

# 半导体超晶格界面附近的电荷转移

王仁智 黄美纯

(厦门大学物理系, 厦门, 361005)

1990年10月18日收到, 同年12月3日修改

本文采用 LMTO 能带从头计算方法, 研究了  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  和  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  超晶格界面附近的电荷转移状况, 分析了引起电荷转移的电负性和对称性因素, 给出了电荷转移方向的判据。

## 一、引言

关于超薄层超晶格稳定性的有关问题已经进行过许多第一原理的理论计算<sup>[1-4]</sup>, 一般根据热焓  $\Delta H^0$  数值的正负号决定超晶格的稳定性类型。 $\Delta H^0$  值与界面附近电荷转移情况有关<sup>[1,2]</sup>。例如 Ohne<sup>[1]</sup> 采用从头计算赝势法, 在  $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$  研究中指出, 由于界面附近发生由较为稳定的  $(\text{GaAs})_1$  到稳定性较差的  $(\text{InAs})_1$  分子层之间的电荷转移, 使  $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$  成为不稳定的结构; 与此类似, Wood 等<sup>[2]</sup> 在  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$  的研究中也发现, 界面附近电荷转移是由较稳定的  $(\text{AlAs})_1$  到稳定性较差的  $(\text{GaAs})_1$  层, 因而  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$  也属于不稳定型; 与上述情况不同, Srivastava<sup>[3]</sup> 所研究的  $(\text{InP})_1(\text{GaP})_1$ , 其界面间的电荷转移方向与由 III 价原子的电负性预计的结果一致, 即由  $(\text{InP})_1$  到  $(\text{GaP})_1$ , 为稳定型超晶格。上述诸研究工作表明, 界面附近的电荷转移情况是超晶格稳定性的决定因素。因为上述的研究工作中采用的是从头算赝势法, 该方法不便于得出界面电荷转移的数值结果, 因此, 在 Ohno<sup>[1]</sup> 的研究中, 引用 Tersoff<sup>[5]</sup> 带隙中性能级  $E_B$  的有关概念, 将相对于价带顶  $E_V$  的  $E_B$  能级, 经绝对能量原点处理之后, 用于定性说明  $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$  的电荷转移倾向; 而在 Wood 等<sup>[2]</sup> 的研究中, 则沿 Ga-As 和 Al-As 键的方向绘出态密度图, 给出  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$  中的电荷转移的有关图象。鉴于超晶格界面间电荷转移状况是确定超晶格稳定性及其电子态的重要依据, 本文采用能够直接得出电荷转移数值结果的 LMTO-ASA 能带从头计算方法, 研究  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  和  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  两种超晶格中的电荷转移状况, 揭示电荷转移的原因, 得出电荷转移方向的判据。

## 二、计算方法和计算结果

$\text{GaAs}$ 、 $\text{AlAs}$  和由它们构成的  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  单分子层超晶格 (简记 SL1) 和  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  双分子层超晶格 (简记 SL2) 均属于四面体键半导体, 采用

LMTO-ASA 能带从头计算方法研究它们的电子结构时需要在晶体中的间隙区添加空原子球(简称空球)。考虑到 GaAs 和 AlAs 的晶格常数很接近, 能带计算中略去它们之间的差别, 晶格常数均取  $a = 5.654 \text{ \AA}$ 。GaAs、AlAs 为闪锌矿结构, 原胞体积  $Q = a^3/4$ , 原胞中各包含 2 个原子球和 2 个空球。 $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  属四方格子, 原胞体积  $Q = a^3/2$ , 刚好是 GaAs 和 AlAs 原胞体积之和。原胞中包含 4 个原子球和 4 个空球, 分别位于:

$$\begin{array}{llll} \text{Ga}(0,0,0) & \text{As}_1(a/4,a/4,a/4) & \text{Al}(0,a/2,a/2) & \text{As}_2(-a/4,a/4,3a/4) \\ E_1(0,a/2,0) & E_2(-a/4,a/4,a/4) & E_3(a/2,a/2,a/2) & E_4(a/4,a/4,3a/4) \end{array}$$

