

晶格失配对 C/BN 异质结价带偏移的影响*

郑永梅

(厦门大学物理学系 厦门 361005)

摘要 本文采用 Löwdin 微扰原理改进计算效率的局域密度泛函(LDF)线性 Muffin-tin 轨道原子球近似(LMTO-ASA)能带从头计算方法,以平均键能 E_m 作参考能级,计算了以闪锌矿结构氮化硼为衬底外延生长金刚石(C/BN)、以 $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ 合金为衬底外延生长金刚石与闪锌矿结构氮化硼(C\BN)、以金刚石为衬底外延生长闪锌矿结构氮化硼(C\BN)和金刚石与氮化硼以平均晶格常数匹配生长(C-BN)等四种不同情况下,宽禁带半导体异质结 C/BN 的价带偏移 ΔE_v 值,结果分别为 1.505、1.494、1.385 和 1.420 eV,得到金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)之间,晶格失配对 C/BN 异质结价带偏移 ΔE_v 值的定量影响为 4~6%,但不改变其独特的 I 型能带排列。

PACC: 3740C, 7125T

1 引言

金刚石(C)的禁带宽度宽、载流子迁移率高、介电常数小,同时具有优异的热学、力学和光学性质。自 80 年代金刚石(C)薄膜低压化学汽相沉积(CVD)获得成功以来,人们对用金刚石(C)薄膜制作高温、抗辐射、高速、大功率和微波器件产生了浓厚兴趣。金刚石(C)薄膜是一种潜在的新型半导体材料,但要实现器件实用化应用,尚需作大量的材料、器件研究。而闪锌矿结构氮化硼(BN)与金刚石(C)有类似的性质和较好的晶格匹配,从而激发了人们对 C/BN 系统的研究。Pickett^[1]和 Lam-brech^[2]等人分别采用 LAPW 法,以芯态能级 E_c 作参考能级和 LMTO 方法、以 ASA 中与球有关的点电荷平均静电势 E_p 作参考能级,计算了 C/BN 异质结在忽略晶格失配影响的无应变情况下的价带偏移 ΔE_v 值。

然而,尽管金刚石(C)与闪锌矿结构氮化硼(BN)有较好的晶格匹配,但仍存在约 1.4% 的晶格失配量。它对 C/BN 异质结价带偏移 ΔE_v 的影响,尚未见正式报道。

本文采用 LMTO-ASA 能带计算方法^[3]计算了金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)的能带结构和静态性质;并采用以平均键能 E_m 作参考能级的价带偏移理论计算方法^[4],计算金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)以平均晶格常数匹配生长(C-BN)情况、以及三种应

* 国家和福建省自然科学基金资助课题

郑永梅 男, 1941 年出生, 副教授, 现从事半导体物理、固体电子结构研究

1995 年 9 月 18 日收到初稿, 1995 年 12 月 29 日收到修改稿

变生长(以闪锌矿结构氮化硼为衬底外延生长金刚石(C/BN)、以 $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ 合金为衬底外延生长金刚石与氮化硼(C/BN)和以金刚石为衬底外延生长闪锌矿结构氮化硼(C/BN))情况下,C/BN 异质结的价带偏移 ΔE_v 值, 研究了晶格失配的定量影响.

2 C、BN 的静态性质和 C/BN 应变层的晶格常数

金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)的静态性质已有不少报道^[2,5~8], 所采用的计算方法有常规的 LMTO 方法^[2]、格林函数法^[6]、赝势法^[6,7]和正交紧束缚法(OLCAO)^[8]等. 为了了解改进计算效率的 LMTO-ASA 方法^[3]的准确性, 本文首先用该方法计算金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)体材料的静态性质, 其中包括平衡晶格常数 a_0 、平衡晶格常数下的体模量 B_0 及其压力微商 B'_0 和结合能 E_{coh} , 结果如表 1 所示.

