

# Si/GaP(111) 和(111)界面的研究\*

黄 春 晖

(复旦大学表面物理实验室, 上海)

1988年2月1日收到

本文报道用 EHT 方法计算 Si/GaP(111)、(111) 和(110)界面的电子结构, 得到它们的价带不连续值  $\Delta E_V$  分别为: 0.88eV、0.97eV 和 0.87eV, 这和 Si/GaP 的实验结果:  $\Delta E_V = 0.80\text{eV}$  和  $0.95\text{eV}$  相符合。不同晶向  $\Delta E_V$  相差达  $0.1\text{eV}$ 。分析 Si 和 GaP 价带顶位置的变化情况, 发现对 Si/GaP(111), 界面态对价带顶的影响不大。但对于 Si/GaP(111) 异质结, 由于界面态的影响, 使 Si 价带顶明显上移。此时, 界面态对  $\Delta E_V$  的非线性影响不可忽略。

**主题词:** 异质结、界面态、能带不连续。

## 一、引言

半导体异质结的运输性质密切地依赖于界面的三个基本特征<sup>[1-3]</sup>: 能带不连续、界面态和势垒高度。近 20 年来, 人们从理论上和实验上对这三个基本特征进行了大量研究。以能带不连续为例, 目前理论上主要有两种模型: 线性模型和非线性模型。线性模型忽略了界面电荷分布产生的界面偶极和界面态对能带不连续的影响, 认为能带不连续是由构成异质结的两种材料的体性质决定的<sup>[4-6]</sup>。非线性模型认为异质结的能带不连续性与界面有密切关系, 必须考虑界面对能带不连续的贡献<sup>[9-12]</sup>。然而无论是线性模型还是非线性模型都还不够完善, 与实验结果存在着一定差距。而且它们都有一定的局限性, 例如 Tersoff<sup>[7]</sup>的量子偶极规则只适用于屏蔽比较强的半导体材料。

本文报道用 EHT 方法计算异质结能带不连续性。它具有方法简单, 计算量小等优点。计算包括集团模型下的电荷自治计算和薄片模型下的能带计算。通过计算, 可以同时获得有关价带不连续值和界面态的分布情况, 了解界面态对能带不连续性的影响。选择 Si/GaP 体系进行计算, 得到与实验结果相符合的计算值<sup>[13,14]</sup>。

## 二、模型和计算

在集团计算中, 用  $\text{Ga}_4\text{P}_6$  (或  $\text{P}_4\text{Ga}_6$ ) 和  $\text{Si}_{10}$  的小集团来模拟 GaP 和 Si 晶体。采用图 1(a) 所示的集团模型, 分别计算  $\text{Si}_4\text{P}_6\text{Ga}_4$  和  $\text{Si}_4\text{Ga}_6\text{P}_4$  集团, 用来模拟 Si/GaP(111) 和(111)界面情况。所用参数列于表 1, 其中  $K_{\mu\nu}$  是唯一可调参数。采用集团自治计算得

\* 国家自然科学基金资助课题。

表 1 用于 EHT 集团计算的参数

参数 原子种类	轨道相互作用参数			轨道指数		电离能 (eV)	
	$K_{ss}$	$K_{sp}$	$K_{pp}$	$\xi_s$	$\xi_p$	$I_s$	$I_p$
Si	1.600	1.600	1.60	1.6344	1.4284	-15.0014	-7.8108
Ga	1.450	1.450	1.60	1.7667	1.5554	-12.6453	-5.9500
P	1.750	1.750	1.60	1.8806	1.6288	-17.8580	-9.5656
Si'	1.600		1.60	1.6344		-8.2761	
Ga'	1.450		1.60	1.7667		-6.9430	
P'	1.750		1.60	1.8806		-10.8225	

[iii]