可以看到, 上述的原子球-空球  $\text{Ga}-E_1$ 、 $\text{As}_1-E_2$ 、 $\text{Al}-E_3$  和  $\text{As}_2-E_4$  分别处于  $\text{Ga}$ 、 $\text{As}_1$ 、 $\text{Al}$  和  $\text{As}_2$  的  $z$  原子平面上, 其中  $\text{Ga}$  和  $\text{As}_1$  两个原子平面构成  $(\text{GaAs})_1$  分子层, 该分子层的体积等于闪锌结构 GaAs 原胞的体积, 在 LMTO-ASA 的交叠球(ASA)近似(令原胞中各原子球及空球体积总和等于原胞体积)情况下,  $(\text{GaAs})_1$  中的 2 个原子球和 2 个空球与闪锌 GaAs 原胞中的 2 个原子球和 2 个空球的体积对应相等。类似地,  $(\text{AlAs})_1$  分子层及其中的原子球和空球体积也与闪锌 AlAs 原胞及其中的原子球和空球体积对应相等。图 1 是  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  原胞沿  $z$  方向的原子层示意图。图中  $(\text{GaAs})_1$ 、 $(\text{AlAs})_1$  表示界面上的分子层,  $(\text{GaAs})_b$ 、 $(\text{AlAs})_b$  为体内的分子层, 每个分子层中也包含

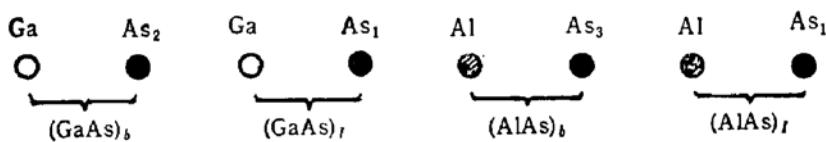


图 1  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  超晶格沿  $z$  (平面) 方向分子层示意图

2 个原子球和 2 个空球, 每个分子层及其中原子球和空球体积也与相应的闪锌原胞及其中原子球和空球的体积相同。根据 LMTO 方法中把价电子的活动空间(原胞体积)全部分配给原子球和空球的 ASA 近似的观点, 我们先对 GaAs、AlAs、 $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  和  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  分别进行 LMTO-ASA 能带自洽计算, 将计算得到的各原子球和空球中的价电子数进行比较, 从而确定界面附近的电荷转移情况。

为了减少计算量, 我们对基于密度泛函理论的半相对论性全电子势的 LMTO-ASA 能带计算方法, 引用 Löwdin 微扰法减小久期方程阶数<sup>[7]</sup>。计算中, 空球体积由空球体积填充比  $\text{ESVF} = 0.45$ <sup>[6]</sup> 确定。在 GaAs、AlAs 闪锌结构能带自洽计算中, 取 10 个特殊  $k$  点, 求解 16 阶久期方程; 在  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  能带自洽计算中, 取 12 个特殊  $k$  点, 求解 32 阶久期方程<sup>[8]</sup>; 对于  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  的能带计算, 参考文献[2, 4]做法, 只用 2 个特殊  $k$  点, 求解久期方程阶数为 72 阶。由上述能带自洽计算得到的各原子球和空球中的价电子数按 III 价和 V 价原子平面分别列于表 1。表中  $Q_A$  和  $Q_E$  分别表示原子球和空球中的价电子数;  $Q_A + Q_E$  是 III 价或 V 价原子平面上价电子数;  $Q_{\text{tot}}$  是 GaAs、AlAs 闪锌原胞中或 SL1、SL2 超晶格的相应分子层中的价电子数。表 1 还分别在  $\Delta Q_A$ 、 $\Delta Q_E$ 、 $\Delta Q_A + \Delta Q_E$  和  $\Delta Q_{\text{tot}}$  栏中, 列出由 GaAs、AlAs 构成超晶格 SL1 或 SL2 时, 各原子球和空球、III 价和 V 价原子平面以及各分子层中价电子电荷的变化(相对于 GaAs、AlAs)情况。

表 1 GaAs、AlAs(ZB), (GaAs)<sub>1</sub>(AlAs)<sub>1</sub>(001) 超晶格 (SL1) 和 (GaAs)<sub>2</sub>(AlAs)<sub>2</sub>(001) 超晶格 (SL2) 中的原子球和空球 ( $Q_A$  和  $Q_B$ )、原子平面 ( $Q_A + Q_B$ ) 和分子层 ( $Q_{tot}$ ) 中包含的价电子电荷及其改变量 ( $\Delta$ ) 的计算结果

单位: (a·u)