表 1 金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)的静态性质

| | a_0/nm | B_0/GPa | B'_0 | E_{coh}/eV |
|----------|-----------------|------------------|--------|---------------------|
| C 本文计算值 | 0.3567 | 448 | 3.7 | 16.56 |
| 实验值* | 0.3567 | 442,545 | | 14.7 |
| 引文[7]计算值 | 0.356 | 438 | 3.5 | 16.6 |
| 引文[2]计算值 | 0.353 | 480 | 3.6 | 17.5 |
| BN 本文计算值 | 0.3610 | 393 | 3.7 | 15.12 |
| 实验值* | 0.3610 | 290,465 | | |
| 引文[7]计算值 | 0.3606 | 367 | | 14.3 |
| 引文[2]计算值 | 0.358 | 412 | 3.6 | 15.8 |

* 转引自参考文献[2]

表中所给的结合能是经零点振动能(C 为 0.43eV, BN 为 0.33eV)和自旋极化能(C 为 1.56eV/原子, B 为 0.248eV/原子, N 为 2.925eV/原子)修正^[2]后的结果. 此外, 表中还列出赝势法^[6,7]和常规 LMTO 法^[2]的理论计算结果与实验结果, 以资比较.

金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)晶体晶格常数的实验值分别为 0.3567nm 和 0.3616nm, 晶格失配量约为 1.4%. 当金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)直接配对构成异质结(C/BN 和 C\BN)或在 $C_x(BN)_{1-x}$ 合金衬底上外延生长金刚石和氮化硼应变层(C\BN)异质结时, 界面上的晶格常数 $a_{//}$ 因发生拉伸或压缩而趋于一致, 垂直于界面方向的晶格常数 a_{\perp} , 本文采用改进计算效率的 LMTO-ASA 能带计算方法, 先计算总能 E_{tot} 随 a_{\perp} 的变化, 然后由 E_{tot} 的最小值确定之. 计算中采用 2 个特殊 k 点^[9], 自洽总能收敛到 10^{-5}Ry , 结果列于表 2. 其中, 对以闪锌矿结构氮化硼为衬底外延生长金刚石(C/BN)的应变情况, $a_{//BN} = a_{\perp BN} = a_{BN} = 0.3610\text{nm}$, $a_{//c} = a_{//BN} = 0.3610\text{nm}$, $a_{\perp c} = 0.3559\text{nm}$; 对以金刚石为衬底外延生长氮化硼(C\BN)的应变情况, $a_{//c} = a_{\perp c} = a_c = 0.3567\text{nm}$, $a_{//BN} = a_{//c} = 0.3567\text{nm}$, $a_{\perp BN} = 0.3622\text{nm}$. 对以 $C_x(BN)_{1-x}$ 合金为衬底外延生长的 C\BN 应变层界面上的晶格常数为:

$$a_{//c} = a_{//BN} = a_{//} = (0.3567x + 0.3610(1 - x)) \text{ nm} \quad (1)$$

由合金的组分 x 决定, 可在 0.3567~0.3610nm 之间调节. 当 $x=0.5$ 时, $a_{//} = (0.3567 + 0.3610)\text{nm}/2 = 0.3589\text{nm}$ 即为 C 和 BN 的平均晶格常数. $a_{\perp c}$ 和 $a_{\perp BN}$, 根据 $E_{tot}-a_{\perp}$ 的计算结果, 分别为 0.3562nm 和 0.3617nm.

对于金刚石(C)与氮化硼(BN)以平均晶格常数匹配生长(C-BN)的情况,C层和BN层的 a_{\parallel} 和 a_{\perp} 均取C和BN晶格常数本文计算结果的平均值0.3589nm.

