

亚稳半导体 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 的能带结构

徐 至 中

(复旦大学 现代物理所)

1986年4月30日收到

根据 Kim 及 Stern 由计算机模拟方法计算得到的亚稳半导体 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 在(100)面层状生长条件下的序参数 s 与组分 x 间的关系，并考虑到在任何组分的情况下，亚稳半导体始终保持短程有序，采用经验的紧束缚方法以及推广的虚晶近似，计算了亚稳半导体 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 的直接能隙与组分 x 间的变化关系。并把计算结果与实验及以前的理论模型进行了比较与讨论。

一、引言

近来人们采用溅射或热解等方法制备了许多亚稳的 $(\text{III-V})_{1-x}(\text{IV}_2)_x$ 合金半导体^[1-4]。对这些亚稳半导体的直接能隙的测量结果表明：直接能隙 E_g 作为合金组分 x 的函数，存在着非常大的而且非抛物线型的弯曲^[5,7]。为了解释这一现象，Newman 和 Dow 等提出了二级相变理论^[7,8]。他们认为直接能隙 E_g 与组分 x 间的变化关系直接与半导体结构的长程有序有关，而且随着 x 的增加，亚稳半导体将在临界组分 x_c 处由闪锌矿结构转变成金刚石结构。他们根据相变模型，采用紧束缚方法，在推广的虚晶近似的基础上计算了直接能隙 E_g 与组分 x 间的变化关系，指出直接能隙 E_g 在临界组分 x_c 处存在着转折点。Holloway 及 Davis 提出了另一个模型^[9]，他们认为对于 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 合金，Ga 只能与 As 或 Ge 形成最近邻，在任何组分下，都不存在有 Ga-Ga 以及 As-As 的最近邻。在上述短程完全有序的条件下，Ge 原子与 Ga-As 原子对可任意地占据金刚石结构中的格点位置。在上述假定下他们采用统计方法估算了渗透几率，并把无限链 Ga-As-Ga-As-… 在金刚石点阵中的渗透与不能渗透间的转变与亚稳半导体由闪锌矿结构与金刚石结构间的转变相联系，从而得到结构相变的临界组分 x_c 值。他们还采用 Haydock 的递推方法计算了直接能隙 E_g 与组分 x 间的变化关系，指出 E_g 与 x 间的函数关系并不存在不连续点，而且与闪锌矿-金刚石结构间的长程有序的转变没有多大的联系。近来，Stern 等^[6]采用 X 射线衍射及 EXAFS 的实验方法证实了亚稳半导体合金在临界组分 x_c 处存在着闪锌矿与金刚石结构之间的结构相变，并指出在结构相变前后亚稳半导体始终保持短程有序，即始终不存在阳离子与阳离子以及阴离子与阴离子之间的最近邻键合。他们的实验还指出临界组分 x_c 的数值与亚稳半导体的具体生长工艺条件有关。根据这一实验结果，他们提出了亚稳半导体的生长模型，认为在亚稳半导体的生长过程中应始终保持短程有序，即不应形成阳离子-阳离子或阴离子-阴离子之间的最近邻键合；而 Ge 原子

可以具有同样几率占据 Ga 及 As 的最近邻位置。他们并分别按两种不同生长方式，即三维核化的球面生长方式及二维核化的层状生长方式，作了计算机模拟计算^[10]。我们根据他们由计算机模拟计算得到的在 (100) 面层状生长条件下的序参数 s 与组分 x 之间的函数关系，采用经验的紧束缚方法及推广的虚晶近似计算了直接能隙 E_g 与组分 x 之间的关系。并在计算中注意保持结构的短程有序，即不容许存在 Ga-Ga 或 As-As 的最近邻键合。最后，把我们的计算结果与实验及以前的理论模型进行了比较和讨论。

