

超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m(110)$ ($m=1-20$) 的电子能带结构研究*

徐 至 中

(复旦大学 表面物理实验室, 上海)

1989年7月17日收到

在紧束缚的框架下,利用重整化方法计算了超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m(110)$ ($m=1-20$) 的电子能带结构. 计算结果表明,对不同 m 的超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m(110)$ 都具有间接能隙结构,而且间接导带底的电子状态具有明显的二维特性. 单层超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_1(110)$ 具有非常小的间接和直接禁带宽度. 当 GaAs 层的层数 m 逐渐增加时,导带的电子状态逐渐由三维特性向二维特性过渡,但是这一过渡对布里渊区内的各点,情况都各不相同. 超晶格导带底的横向色散关系当 $m \geq 10$ 以后,基本上不再随 m 的增加而改变.

主题词 载流子禁闭效应,布里渊区折叠,重整化方法,超晶格

由于 Ga、Ge、As 属于元素周期表中的同一周期, Ge 晶体与 GaAs 晶体的晶格失配很小,因此对 Ge/GaAs 界面的研究早就引起人们的注意^[1-6]. Esaki 等^[1] 首先用实验方法研究了 Ge/GaAs 界面. 指出在各类 Ge/GaAs 异质界面中,基本带隙内不存在局域的界面态,而且界面具有半导体特性. Baraff 等^[2] 采用自洽势方法研究了 Ge/GaAs (100) 异质结中 Ge/Ga 界面的电子结构特性. 但得到金属性界面的结果,这与 Esaki 等的实验结果相矛盾,因此他们认为界面应发生弛豫. Pickett 等^[3,4] 也采用自洽势方法计算了 Ge/GaAs (110) 异质界面的电子结构. 无论是理想界面^[3] 或是弛豫界面^[4], 计算结果都表明界面具有半导体性质. Pollmann 及 Pantelides^[5] 采用 Green 函数方法对 Ge/GaAs (100) 异质结的两种界面 Ge/Ga 及 Ge/As 都进行了计算,他们的结论是 Ge/GaAs (100) 异质结界面很可能是按一定化学组分配比的混合界面. 最近,沈丁立等^[6] 对 $(\text{Ge})_n/(\text{GaAs})_n(100)$ ($2 \leq n \leq 10$) 薄层超晶格的电子结构进行了计算,指出这些薄层超晶格都具有间接能隙结构. 亚稳半导体 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 的能带结构研究也是人们感兴趣的一个课题^[7]. 随着组分 x 的变化,它会发生闪锌矿与金刚石结构间的相变. 但在发生相变前后,亚稳半导体始终保持短程序. 电子能带结构不仅与它的长程序有关,而且也直接与短程序有关. 这里我们计算了超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m(110)$ ($m=1-20$) 的电

* 国家自然科学基金资助项目.

子能带结构,讨论了电子能带结构与 GaAs 层的层数 m 之间的关系。

为了避免计算工作量随着超晶格层数的增加而迅速增加的问题,我们采用了紧束缚的重整化方法^[8],并取用 Vogl 等^[9]的紧束缚参数。对于 Ge 与 As 及 Ge 与 Ga 之间的相互作用参数,采用文献[10]的方法进行估算。Ge 晶体与 GaAs 晶体的价带不连续值,我们采用实验值 $\Delta E_v = 0.56\text{eV}$ ^[11]。