3 四种不同情况下,C、BN平均键能 E_m 和C/BN异质结 ΔE_v 的计算结果

根据文献[10]的研究结果,平均键能 E_m 值不同的金刚石(C)和闪锌矿结构BN材料,构成C/BN异质结时,界面两侧的电子会发生转移,即价电子电荷将从平均键能 E_m 高的一侧流向平均键能低的一侧,使 E_m 高的一侧的 E_m 值降低,而使 E_m 低的一侧的 E_m 值提高,最终使C/BN异质结两侧的 E_m 值互相“对齐”,这是一种普适行为^[11].可见,电子在C/BN异质结界面附近的重新分布所引起的偶极效应,是异质结界面两侧 E_m “对齐”的根本原因,从而使平均键能 E_m 成为异质结价带偏移 ΔE_v 理论计算中的一种新的参考能级.采用改进计算效率的线性Muffin-tin轨道原子球近似(LMTO-ASA)能带从头计算方法^[3]和平均键能价带偏移理论计算方法^[4]计算A材料和B材料的价带顶 E_v 和平均键能 E_m ,最后由下式计算异质结的 ΔE_v 值:

$$\Delta E_v = (E_m(A) - E_v(A)) - (E_m(B) - E_v(B)) \quad (2)$$

表2给出用上述方法计算的四种不同情况C、BN层非简并价带 $E_v(1)$ 值、二度简并价带 $E_v(2)$ 值、裂距 $E_v(1)-E_v(2)$ 、成键态能量 E_b 、反成键态能量 E_a 、平均键能 E_m 、平均键能与价带的差值(E_m-E_v)的计算结果.

表2 四种不同情况下,C/BN异质结C、BN层晶格常数 a_{\parallel} 、 a_{\perp} (以nm为单位),能带和平均键能 E_m (以eV为单位)的计算结果

| | 平均晶格常数 | | C为衬底 | | C _{0.5} (BN) _{0.5} 为衬底 | | BN为衬底 | |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|--|---------|---------|---------|
| | C-BN | C\BN | C\BN | C\BN | C\BN | C\BN | C\BN | C\BN |
| a_{\parallel} | 0.3589 | 0.3589 | 0.3567 | 0.3567 | 0.3589 | 0.3589 | 0.3610 | 0.3610 |
| a_{\perp} | 0.3589 | 0.3589 | 0.3567 | 0.3622 | 0.3562 | 0.3617 | 0.3559 | 0.3610 |
| $E_v(1)$ | 0.3914 | 0.2675 | 0.4180 | 0.2633 | 0.4089 | 0.2536 | 0.3992 | 0.2455 |
| $E_v(2)$ | 0.3912 | 0.2674 | 0.4178 | 0.2755 | 0.3987 | 0.2596 | 0.3804 | 0.2454 |
| $E_v(1)-E_v(2)$ | | | -0.0122 | | 0.0102 | -0.0060 | 0.0188 | |
| E_b | -0.5102 | -0.5415 | -0.4956 | -0.5391 | -0.5043 | -0.5471 | -0.5127 | -0.5541 |
| E_a | 1.5107 | 1.5783 | 1.5555 | 1.5856 | 1.5290 | 1.5601 | 1.5028 | 1.5377 |
| E_m | 0.5003 | 0.5184 | 0.5299 | 0.5232 | 0.5124 | 0.5065 | 0.4950 | 0.4918 |
| E_m-E_v | 0.1089 | 0.2509 | 0.1119 | 0.2477 | 0.1035 | 0.2529 | 0.0958 | 0.2463 |

根据表2中 E_m-E_v 的计算结果,由(2)式计算的C-BN、C\BN、C\BN和C/BN四种情况的价带偏移 ΔE_v 值,结果列于表3.