二、计算方法

我们的计算采用经验的紧束缚方法，取用 Vogl 及 Dow 等的参数^[11]，因而只考虑最近邻原子之间的互作用。正如 Holloway 及 Davis^[9] 所指出，在考虑短程有序的情况下，因结构无序而引起的散射比较小。因此这里我们仍采用了虚晶近似。如果以 $P_{\text{Ga}}(\text{Ga})$ 、 $P_{\text{Ga}}(\text{As})$ 、 $P_{\text{Ga}}(\text{Ge})$ 表示 Ga、As、Ge 原子处在 Ga 子晶格点阵位置上的几率，而以 $P_{\text{As}}(\text{Ga})$ 、 $P_{\text{As}}(\text{As})$ 、 $P_{\text{As}}(\text{Ge})$ 表示 Ga、As、Ge 处在 As 子晶格点阵位置上的几率，则它们可分别表示成：

$$P_{\text{Ga}}(\text{Ga}) = P_{\text{As}}(\text{As}) = \frac{1 - x + s}{2} \equiv P_1,$$

$$P_{\text{Ga}}(\text{As}) = P_{\text{As}}(\text{Ga}) = \frac{1 - x - s}{2} \equiv P_2,$$

$$P_{\text{Ga}}(\text{Ge}) = P_{\text{As}}(\text{Ge}) = x \equiv P_3.$$

这里 s 表示序参数，它与组分 x 间的函数关系由文献 [10] 的图 3 所给出。哈密顿量对角矩阵元及非对角矩阵元参数分别由下面各式给出：

$$\begin{aligned} E(sa) &= P_1 E(sa; \text{GaAs}) + P_2 E(sc; \text{GaAs}) + P_3 E(sa; \text{Ge}), \\ E(sc) &= P_1 E(sc; \text{GaAs}) + P_2 E(sa; \text{GaAs}) + P_3 E(sc; \text{Ge}), \\ V(sa, pc) d_{(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_x)_x}^2 &= A \{ P_1^2 V(sa, pc; \text{GaAs}) d_{\text{GaAs}}^2 \\ &\quad + P_1^2 V(sc, pa; \text{GaAs}) d_{\text{GaAs}}^2 \\ &\quad + P_3^2 V(sa; pc; \text{Ge}) d_{\text{Ge}}^2 \\ &\quad + P_1 P_3 [V(sa, pc; \text{GeAs}) d_{\text{GeAs}}^2 \\ &\quad + V(sa, pc; \text{GaGe}) d_{\text{GaGe}}^2] \\ &\quad + P_2 P_3 [V(sc, pa; \text{GeAs}) d_{\text{GeAs}}^2 \\ &\quad + V(sc, pa; \text{GaGe}) d_{\text{GaGe}}^2] \}. \end{aligned}$$

这里，在非对角元参数 $V(sa, pc)$ 的表式中已考虑了结构的短程有序，即不存在 Ga-Ga 和 As-As 的最近邻键合。式中的 A 是几率的归一化常数，由下式给出：

$$A = [P_1^2 + P_2^2 + P_3^2 + 2P_1 P_3 + 2P_2 P_3]^{-1} = 2 / (1 + 2x - x^2 + s^2).$$

式中 $d_{(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_x)_x}$ 、 d_{GaAs} 、 d_{Ge} 、 d_{GeAs} 、 d_{GaGe} 分别表示各种相应材料中的最近邻原子间距。如 Noreika 等^[2] 所指出，亚稳半导体的晶格常数与组分 x 间的关系仍满足 Vegard 定则，因此仍可采用下面公式：

$$d_{(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_x)_x} = (1 - x)d_{\text{GaAs}} + xd_{\text{Ge}}.$$

因为 GaAs 的点阵常数与 Ge 的点阵常数近似相等, 所以实际上, $d_{(GaAs)_{1-x}(Ge_x)_x} \approx d_{GaAs} \approx d_{Ge}$ 。对于相应于 GeAs 及 GaGe 的互作用参数 $V(ss, pc; GeAs)$ 及 $V(ss, pc; GaGe)$ 等, 我们采用 Harrison^[12]的公式进行估算。根据 Harrison 模型,

$$V_{H'm} = \eta_{H'm} \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{1}{d^2}.$$