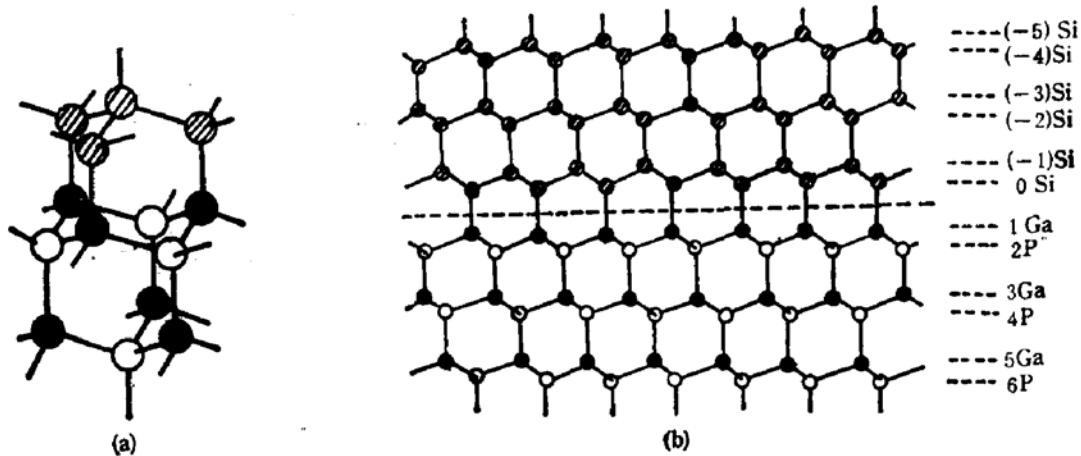


图 1 计算时,采用的集团模型和薄片模型

(a)  $\text{Si}_4\text{P}_6\text{Ga}_2$  (或  $\text{Si}_4\text{Ga}_6\text{P}_4$ ) 团簇模型。 (b) 12 层薄片模型及其标号。其中 ● 代表 Si 原子，● 代表 P 原子，○ 代表 Ga 原子。对  $\text{Si}_4\text{Ga}_6\text{P}_4$  (或  $\text{Si}/\text{GaP}(111)$  薄片)，P 和 Ga 原子位置置换。

表2 计算薄片时,各层原子的电离能(Si/GaP(111)情况,标号见图1(b))

层次(见图 1(b))	(-5)–(-1)	0	1	2	3,5	4,6
原子种类	Si	Si	Ga	P	Ga	P
电离能 (eV)	$I_s$	-15.0014	-14.8572	-13.3881	-17.3030	-13.7145
	$I_p$	-7.8108	-7.6911	-6.5349	-8.8909	-6.7906

到的电离势作为各层原子的电离能(表 2),用如图 1(b)所示的 12 层薄片模型进行能带和态密度计算,其中 Si 和 GaP 各 6 层。为了比较,还计算了单独 6 层 Si 和 GaP 薄片。边界悬挂键都是用相应的类原子 ( $\text{Si}'$ ,  $\text{Ga}'$  和  $\text{P}'$ ) 来饱和的。为方便起见,对类原子只取类  $s$  轨道<sup>[15]</sup>。取晶格常数  $a = 5.4309 \text{ \AA}$ 。

### 三、结果与讨论

在  $\text{Si}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}_y$  集团的界面处, 每个 Ga 原子转移  $0.1e^-$  给 Si 原子, 但 Si 和 Ga 原子

的电离能都减少。而在  $\text{Si}_x\text{P}_y\text{Ga}_z$  集团的界面处，每个 Si 原子转移  $0.2e^-$  给 P 原子，电离能变化是 Si 增加，而 P 减少。由此可见，界面处原子间的相互作用引起的变化依赖于具体的界面情况。

通过薄片模型的计算，得到了  $\text{Si}/\text{GaP}(111)$  和  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ，以及单独 6 层 Si 和 GaP 的态密度及界面态分布。把界面的原子局域态密度与体的原子局域态密度相减，得到了反映界面态分布的差谱(见图 2)。以原子零电离能为能量参考点，分析  $\Gamma$  点的本征值及其波函数，来确定 Si 和 GaP 的价带顶  $E_V$ ，这样克服了由态密度分布确定价带顶所带来的误差。然后，根据 Harrison 的线性方法确定价带不连续值  $\Delta E_V$ 。对于单独的 6 层 Si 和 GaP，它们的价带顶分别在： $-7.27\text{eV}$  和  $-8.17\text{eV}$ 。对于 12 层  $\text{Si}/\text{GaP}(111)$  薄片，Si 和 GaP 的价带顶分别在： $-7.24\text{eV}$  和  $-8.12\text{eV}$ ，在两价带顶之间的一个  $-7.39\text{eV}$  处，存在一个界面态，它是由 Si 原子和 Ga 原子的 P 电子相互作用，形成的共振态，图 3 给