二

图 1 表示 Ge、GaAs 晶体在基本带隙附近的能带结构。这里所用的导带底及价带顶能量值都取自文献[12]给出的数据。图 2 给出了超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ (110) 的简约布里渊区。其中 Γ 及 K 点分别与闪锌矿(或金刚石)结构的简约布里渊区中的特殊点 Γ 及 L 点相重合,简约布里渊区沿[110]方向的长度等于 $2\pi/l$,其中 l 是超晶格沿 [110] 方向的重复周期, $l = (m + 1)d = (m + 1) \frac{\sqrt{2}}{4} a$ 。(这里 a 是 GaAs 或 Ge 的晶格常数, d 是(110)面的面间距)。当 $m = 1$ 时,布里渊区中的 P 及 P' 点分别与闪锌矿(或金刚石)结构的简约布里渊区中的特殊点 X 及 L 点相重合。因为 Ge 晶体具有间接能隙结构,其导带最小值处在 L 点,所以这里我们计算了超晶格导带沿 Γ - M 、 K - Q 及 J' - P' 三个方向上的纵向色散关系,以及沿 Γ - K 方向的横向色散关系。计算结果分别由图 3—7 给出。这些

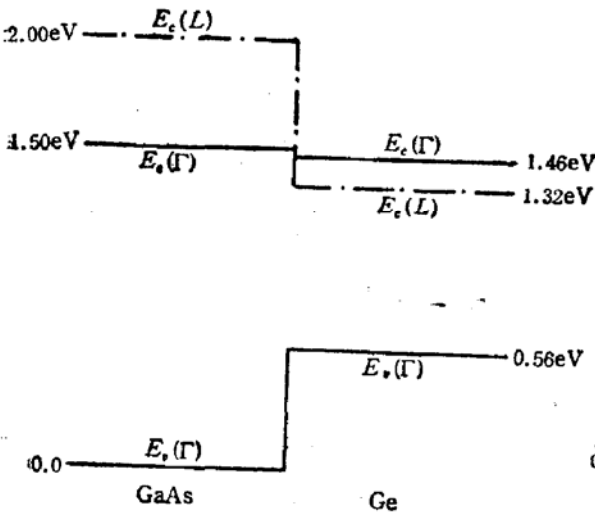


图 1 GaAs 与 Ge 的晶体能带在基本带隙附近的结构。这里都以 GaAs 的价带顶作为能量的零点。——表示 Γ 点的能带, - - - - 表示 L 点的能带

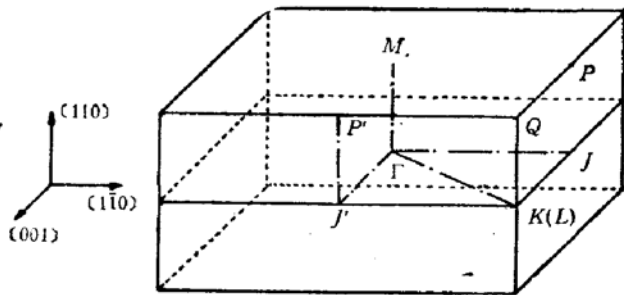


图 2 超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ 的简约布里渊区

结果表明,不同 m 的超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ (110) 都具有间接能隙的结构,价带顶始终处在 Γ 点,最小的导带底始终处在 K 点。间接导带底 $E_c^i(K$ 点)、直接导带底 $E_c^d(\Gamma$ 点)、价带顶 $E_v(\Gamma$ 点)以及间接能隙 E_g^i 和直接能隙 E_g^d 与 GaAs 层的层数 m 之间的关系由图 8 给出。