这里, $\frac{\hbar^2}{m} = 7.62 \text{ eV}\cdot\text{A}^2$, $\eta_{H'm}$ 为常参数, 参数值 Harrison 均已给出。 d 为相互作用的两个原子间的距离。我们采用下面公式近似给出 d_{GeAs} 及 d_{GaGe} :

$$d_{GeAs} = \frac{1}{2} \left[d_{GaAs} \cdot \frac{r_{Ge} + r_{As}}{r_{Ga} + r_{As}} + d_{Ge} \cdot \frac{r_{Ge} + r_{As}}{2r_{Ge}} \right],$$

$$d_{GaGe} = \frac{1}{2} \left[d_{GaAs} \frac{r_{Ga} + r_{Ge}}{r_{Ga} + r_{As}} + d_{Ge} \cdot \frac{r_{Ga} + r_{Ge}}{2r_{Ge}} \right].$$

式中 r_{Ga} , r_{Ge} , r_{As} 分别是 Ga, Ge, As 原子的原子半径。非对角元参数 $V(ss)$, $V(ss, pc)$, $V(xx)$, $V(xy)$ 与 $V_{H'm}$ 之间存在有下面的关系^[12]:

$$V(ss) = 4V_{ss\sigma},$$

$$V(ss, pc) = -\frac{4}{\sqrt{3}} V_{sp\sigma} = V(sc, pa),$$

$$V(xx) = \frac{4}{3} V_{pp\sigma} + \frac{8}{3} V_{pp\pi},$$

$$V(xy) = \frac{4}{3} V_{pp\sigma} - \frac{4}{3} V_{pp\pi}.$$

根据上述关系可以分别求得 Harrison 的非对角矩阵元参数 $V^H(ss; GeAs)$, $V^H(ss; GaGe)$ 以及其它各个参数。为了能与 Vogl 及 Dow 等的参数相一致, 我们采用下面公式, 近似求得 GeAs 及 GaGe 的各个非对角元参数:

$$V(ss; GeAs) = \frac{1}{2} [V(ss; GaAs) + V(ss; Ge)] \times \frac{V^H(ss; GeAs)}{\frac{1}{2} [V^H(ss; GaAs) + V^H(ss; Ge)]},$$

$$V(ss; GaGe) = \frac{1}{2} [V(ss; GaAs) + V(ss; Ge)] \times \frac{V^H(ss; GaGe)}{\frac{1}{2} [V^H(ss; GaAs) + V^H(ss; Ge)]}.$$

对于其它非对角元参数, 可采用与上面相类似的表式给出。

三、计算结果

根据上述计算方法计算得到的亚稳半导体 $(GaAs)_{1-x}(Ge_x)_x$ 的直接能隙 E_g 与组分 x 之间的关系如图 1 所示。图中也列出了 Newman 及 Dow 等的模型和 Holloway 及 Davis 模型的理论计算曲线。Newman 及 Dow 等^[7]和 Алфёров 等^[13]的实验结果也在图 1 中列出。因为实验测量到的能隙是室温下的值, 而理论计算得到的结果是绝对零度下的能隙

值,为了使两者能得正确的比较,我们对能隙的实验值作了下面近似的温度修正。假设能隙值与绝对温度 T 之间存在有下面线性关系:

$$E_g(T) = E_g(0)[1 + \alpha T].$$

式中 $E_g(0)$ 是绝对零度下的能隙值, α 是能隙的温度系数。并近似地认为能隙的温度系数 α 与合金组分 x 之间存在有简单的线性关系:

$$\alpha = \alpha_{\text{GaAs}}(1 - x) + \alpha_{\text{Ge}}x.$$

这里, α_{GaAs} 及 α_{Ge} 分别是 GaAs 及 Ge 的能隙温度系数,它们分别为^[13]:

$$\alpha_{\text{GaAs}} = -\frac{4.9 \times 10^{-4}}{E_g(0)_{\text{GaAs}}} = -\frac{4.9 \times 10^{-4}}{1.55} \simeq -3.16 \times 10^{-4} (\text{度})^{-1},$$

$$\alpha_{\text{Ge}} = -\frac{4.4 \times 10^{-4}}{E_g(0)_{\text{Ge}}} = -\frac{4.4 \times 10^{-4}}{0.90} \simeq 4.9 \times 10^{-4} (\text{度})^{-1}.$$