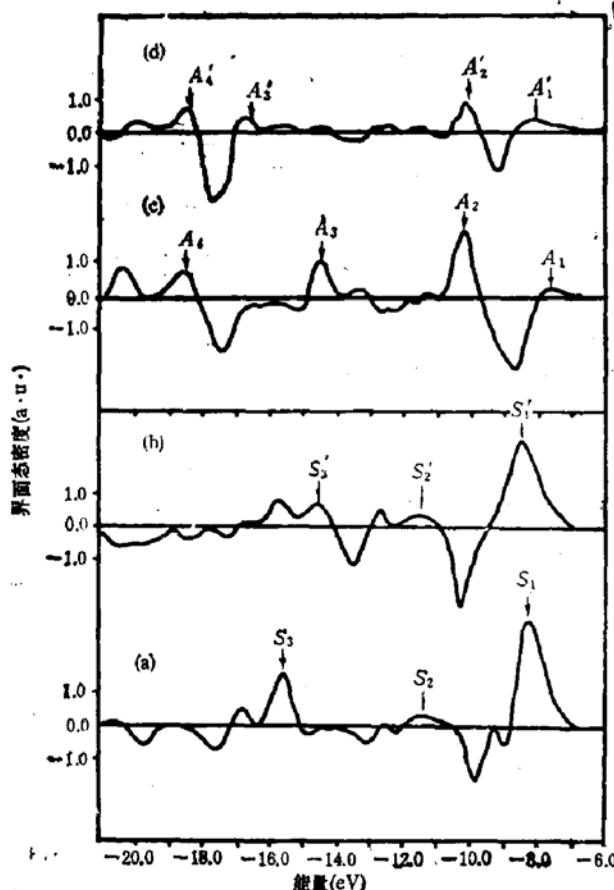


图 2  $\text{Si}/\text{GaP}(111)$  和  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  的界面态分布  
(a) (b) 分别代表  $\text{Si}/\text{GaP}(111)$  中 Si 原子  
和 Ga 原子的界面态分布。 (c) (d) 分别代  
表  $\text{Si}/\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  中 Si 原子和 P 原子的界  
面态分布

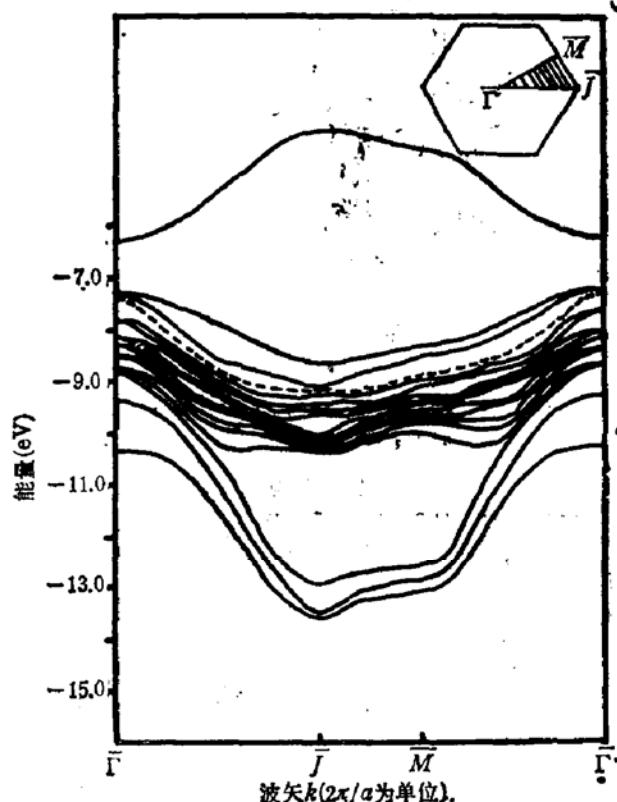


图 3  $\text{Si}/\text{GaP}(111)$  薄片的  $\Gamma/\bar{M}/\Gamma$   
能带结构，其中节线为界面态色散情  
况和二维布里渊区