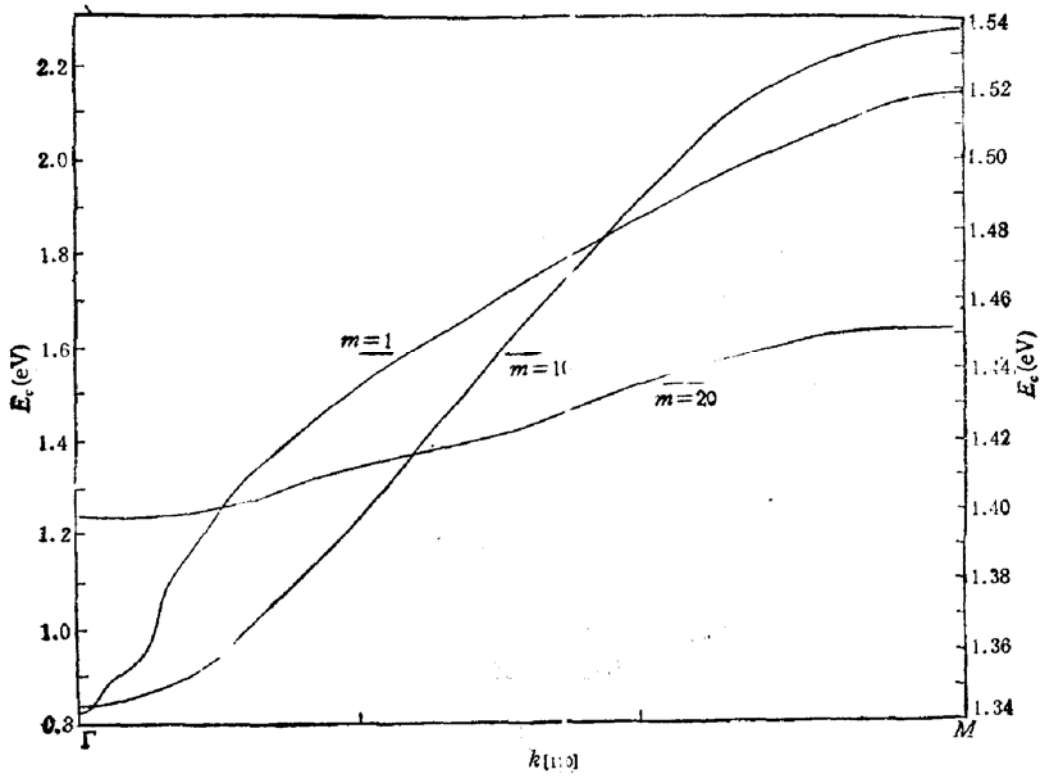


图 3 Γ - M 方向导带的纵向色散关系

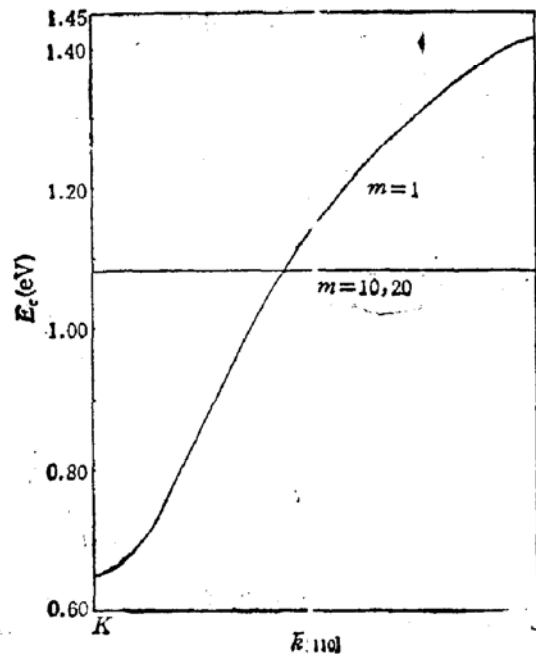


图 4 K - Q 方向导带的纵向色散关系

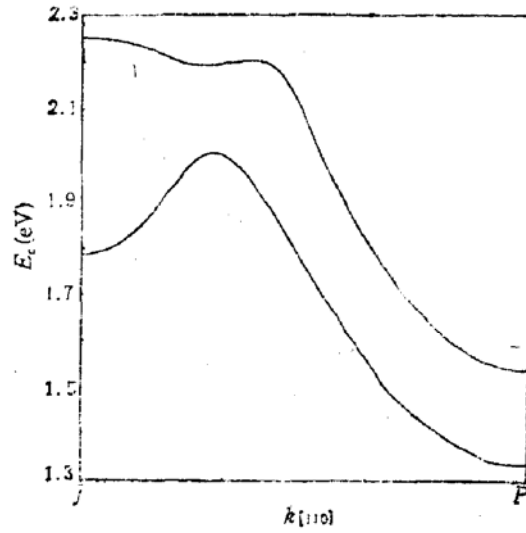