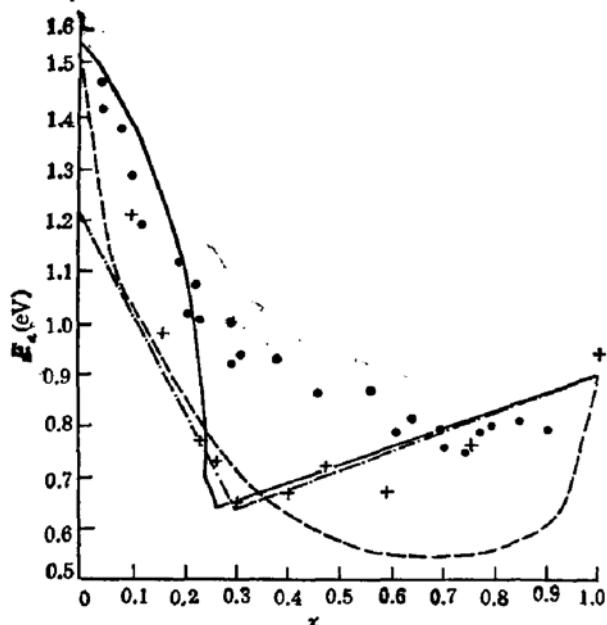


图 1 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_x)_x$ 的直接能隙 E_g 与组分 x 间的关系图 图中实线为本文的理论计算曲线; 锯齿线为 Newman 及 Dow 的理论计算曲线; 虚线为 Holloway 及 Davis 的理论计算曲线。“+”表示 Newman 及 Dow 等的实验测量数据,“●”表示 Alferov 等的实验测量数据。所有实验数据都作了温度修正

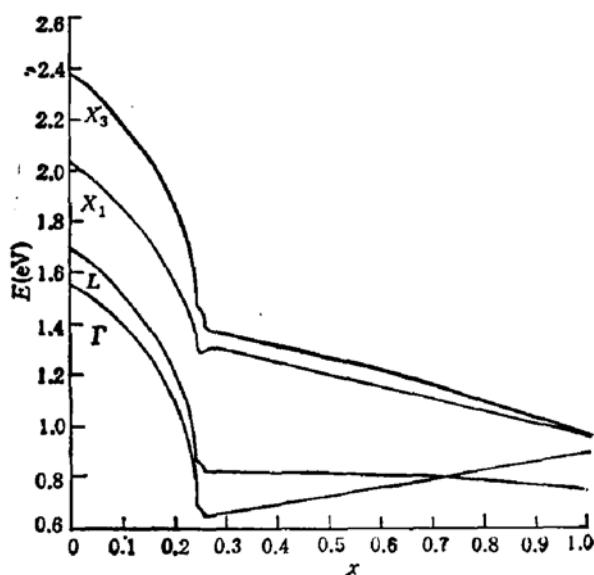


图 2 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_x)_x$ 在布里渊区中的 Γ 、 L 、 X 点处的导带能量值与组分 x 间的关系图。(以 Γ 点的价带顶的能量为零点)

图 2 示出了布里渊区中各特殊点 Γ 、 L 及 X 点处的导带能量与组分 x 之间的关系曲线。(以 Γ 点的价带顶为能量零点)。从图中可以看到,在 $x = 0.24$ — 0.26 范围内曲线均呈现出明显的奇异特性。这是与序参数 s 在此组分范围所呈现的特性(参见图 3)直接相联系的。由此可见,这些亚稳半导体合金的能带结构是与合金的长程有序密切相关的。与 Newman 及 Dow 等的计算结果相比较^[14],他们在 $x > 0.3$ 的区域(序参数为零的长程无序区) X_1 与 X_3 是相简并的。但是我们的计算结果发现除了 $x = 1$ (即 Ge 晶体) 之外, X_1 与 X_3 都是不简并的。正如 Newman 及 Dow 等所指出,由于在 $s = 0$ 的长程无序区,闪锌矿结构与金刚石结构不存在有任何差别,As 与 Ga 可以在两个子晶格中任意占据点阵位置,因此使 X_1 与 X_3 在此组分范围内发生简并。这一论断对 Newman 及 Dow 等的

