表达式为:

$$\Delta E_v(x) = 0.531x + 0.001x^2 \quad (9)$$

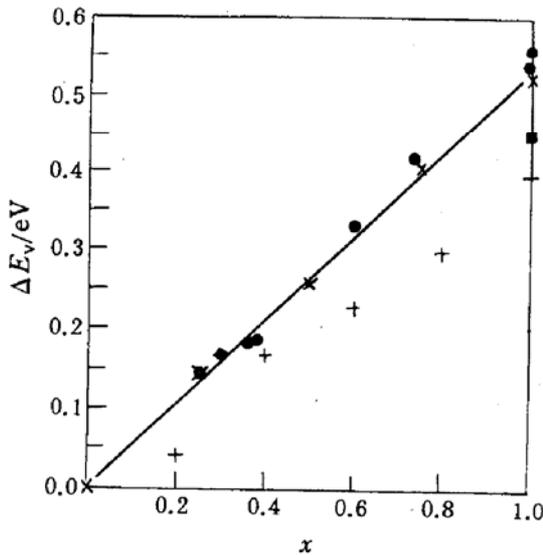


图 2 有序结构异质结 Al_lGa_{4-l}As₄/GaAs 的价带偏移 ΔE_v(l) 值“x”和 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 合金异质结的价带偏移 ΔE_v(x) (实线) 的计算结果

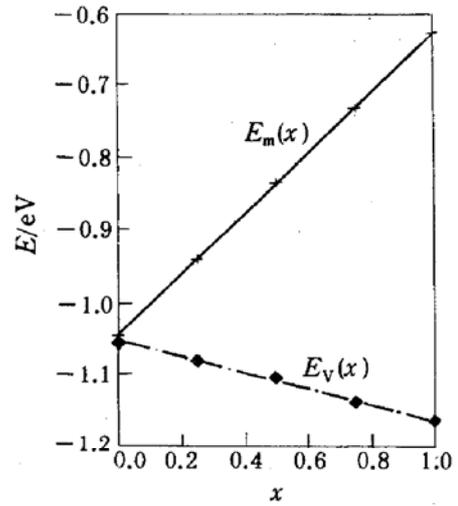


图 1 Al_lGa_{4-l}As₄/GaAs 有序结构的平均键能 E_m(l) “+”和价带顶 E_v(l) “◆”以及 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 的平均键能 E_m(x) (实线)和价带顶 E_v(x) (虚线)的计算结果

根据表 1 的有序结构的 E_m-E_v 计算值,由 E_m 在 Al_lGa_{4-l}As₄/GaAs 有序结构异质结中“对齐”,(即由式(8)计算)得到对应于 l=1,2,3,4 的 ΔE_v(l) 值分别是 0.14、0.26、0.40 和 0.53eV,在图 2 中用“x”号标出这些计算结果. 图 2 中同时用“●,◆ 和 ■”号标出引文[18~20]的实验结果. 引文[9]的从头赝势法的界面自洽计算结果在图中用“+”号表示.

5 讨论

5.1 有序结构异质结中平均键能对齐情况和 ΔE_v 值的计算结果的准确性

为进一步考查有序结构异质结中平均键能的“对齐”程度和 ΔE_v 值计算结果的准确性,我们分别计算了 AlAs、GaAs、AlGaAs₂ 体材料和 (AlAs)₂(GaAs)₂(001)、(AlGaAs₂)₁(GaAs)₂

(001)超原胞中分子层的平均键能 E_m 和 E_v 值,并采用超原胞自洽计算方法^[2]和以平均键能为参考能级的方法^[16],分别计算了有序结构异质结 AlAs/GaAs 和 AlGaAs₂/GaAs 的 ΔE_v 值. 表 2 左侧列出体材料 AlAs 和 GaAs 的平均键能 E_m 和价带 E_v 值的计算结果,以及由平均键能“对齐”(由式(8)计算)得出的 AlAs/GaAs 的 ΔE_v 值;表 2 右侧列出 (AlAs)₂(GaAs)₂(001)超原胞自洽计算得到的 ΔE_v 值和 (AlAs)₂ 和 (GaAs)₂ 分子层的平均键能 E_m 和价带顶 E_v 值. 可以看到,在体材料中 AlAs 与 GaAs 的 E_m 值差别较大(0.418eV),而 (AlAs)₂(GaAs)₂(001)超原胞中的 (AlAs)₂ 与 (GaAs)₂ 分子层的 E_m 值趋于一致(差别很小,只有 0.02eV,称之“对齐”),以 E_m 为参考能级的计算方法和超原胞自洽计算方法得到的 ΔE_v 值非常接近(分别为 0.532 和 0.537eV),该计算结果与 Christensen^[2] 的界面自洽计算结果(0.53eV)吻合. 也和引文[18,20,21]的实验值(分别为 0.42、0.45 和 0.55eV)比较接近.