图 5 $J'-P'$ 方向单层超晶格 $(Ge_2)_1/(GaAs)_1$ 导带的纵向色散关系

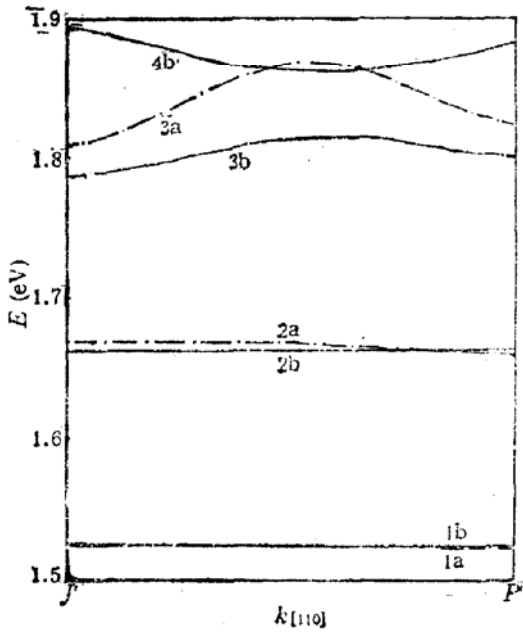


图 6 $J'-P'$ 方向超晶格 $(Ge_2)_1/(GaAs)_m$ 当 $m=10, 20$ 时, 导带的纵向色散关系 实线: $m=20$; 虚线: $m=10$