表3 C/BN异质结价带偏移 ΔE_v 值的计算结果

| | 本文计算值 | | | | 引文计算值 | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|---------------------|---------------------|
| | C-BN | C\BN | C\BN | C/BN | LAPW ^[1] | LMTO ^[2] |
| $\Delta E_v/eV$ | 1.420 | 1.358 | 1.494 | 1.505 | 1.42±0.04 | 1.45,1.41 |

4 讨论与结论

本文采用的 LMTO-ASA 方法, 引用了 Löwdin 微扰原理, 将原子球和空原子球中未填充价电子的空 d 态计入 s、p 态的 Muffin-tin 基函数中, 使每个原子球和空原子球的基函数由 9 个减为 4 个, 久期方程由 36 阶减为 16 阶, 从而大大减少了计算量, 提高了计算效率。由表 1 可见, 用这种改进的线性 Muffin-tin 轨道原子球近似(LMTO-ASA)能带从头计算方法^[3]计算金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)的静态性质: 包括平衡晶格常数 a_0 、平衡晶格常数下的体模量 B_0 及其压力微商 B'_0 和结合能 E_{coh} , 与实验结果的吻合程度不比常规的 LMTO 法^[2]和目前公认比较准确的赝势法^[7]逊色。而且, 在表 3 的计算结果中, 金刚石(C)与闪锌矿结构氮化硼(BN)以平均晶格常数匹配生长(C-BN)的情况, 即不考虑晶格失配影响的无形变情况, 采用改进后的 LMTO-ASA 能带从头计算方法^[3]和以平均键能 E_m 为参考能级的异质结价带偏移 ΔE_v 理论计算方法^[4], 算得的 ΔE_v 值为 1.420eV 与文献[1]用线性缀加平面波(LAPW)法、以芯态能级 E_c 作参考能级, 忽略晶格失配影响(取平均晶格常数 $a = 0.3589\text{nm}$)的计算结果 $1.42 \pm 0.04\text{eV}$, 以及文献[2]用常规的 LMTO 超原胞计算方法、以 ASA 中与球有关的点电荷平均静电势 E_p 作参考能级, 忽略晶格失配的影响(取平均晶格常数 $a = 0.357\text{nm}$)的计算结果 $1.45/1.41\text{eV}$ 相当符合(差别小于 2%), 说明采用 Löwdin 微扰原理改进计算效率的 LMTO-ASA 方法^[3]和以平均键能 E_m 作参考能级^[4]计算异质结价带偏移 ΔE_v 值是合理、可靠的。由于该方法具有计算量小、效率高的特点, 可用于处理更加复杂的超原胞系统。

从表 3 还可以看到, 金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)之间的晶格失配(约 1.4%)对不同应变情况 C/BN 异质结价带偏移的定量影响: 对以金刚石(C)为衬底外延生长闪锌矿结构氮化硼(BN)的情况(C\BN), 晶格失配使外延的 BN 应变层垂直于界面的晶格常数 $a_{\perp BN}$ 由 0.3610nm 变为 0.3622nm , ΔE_v 值由 1.420eV 减少为 1.358eV , 即减少约 4%; 对以闪锌矿结构氮化硼(BN)为衬底外延生长金刚石(C)的情况(C/BN), 晶格失配使金刚石(C)延应变层垂直于界面的晶格常数 $a_{\perp c}$ 由 0.3567nm 变为 0.3559nm , ΔE_v 值则由 1.420eV 增加到 1.505eV , 增大了 6%。而以 $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ 合金为衬底外延生长的 C、BN 均为应变层, 其平均晶格常数 a_{\parallel} 与(C-BN)的情况相同, 为 C、BN 的平均晶格常数 0.3589nm , 而 $a_{\perp c}$ 和 $a_{\perp BN}$ 则分别变为 0.3562nm 和 0.3617nm , 从而使 $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ 合金衬底上外延生长的 C、BN 应变层构成的 C\BN 异质结, 其价带偏移 ΔE_v 值与无形变时的 C-BN 情况相比, 由 1.420eV 增加到 1.494eV , 增大约 5%。但它们都不致改变异质结能带排列的类型。在匹配生长(C-BN)情况下, $\Delta E_v = 1.420\text{eV}$, 若采用间接带隙实验值($E_g(C) = 5.5\text{eV}$, $E_g(BN) =$