出此界面态的色散关系。此外，还有一系列界面态分布在整个价带不同区域。图 2(a)(b) 反映了  $\text{Si}/\text{GaP}(111)$  的界面态分布情况。对于 12 层  $\text{Si}/\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  薄片模型，结果是 Si 和 GaP 的价带顶分别在： $-7.17\text{eV}$  和  $-8.14\text{eV}$ 。这里 P 原子的 P 电子扩展到很广区域里，与 Si 原子形成界面态。图 2 中 (c) (d) 分别给出了  $\text{Si}/\text{GaP}(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  中，Si 原子

和 P 原子的界面态分布。把两界面的价带顶与单独 Si 和 GaP 价带顶比较, 可以发现, 对于 Si/GaP(111) 界面, 界面态对 Si 和 GaP 的价带顶位置影响不明显。对于 Si/GaP(III) 界面, 由于界面态的影响, 使 Si 的价带顶明显上移, 而 GaP 的价带顶仍然不受影响, 结果使  $\Delta E_V$  发生变化。这说明界面对不同价带影响也是不同的。进一步比较图 2 中 (a)(b) 和 (c)(d), 可以看到两个薄片的界面态分布完全不一样。类似地, 对 Si/GaP(110) 体系进行计算, 得到价带不连续值  $\Delta E_V = 0.87\text{eV}$ , 界面态位于 GaP 价带顶上至 Si 价带顶附近, 其主要由界面 Si 原子的 P 电子形成的。这和 Calandra<sup>[16]</sup> 等人用自洽赝势方法计算 Si 在 GaP(110) 的顶位吸附所得到的结果一致, 但和 Si/GaP(111) 及 (III) 的界面态分布有很大不同。分析不同层次的波函数变化情况, 发现界面态沿界面两边呈振荡式衰减。

计算所得到 Si/GaP(111)、(III) 和(110)的价带不连续值分别为: 0.88eV、0.97eV 和 0.87eV, 这些值和 Perfetti<sup>[14]</sup> 及 Katnani<sup>[15]</sup> 等人的实验结果:  $\Delta E_V = 0.80\text{eV}$  和 0.95eV 相符。与 Von Ross<sup>[19]</sup> 和 Frenselley-Kroemer<sup>[13]</sup> 的结果 0.96eV 和 1.15 eV 接近, 但与 Tersoff<sup>[7]</sup> 和 Harrison<sup>[16]</sup> 的预言值:  $\Delta E_V = 0.45\text{eV}$  和 0.50eV 相差较大。这里的计算考虑了界面电荷的重新分布和能级移动, 并把两种材料作为一个整体, 这实际上已把界面偶极对  $\Delta E_V$  影响考虑进去了, 是属于非线性计算方法。不同界面的  $\Delta E_V$  相差达 0.1eV, 说明  $\Delta E_V$  的大不与具体的界面情况有关, 而是仅依赖于组成异质结的两种材料的体性质。在实际应用中, 界面对  $\Delta E_V$  的影响是不可忽视的因素<sup>[17, 18]</sup>。最近, Waldrop<sup>[19]</sup> 和 Moñoz<sup>[20]</sup> 等人分别从理论上和实验上发现一些异质结的  $\Delta E_V$  与晶向有关。