结构:	ZB	SL1	SL2	
原子平面	<u>Ga</u> <u>As</u>	<u>(Ga As<sub>1</sub>)<sub>1</sub></u>	<u>(Ga As<sub>1</sub>)<sub>1</sub></u>	<u>(Ga As<sub>2</sub>)<sub>b</sub></u>
$Q_A$	2.485 4.339	2.460 4.422	2.470 4.427	2.470 4.342
$Q_B$	0.643 0.533	0.661 0.547	0.651 0.544	0.651 0.527
$Q_A + Q_B$	3.128 4.872	3.121 4.969	3.121 4.971	3.121 4.869
$Q_{tot}$	8.000	8.090	8.092	7.990
$\Delta Q_A$	0.000 0.000	-0.025 0.083	-0.015 0.088	-0.015 0.003
$\Delta Q_B$	0.000 0.000	0.018 0.014	0.008 0.011	0.008 -0.006
$\Delta Q_A + \Delta Q_B$	0.000 0.000	-0.006 0.097	-0.007 0.099	-0.007 -0.003
$\Delta Q_{tot}$	0.000	0.090	0.092	-0.010
原子平面	<u>Al</u> <u>As</u>	<u>(Al As<sub>2</sub>)<sub>1</sub></u>	<u>(Al As<sub>1</sub>)<sub>1</sub></u>	<u>(Al As<sub>2</sub>)<sub>b</sub></u>
$Q_A$	2.244 4.508	2.265 4.422	2.254 4.427	2.254 4.510
$Q_B$	0.690 0.558	0.675 0.547	0.683 0.544	0.683 0.562
$Q_A + Q_B$	2.934 5.066	2.940 4.969	2.937 4.971	2.937 5.072
$Q_{tot}$	8.000	7.909	7.908	8.009
$\Delta Q_A$	0.000 0.000	0.021 -0.086	0.010 -0.081	0.010 0.002
$\Delta Q_B$	0.000 0.000	-0.015 -0.011	-0.007 -0.014	-0.007 0.004
$\Delta Q_A + \Delta Q_B$	0.000 0.000	0.006 -0.097	0.003 -0.095	0.003 0.006
$\Delta Q_{tot}$	0.000	-0.091	-0.092	0.009

### 三、讨论和结论

#### 1. 分子层之间的电荷转移和超晶格的稳定性

热焓  $\Delta H^0$  包含微观应变引起的  $\Delta E_{ms}$  和电荷转移引起的  $\Delta E_{chem}$  两项, 其中  $\Delta E_{ms}$  为正值, 只有  $\Delta E_{chem}$  为负值且它的绝对值大于  $\Delta E_{ms}$  时才能使  $\Delta H^0$  呈现负值而得到稳定型超晶格。从本文所得表 1 的 GaAs、AlAs 与 SL1 的  $(GaAs)_1, (AlAs)_1$  分子层  $Q_{tot}$  (或  $\Delta Q_{tot}$ ) 项的数值结果的比较中可以看到, 由 GaAs 和 AlAs 构成  $(GaAs)_1, (AlAs)_1(001)$  时, 有 0.09 个价电子从  $(AlAs)_1$  层转移到  $(GaAs)_1$  层中, 电荷的转移方向与 Wood 等<sup>[2,4]</sup> 的研究结果一致, 与这种由较稳定的  $(AlAs)_1$  到稳定性较差的  $(GaAs)_1$  的电荷转移相联系的  $\Delta E_{chem}$  为正值<sup>[4]</sup>,  $(GaAs)_1, (AlAs)_1(001)$  属于不稳定类型。类似地, 从表 1 中 GaAs、AlAs 与 SL2 中相应分子层的  $Q_{tot}$  (或  $\Delta Q_{tot}$ ) 值的比较中可以看到, SL2 中的电荷转移主要发生在界面处的  $(GaAs)_1$  和  $(AlAs)_1$  层之间, 体内  $(GaAs)_b$  和  $(AlAs)_b$  的电荷转移量较小, 只有界面层的 10% 左右, 因此, 体内分子层对界面附近电荷转移状况影响不大; SL2 中  $(GaAs)_1, (AlAs)_1$  之间的电荷转移情况与 LS1 中的  $(GaAs)_1, (AlAs)_1$  的电荷转移情况相近, 因此  $(GaAs)_2, (AlAs)_2(001)$  也属于不稳定类型。