模型来说无疑是正确的,因为他们没有考虑到短程有序,即并不限制 As-As 及 Ga-Ga 之间可以形成最近邻键合。在我们的计算中考虑了短程有序,即限制 As-As 及 Ga-Ga 之间形成最近邻键合,结果使 X_1 与 X_2 即使在 $s = 0$ 的长程无序区也不发生简并。所以这一点清楚地反映了短程有序对合金能带结构的影响。

从图 2 中也可以看到在 $x = 0.72$ 处,合金由直接能隙结构转变成间接能隙结构。

四、讨 论

1. 上面提及的三种模型的主要差别在于: Newman 及 Dow 等的理论主要强调了长程有序的作用,而完全忽略了短程有序的作用。对于长程有序他们采用平衡热力学的相变理论方法计算了序参数。Stern 等的实验^[6]表明,长程有序的临界组分 x_c 与亚稳半导体的具体生长工艺条件有关,这说明对于处于亚稳态的半导体采用平衡热力学的相变理论方法恐怕并不十分合适。另外,他们的理论完全忽略了短程有序的作用,在 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 的晶体中允许存在 Ga-Ga 及 As-As 的最近邻键合,而这是与 Stern 等的实验结果相违背的。Holloway 及 Davis 理论虽然注意了短程有序的作用,但是他们仍没有考虑具体生长条件的影响,而且机械地要求 Ga 与 As 必须总是成对地结合在一起,因而限制了在 Ga 及 As 周围的最近邻完全被 Ge 占据的可能性,而此在富 Ge 的情况下很可能会出现这种情况。由他们计算得到的临界组分 $x_c \approx 0.75$ 与实验也不能符合。Stern 等抓住了由实验测量到的短程有序及亚稳半导体的结构与具体生长条件有关这两要点,用计算机对晶体的生长过程进行了模拟^[10],而我们正是利用了他们的计算机模拟得到的序参数,对亚稳半导体 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 的能带结构进行了计算。

2. 如图 1 所示,由三种模型得到的直接能隙 E_g 与组分 x 间的关系,似乎都与实验结果存在一定偏离。因此单凭 E_g 与 x 间的关系很难断定上述三种模型究竟哪一种正确。这里恐怕有多方面的原因,首先由于计算机模拟的局限性,只能对一定数量的原胞进行模拟。而且在模拟晶体生长过程时,只考虑不能形成 Ga-Ga 以及 As-As 的最近邻;但在实际生长过程中,具体的生长条件对晶体的生长(各个不同原子在晶格位置上的占据几率),因而对晶体结构的影响可能是很复杂的。特别是至今为止,具体的生长条件对晶体生长过程的影响规律还尚未被人们所认识,因而很难得到定量正确的结果。另方面实验测量结果也存在有一定的误差,特别是到目前为止,可以利用的实验数据太少。从图 1 可以看到,这里所列出的两组实验数据间也存在着很大的偏离,这一方面可能是由于实验误差所引起,但另一方面也是由于他们所测量的样品是在不同生长条件下得