#### 四、结 论

通过用 EHT 方法计算 Si/GaP(111)、(III) 和(110)界面, 结果表明无论是电荷转移, 还是界面态分布, 价带不连续性等, 都与形成界面的晶向有关, 而不是仅由异质结两边的体性质决定。由于界面态的作用, 使 Si/GaP(III) 体系的 Si 的价带顶明显上移, 而 GaP 的价带顶变化很小, 说明界面态对价带顶的影响是不一样的。计算得到的 Si/GaP(111)、(III) 和(110)的价带不连续值分别为: 0.88eV, 0.97eV 和 0.87eV, 不同晶向  $\Delta E_V$  相差达 0.1eV, 这是由界面态和界面电荷重新分布引起的  $\Delta E_V$  的变化。这些值与 Katnani<sup>[15]</sup> 和 Perfetti<sup>[14]</sup> 等人的实验结果相符。

本工作得到田曾举同志的帮助, 在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] A. G. Milnes and D. L. Feucht, *Heterojunction and Metal-semiconductor junctions*, Academic, New York, (1972).
- [2] W. G. Oldham and A. G. Milnes, *Solid State Electron.*, 7, 153(1964); J. Jenhat and V. Snejdar, *Phys. Status Solidi A*, 34, 505(1976).
- [3] H. C. Card, *J. Appl. Phys.*, 50, 2822(1979).
- [4] R. L. Anderson, *Solid State Electron.*, 5, 341(1962).
- [5] W. R. Frenselley and H. Kroemer, *Phys. Rev.*, B15, 2642(1977).
- [6] W. Harrison, *J. Vac. Sci. Technol.*, 14, 1016(1977).

- [7] J. Tersoff, *Phys. Rev.*, **B30**, 4874(1984).
- [8] G. Margaritondo, *Surface Sci.*, **168**, 439(1986).
- [9] M. J. Adam and Allen Nussbaum, *Solid State Electron.*, **22**, 783(1979).
- [10] Oldwig Von Ross, *Solid State Electron.*, **23**, 1069(1980).
- [11] F. Guinea, F. Flores, C. Tejedor, and E. Louies, *Phys. Rev.*, **B28**, 4397(1983).
- [12] W. E. Pickett, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B17**, 815(1978).
- [13] A. D. Katnani and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B28**, 1944(1983).
- [14] P. Perfetti, F. Patella, F. Sette, C. Quaresima, C. Capasso, A. Savoia, and G. Margaritondo, *Phys. Rev.*, **B30**, 4533(1984).
- [15] William A. Goddard III, John J. Barton, Antonio Redondo, and T. C. McGill, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**, 1274(1978).
- [16] C. Calandra, F. Manghi and C. M. Bertoni, *Surface Sci.*, **162**, 605(1985).
- [17] H. Kroemer, *Surface Sci.*, **132**, 543(1983).
- [18] A. Zur, T. C. McGill and D. L. Smith, *Surface Sci.*, **132**, 456(1983).
- [19] J. R. Waldrop, E. A. Kaut, S. P. Kowalczyk and R. W. Graut, *Surface Sci.*, **132**, 513(1983).
- [20] A. Munoz, J. Sanchez-Dehesa and F. Flores, *Phys. Rev.*, **B35**, 6468(1987).

## Study of Si/GaP(111) and (111) interfaces

Huang Chunhui

(*Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai*)

### Abstract

The electronic structures of Si/GaP (111),  $\langle\overline{1}\overline{1}\overline{1}\rangle$ ,  $\langle\overline{1}\overline{1}0\rangle$  interfaces have been calculated by EHT method. The results show that the valence band offsets for these three interfaces are  $\Delta E_v=0.88$  eV, 0.97 eV and 0.87 eV, respectively, which are in good agreement with the experimental results, i.e.  $\Delta E_v=0.80$  eV and  $\Delta E_v=0.95$  eV. The difference of  $\Delta E_v$  on different orientations is about 0.10 eV. By analyzing the energy position of the valence band maximum (VBM) for Si and GaP, The authors find that for Si/GaP(111) the interface states give very small effect on the energy position of VBM. But in the case of Si/GaP ( $\langle\overline{1}\overline{1}\overline{1}\rangle$ ) heterojunction, the valence band maximum of Si is shifted upward due to the influence of interface, the effect of interface states on  $\Delta E_v$  would not be neglected.

**KEY WORDS:** Heterojunction, Interface states, Band offsets