#### 2. 原子平面之间的电荷转移情况

从表 1 GaAs、AlAs 和 SL1 相应的 III 价、V 价原子平面上的价电子数 ( $Q_A + Q_B$  或

$\Delta Q_A + \Delta Q_E$  项)的比较中看到,  $(\text{GaAs})_1$  和  $(\text{AlAs})_1$  层中的 III 价原子平面 Ga、Al 平面之间与 V 价原子  $\text{As}_1, \text{As}_2$  平面之间的电荷转移方向相反, 在 III 价原子平面之间, 有 0.006 个价电子由  $(\text{GaAs})_1$  的 Ga 原子平面转移到  $(\text{AlAs})_1$  中的 Al 原子平面上; 而在 V 价原子平面之间, 0.097 个价电子由  $(\text{AlAs})_1$  的  $\text{As}_2$  原子平面转移到  $(\text{GaAs})_1$  层中的  $\text{As}_1$  原子平面上。V 价原子平面之间的电荷转移量比 III 价原子平面之间的电荷转移量大得多, 所以分子层  $(\text{AlAs})_1$  与  $(\text{GaAs})_1$  之间的电荷转移 ( $\Delta Q_{\text{tot}}$ ) 方向由 V 价原子平面的电荷转移方向决定。SL2 界面层  $(\text{GaAs})_1, (\text{AlAs})_1$  的 III 价、V 价原子平面上的电荷转移情况与上述分析的 SL1 界面层的情况大致相同, 也存在着 III 价原子平面和 V 价原子平面电荷转移方向相反的现象。

### 3. 决定界面电荷转移情况的因素

表 1 中, 同一原子平面上的  $|\Delta Q_A| > |\Delta Q_E|$ , 所以原子平面的电荷转移情况主要由原子球的电荷转移情况 ( $\Delta Q_A$ ) 决定。对于 III 价原子球, 其电荷转移情况与原子的电负性有关: 从表 1  $(\text{GaAs})_1$  和  $(\text{AlAs})_1$  中的 Ga 和 Al 的  $\Delta Q_A$  值看到, 有 0.02 以上的价电子由 Ga 原子球转移到 Al 原子球中, 该电荷转移是由于 Ga 和 Al 原子电负性的差别引起的。也就是说, 从电负性看, Ga 为 1.13, Al 为 1.18<sup>[9]</sup>, 将它们处于一个体系中, 电子将由电负性较低的 Ga 原子(球)转移到电负性较强的 Al 原子(球)中。由于  $\Delta Q$  绝对值比  $\Delta Q_E$  大, III 价原子平面 ( $\Delta Q_A + \Delta Q_E$ ) 的电荷转移方向主要由  $\Delta Q_A$  决定, 因而在 III 价原子平面之间还显示着符合电负性要求的电荷转移情况; 对于 V 价原子球, 其电荷转移情况与晶体结构的对称性联系在一起: GaAs 中的 As 原子的四面体配位原子是 Ga, 而 AlAs 中的 As 的配位原子是 Al, 两种晶体对 As 的配位情况不同, 它们的  $Q_A$  值有较大的差别(见表 1, 两种晶体的 As 的  $Q_A$  值分别是 4.339 和 4.508)。将 GaAs 和 AlAs 构成 SL1 超晶格之后,  $(\text{GaAs})_1$  和  $(\text{AlAs})_1$  分子层中的  $\text{As}_1$  和  $\text{As}_2$  的四面体配位原子有 2 个 Ga 原子和 2 个 Al 原子,  $\text{As}_1$  与  $\text{As}_2$  的配位情况相同, 它们的  $Q_A$  值也趋向一致(见表 1, 均为 4.422); 因此, 构成 SL1 前后, V 价  $\text{As}_1$  和  $\text{As}_2$  原子球中包含的价电子数发生改变, 这种变化是由配位情况改变引起的, 我们称之为对称性因素, 从表 1 相应的  $\Delta Q_A + \Delta Q_E$  计算结果看到, 它是 V 价原子平面电荷转移的决定因素。图 1 SL2 的  $(\text{GaAs})_1$  和  $(\text{AlAs})_1$  中的两个界面处的  $\text{As}_1$  原子球, 其近邻的配位情况与 SL1 的  $\text{As}_1$  和  $\text{As}_2$  是一致的, 所以 SL2 中 V 价原子球和 V 价原子平面的电荷转移情况与 SL1 中的情况大致相同。从上述分析讨论看到, 虽然决定超晶格  $(\text{GaAs})_1, (\text{AlAs})_1$  或  $(\text{GaAs})_1, (\text{AlAs})_1$  界面分子层之间电荷转移 ( $\Delta Q_{\text{tot}}$ ) 的因素有电负性和对称性两种, 对于由 GaAs 和 AlAs 构成的超晶格, 从电荷转移的数值计算结果看来, 起主要作用的是对称性因素。

### 4. 界面附近电荷转移方向的判据

类似于 Ohno<sup>[11]</sup> 引用 Terroff<sup>[5]</sup> 的带隙中性能级  $E_B$  作为电荷转移方向的判据, 我们直接采用 LMTO 能带的价电子平均能量  $E_b$  作为界面电荷转移方向的判据。 $E_b$  为:

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

其中  $\rho_s(E)$  是 4 个价带的总态密度。

将 GaAs (或 AlAs) LMTO 能带计算得到的  $\rho_s(E)$  代入式(1)积分得出  $E_b$  值列于表 2 的 GaAs (或 AlAs) 栏中; 从  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  能带自洽所得各原子球和