表 2 AlAs GaAs 体材料和 (AlAs)₂(GaAs)₂(001)超原胞中分子层平均键能 E_m 和价带顶 E_v 值的计算结果以及由平均键能“对齐”(a)和冻结势方法(b)确定 AlAs/GaAs 异质结的价带偏移 ΔE_v 值 (单位:eV)

	体材料			(GaAs) ₂ (AlAs) ₂ (001)		
	AlAs	GaAs	Δ	(AlAs) ₂	(GaAs) ₂	Δ
E_m	-0.627	-1.046	0.418	-0.841	-0.863	0.022
E_v	-1.165	-1.052	-0.113	-1.402	-0.865	-0.537
ΔE_v			0.532 ^a			0.537 ^b

表 3 给出体材料 AlGaAs₂、GaAs 和超原胞 (AlGaAs₂)₁(GaAs)₂(001)中分子层的平均键能 E_m 和价带顶 E_v 值的计算结果以及采用两种不同计算方法(即平均键能“对齐”(a)和冻结势方法(b))对有序结构异质结 AlGaAs₂/GaAs 的 ΔE_v 值的计算结果. 可以看到,异质结中 (AlGaAs₂)₁ 和 (GaAs)₂ 分子层的 E_m 值之间的对齐程度很高(差别只有 0.005eV);以平均键能为参考能级的计算方法和界面自洽计算方法得到的 ΔE_v 值也是一致的(分别为 0.260 和 0.257eV).

表 3 (单位:eV)

	体材料			(GaAlAs) ₂ (GaAs) ₂ (001)		
	AlGaAs ₂	GaAs	Δ	(AlGaAs) ₂	(GaAs) ₂	Δ
E_m	-0.835	-1.046	0.211	-0.955	-0.960	0.005
E_v	-1.101	-1.052	-0.049	-1.235	-0.978	-0.257
ΔE_v			0.260 ^a			0.257 ^b

5.2 关于合金层异质结的 $\Delta E_v(x)$ 值计算结果的准确性

从图 2 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 异质结 $\Delta E_v(x)$ 值的本文计算结果(实线)和引文的一些实验结果的比较中看到,本文(实线)与引文[18]的相应组分 x 的 $\Delta E_v(x)$ 值“●”相当接近,引文[18]根据他们的实验值得出 $\Delta E_v(x)$ 随合金组分 x 的线性变化关系是 $\Delta E_v(x) = 0.55x$ (eV),而本文的结果式(9)也表明: $\Delta E_v(x)$ 曲线的弯曲度极小(弯曲参数 $b=0.001$),基本上是一条直线,其一次式斜率为 0.531,与实验值 0.55 相当接近;新近,引文[19]发表的 Al_xGa_{1-x}As/GaAs 在 $x=0.30$ 时的 ΔE_v 值为 0.17 ± 0.04 eV,而本文计算结果为 0.14eV,两者也是比较接近的. 我们的计算结果似乎比引文[9]的赝势法的第一原理计算值(见图 2 “+”标记点)更接近实验值.

参 考 文 献

- [1] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, Phys. Rev. , B,1987,**35**(15):8154~8165.
 [2] N. E. Christensen, Phys. Rev. , B,1988,**37**(9):4528~4538.
 [3] W. R. L. Lambrecht ,B. Segall and O. K. Anderson,Phys. Rev. , B,1990,**41**(5):2813~2830.
 [4] A. Continenza,S. Massidda and A. J. Freeman, Phys. Rev. , B,1990,**42**(6):3469~3477.
 [5] W. A. Harrison and J. Tersoff, J. Vac. Sci. Tech. , 1986,**B4**(4):1068~1073.
 [6] J. Tersoff,Phys. Rev. , B,1984,**30**(8):4874~4876.
 [7] M. Cardona and N. E. Christensen, Phys. Rev. , B,1987,**35**(12):6182~6194.
 [8] 王仁智,黄美纯,中国科学, A 辑,1992,10 期:1073~1078.
 [9] J. S. Nelson,A. F. Wright and C. Y. Fong,Phys. Rev. , B,1991,**43**(6):4908~4914.
 [10] J. W. D. Connolly and A. R. Williams,Phys. Rev. , B,1983,**27**(8):5169~5172.
 [11] E. A. Albanesi, W. R. L. Lambrecht and B. segall, Phys. Rev. , B,1993,**48**(24):17841~17847.
 [12] S. H. Wei and A. Zunger,Phys. Rev. , B,1989,**39**(5):3279~3304.
 [13] O. K. Andersen,Phys. Rev. , B,1975,**12**(8):3060~3083.
 [14] 王仁智,黄美纯,计算物理,1990,7(1):85~90
 [15] D. J. Chadi and M. L. Conhen,Phys. Rev. , B,1993,**8**(12):5747~5753.
 [16] R. Z. Wang,S. H. Ke and M. C. Huang, J. Phys. ;Conden. Matter,1992,**4**(41):8083~8090.
 [17] S. H. Ke,R. Z. Wang and M. C. Huang, Phys. Rev. , B,1994,**49**(15):10405~10451.
 [18] J. Batey and S. L. Wright, J. Appl. Phys. ,1986,**59**(1):200~209.
 [19] S. Gwo,K. J. Chao and C. K. Shih,Phys. Rev. Lett. , 1993,**71**(12):1883~1886.
 [20] W. I. Wang and T. Stern, J. Vac. Sci. Technol. , 1985,**B3**(4):1280~1283.
 [21] J. Menendez,A. Pinczuk,D. J. Werder *et al.* , Phys. Rev. , B,1986,**33**(12):8863~8866.

Theoretical Calculation of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ Heterostructures Valence-Band Offsets

Wang Renzhi and Zheng Yongmei

(Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Received 27 September 1994, revised manuscript received 17 December 1994

Abstract An average-bond-energy method for determining valence-band offsets ($\Delta E_v(x)$) at $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ interfaces is suggested. Based on the method, we find that the variations of valence-band offsets $\Delta E_v(x)$ with composition x of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ ($\Delta E_v(x) = 0.531x - 0.001x^2$) are in good agreement with experimental results.

PACC: 7340L,7125T