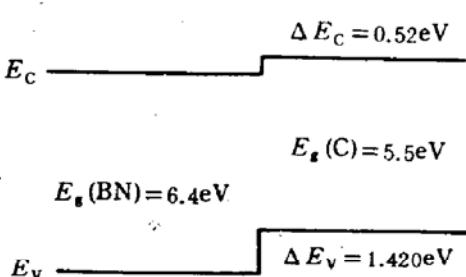


图 1 C/BN 异质结能带排列

6.4eV)时, 得到图 1 所示独特的 I 型能带排列, 导带偏移 $\Delta E_v = 0.52\text{eV}$ 。在多量子阱结构中, 电子将被限在 BN 区, 空穴将被限在金刚石(C)区。若要变成 I 型排列(大的带隙包含小的带隙), ΔE_v 值必须小于 0.9eV 。而金刚石(C)和闪锌矿结构氮化硼(BN)之间, 1.4% 的晶格失配最多只能使 C/BN 异质结的价带偏移 ΔE_v 值减少到 1.358eV , 不足以改变能带排列的类型。

本文根据总能 E_{tot} 随 a_{\perp} 变化的曲线, 由 E_{tot} 的最小值

确定应变层中垂直于界面的晶格常数 a_{\perp} 的方法,可用于其它查不到弹性系数实验值的新材料应变层异质结能带排列的理论计算和预言.

参 考 文 献

- [1] Warren E. Pickett, Phys. Rev., 1988, **B38**(2): 1316~1322.
- [2] Walter R. L. Lambrecht and Benjamin Segall, Phys. Rev., 1989, **B40**(14): 9909~9919.
- [3] 王仁智, 黄美纯, 计算物理, 1990, 7(1) : 85~90.
- [4] 王仁智, 黄美纯, 中国科学, 1992, A辑, 10期: 1072~1078.
- [5] G. B. Bachelet, G. A. Baraff and M. Schlüter, Phys. Rev., 1981, **B24**(8): 4736~4744.
- [6] R. M. Wentzcovitch, K. J. Ching and M. L. Cohen, Phys. Rev., 1986, **B34**(2): 1071~1079.
- [7] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louie et al., Phys. Rev., 1987, **B35**(11): 5856~5859.
- [8] Yong-Nian Xu and W. Y. Ching, Phys. Rev., 1991, **B44**(15) : 7787~7798.
- [9] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev., 1973, **B38**(12) : 5747~5753.
- [10] 王仁智, 黄美纯, 半导体学报, 1992, 13(4): 253~259.
- [11] 王仁智, 柯三黄, 黄美纯, 物理学报, 1994, 43(12) : 2023~2029.

Effects of Lattice Mismatch on Valence-Band Offsets ΔE_v in Heterojunction C/BN

Zheng Yongmei

(Department of Physics, University, Xiamen 361005)

Received 18 September 1995, revised manuscript received 29 December 1995

Abstract Diamond (C) and boron nitride (BN) in the zinc-blend structure both are wide gap semiconductors. In this paper, an ab-initio LMTO-ASA method improved by Lowdin principle is used to calculate the valence-band offsets ΔE_v in heterojunction C/BN. The calculations are performed under four conditions, i. e., C and BN are matchably grown in average lattice constant (denoted by C-BN), C is strained to match the lattice constant of bulk BN, which is the case that a thin layer of C is epitaxially deposited on BN (denoted by C/BN), C, BN are strained to match the lattice constant of $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ alloy, which is the case that the thin layers of C and BN are epitaxially deposited on $C_{0.5}(BN)_{0.5}$ (denoted by C\BN) and BN is strained to match the lattice constant of bulk C, which is the case that a thin layer of BN is epitaxially deposited on C (denoted by C\BN). The calculated results are 1.420, 1.505, 1.494, and 1.358eV, respectively. The effects of mismatch on ΔE_v are about 4~6%, but the unusual type-I band arrangement in heterojunction C/BN is not changed.