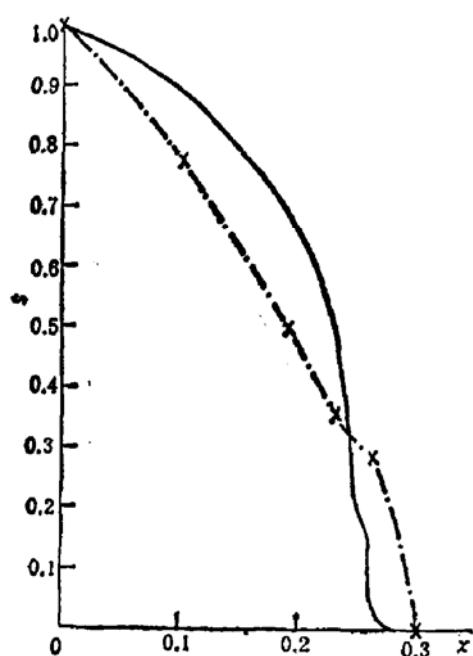


图 3 序参数 s 与组分 x 间的关系曲线 实线是由 Kim 及 Stern 等的理论计算曲线; 长线是根据 Newman 及 Dow 等的实验数据计算得到的序参数 s 与组分 x 间的关系曲线
是由于实验误差所引起,但另一方面也是由于他们所测量的样品是在不同生长条件下得

到的,因而这也可说明亚稳半导体的能带结构直接与晶体的生长条件有关。

3. 由图 1 可以看到, Newman 及 Dow 等的理论和我们的计算结果在临界组分 x_c 附近(前者在 0.3, 后者在 0.26 附近)均呈现出转折特性。在长程有序区 ($x < x_c$), $E_g \sim x$ 的关系曲线与序参数 $s(x)$ 的函数形式有密切的关系。图 3 示出了根据 Newman 及 Dow 的实验数据反过来求出的序参数 $s(x)$ 的函数形式。由 Kim 及 Stern 等^[10]得到的序参数 $s(x)$ 曲线也在图中示出。从图中可以看到, 实验曲线要求序参数 $s(x)$ 随 x 有更快地下降, 而两者在 $x = 0.25$ 附近都存在有一定的弯曲。导致上述差别的原因可能是由于在计算机模拟时, 尚未考虑到具体生长条件对晶体生长过程所产生的更复杂的影响, 也可能是实验数据存在有一定的误差。

参 考 文 献

- [1] J. E. Greene, *J. Vac. Sci. Technol.*, **1**, 229(1983).
- [2] A. J. Noreika and M. H. Francombe, *J. Appl. Phys.*, **45**, 3690 (1974).
- [3] S. A. Barnett, M. A. Ray, A. Lastras, B. Kramer, J. E. Greene and P. M. Raccah, *Electron. Lett.*, **18**, 891 (1982).
- [4] K. C. Cadien, A. H. Eltonky and J. E. Greene, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 773 (1981).
- [5] Ж. И. Алфёров, М. З. Жингарев, С. Г. Конников, И. И. Мокан, В. П. Улин, В. Е. Уманский, Б. С. Явич, *Ф. Т. П.*, **16**, 831(1982).
- [6] E. A. Stern, F. Ellis, K. Kim, L. Romano, S. I. Shah and J. E. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 905 (1985).
- [7] K. E. Newman, A. Lastras-Martinez, B. Kramer, S. A. Barnett, M. A. Ray, J. D. Dow, J. E. Greene and P. M. Raccah, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 1466 (1983).
- [8] K. E. Newman and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B27**, 7495 (1983).
- [9] H. Holloway and L. C. Davis, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 830 (1984).
- [10] K. Kim and E. A. Stern, *Phys. Rev.*, **B32**, 1019 (1985).
- [11] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solid.*, **44**, 365 (1983).
- [12] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solid*, (W. H. Freeman and Company, 1980).
- [13] 饭田修一, 大野和郎, 神前熙, 熊谷宽夫, 物理定数表, (朝仓书店, 1969)。

Energy Band Structure of Metastable Semiconductor $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$

Xu Zhizhong

(Institute of Modern Physics, Fudan University)

Abstract

Using the order parameter S calculated with computer simulation in the (100) planar growth condition by Kim and Stern, the direct energy gap of metastable semiconductor $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ as a function of composition x has been calculated in the expanded virtual-crystal approximation with empirical tight-binding method. It has been considered in the calculation that the metastable semiconductor alloy keeps the short-range order in any composition x . The results have been discussed and compared with experiments and preceding theoretical models.