表 2 GaAs、AlAs 和 SL1 中  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$  分子层及 SL2 中界面分子层  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$  相应的键能  $E_b$  的计算结果

单位: (eV)

	单独自洽		SL1 中自洽		SL2 中自洽	
	GaAs	AlAs	$(\text{GaAs})_1$	$(\text{AlAs})_1$	$(\text{GaAs})_1$	$(\text{AlAs})_1$
	-6.831	-6.410	-6.632	-6.620	-6.638	-6.602

空球的晶体势 (ASA 势) 中分出  $(\text{GaAs})_1$  (或  $(\text{AlAs})_1$ ) 分子层中的 2 个原子球和 2 个空球的 ASA 势, 作为闪锌结构 LMTO-ASA 能带计算的输入, 计算得到相应的闪锌结构能带的  $\rho_s(E)$ , 经式(1)积分得到的  $E_b$  值列于表 2 的  $(\text{GaAs})_1$  (或  $(\text{AlAs})_1$ ) 栏中; 与此类似, 由 SL2 能带自洽得到的  $(\text{GaAs})_1$ 、 $(\text{AlAs})_1$  分子层的 ASA 势作为闪锌结构 LMTO-ASA 能带计算输入从而得到的  $E_b$  值也列于表 2 的  $(\text{GaAs})_1$  和  $(\text{AlAs})_1$  栏中。

从表 2 计算结果看到, 单独自洽时的 GaAs 和 AlAs 的  $E_b$  值不同, 构成超晶格(经超晶格能带自洽计算)之后, 由超晶格中原子球和空球的 ASA 势得到的  $(\text{GaAs})_1$  与  $(\text{AlAs})_1$  或  $(\text{GaAs})_1$  与  $(\text{AlAs})_1$  层相应的价电子平均能量  $E_b$  值则相互靠近。也就是说, 构成  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1$  或  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2$  超晶格后, 其分子层  $(\text{GaAs})_1$  的  $E_b$  值比原来的 GaAs 的  $E_b$  值提高, 而  $(\text{AlAs})_1$  的  $E_b$  值比原来 AlAs 的  $E_b$  值降低。这种  $E_b$  值改变的现象可以从物理模型上加以理解, 这就是, 在 GaAs、AlAs 情况下,  $E_b$  值不同, AlAs 价电子平均能量 ( $E_b$  值) 高于 GaAs 的价电子平均能量。将 GaAs 和 AlAs 连接在一起(构成界面), 价电子将从平均能量较高的 AlAs 一侧向平均能量较低的一侧转移, 价电子电荷转移的结果使  $(\text{GaAs})_1$  的  $E_b$  值提高和  $(\text{AlAs})_1$  的  $E_b$  值降低, 最后使  $(\text{GaAs})_1$  和  $(\text{AlAs})_1$  的  $E_b$  值的差别减小。据此, 可以将 GaAs 和 AlAs 的  $E_b$  值作为界面电荷转移方向的判据, 即构成界面时, 价电子总是由  $E_b$  值高的材料转移到  $E_b$  值低的材料中。

### 参 考 文 献

- [1] T. Ohno, *Phys. Rev.*, **B38**, 1391(1988).
- [2] D. M. Wood, S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B37**, 1342(1988).
- [3] G. P. Srivastava, T. L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev.*, **B31**, 2561(1985).
- [4] D. M. Wood, S. H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1123(1987).
- [5] J. Tersoff, *Phys. Rev.*, **B30**, 4874(1984).
- [6] 黄美纯 王仁智 朱梓忠, 厦门大学学报(自然科学版)25, 270(1986)。
- [7] 王仁智 黄美纯, 计算物理, 7, 85(1990)。
- [8] 王仁智 黄美纯, 物理学报, 39(7), 1135(1990)。
- [9] J. C. Phillips, *Bonds and Bands in Semiconductors* (Academic, New York, 1973)

## Theoretical Study of Charge-Transfer near Interface Region in Semiconductor Superlattices

Wang Renzhi and Huang Meichun

(Department of Physics, Xiamen University, Fujian, 361005)

### Abstract

Using ab initio LMTO band calculations, we have investigated the charge-transfer near the interface region in  $(\text{GaAs})_1(\text{AlAs})_1(001)$  and  $(\text{GaAs})_2(\text{AlAs})_2(001)$  superlattices. It is found that the charge-transfer is dependent on both the atomic electronegativity and the symmetry of atomic ligand species. A criterion of the charge-transfer direction is also given.