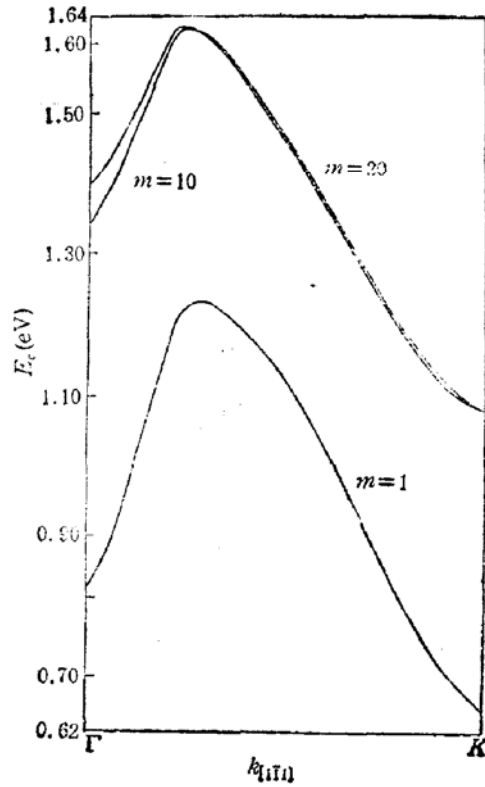


图 7 $\Gamma-K$ 方向导带的横向色散关系

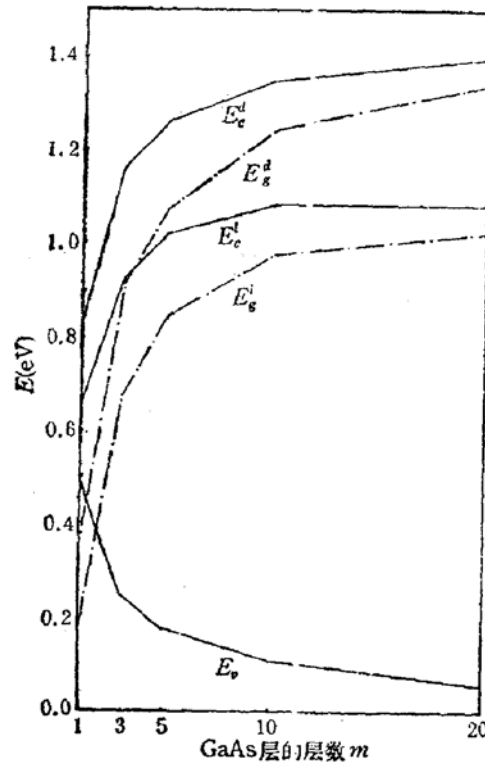


图8 价带顶 E_v 、间接导带底 E_c^i 、直接导带底 E_c^d 、间接能隙 E_g^i 以及直接能隙 E_g^d 与 GaAs 层的层数 m 间的变化关系 实线: E_v 、 E_c^i 、 E_c^d ; 虚线: E_g^i 、 E_g^d

三

(1) 由图 3 给出的 Γ - M 方向的导带色散关系可以看到由于布里渊区的折叠及载流子的禁闭效应,随着 m 的增加,各带色散曲线的带宽 ΔW 不断减小. 对于 $m=1, 10, 20$, ΔW 分别为 1.32eV 、 0.19eV 、 0.05eV . 但是从表 1 可以看到,当 m 由 1 改变到 20 时,它们的纵向有效质量并没有明显的改变. 虽然 Γ 点的有效质量随着 m 增加而有所增加,但是 M 点的有效质量却随之减小. 所以,尽管当 m 由 1 改变到 20 时,带宽减小了许多,但是各条能带的曲率并无多大变化. 由此可见,对于 Γ - M 方向上的各点来说,随着 m 的增加,导带电子仍保持有三维的特性,带宽 ΔW 的减小主要是由于布里渊区的折叠所引起.

表 1 Γ 、 M 、 K 、 Q 点导带的纵向有效质量(沿 $[110]$ 方向的分量). (均以电子静止质量 m_0 为单位)

层数 m	1	10	20
Γ	0.0489	0.139	0.187
M	-0.612	-0.206	-0.143
K	0.513	67.71	2763.56
Q	-5.71	-95.21	-3885.96

与上述情况相反,由图 4 给出的沿 K - Q 方向的导带色散关系可以看到,随着 m 的增加,导带基本上变成一个能级. 对于 $m=1, 10, 20$, 带宽 ΔW 分别为 0.758eV 、 $3 \times 10^{-4}\text{eV}$ 、 $5 \times 10^{-6}\text{eV}$. 同时由表 1 指出,当 m 增加时,它们的纵向有效质量也迅速变大. 当 $m=10$ 时, K 点和 Q 点的纵向有效质量分别达到 $67.71m_0$ 及 $-95.21m_0$ (这里 m_0 是电

子静止质量)。所以,对于 $K-Q$ 方向上的各点,当 $m \geq 10$ 时,导带电子将显现出明显的二维特性。

引起上述两种不同情况的原因,可以由图 1 看出:在 Γ 点,Ge 晶体的导带仅比 GaAs 晶体的导带低 0.04eV ,因此 Γ 点处的电子势阱非常浅;而对于 K 点(相当于闪锌矿或金刚石结构简约布里渊区的 L 点),Ge 的导带比 GaAs 的导带低 0.68eV ,所以在 K 点具有较深的电子势阱。这样,随着 GaAs 层数 m 的增加, K 点处的导带电子显现出明显的二维特性,而 Γ 点处的电子却仍保持有基本的三维特性。

从上面的讨论可以看到,随着超晶格层数的加厚,导带电子将由三维特性向二维特性过渡,但是对于布里渊区内各点来说,情况各不相同,具体情况主要由组成超晶格的晶体的能带结构决定。

(2) 图 5 给出了单层超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_1$ 沿 $J'-P$ 方向的导带纵向色散关系。如前所述,对单层超晶格, P 点与闪锌矿(金刚石)结构的 L 点相重合,而 Ge 晶体在 L 点具有导带的最小值,由图 1 可知,该能量值为 1.32eV 。另一方面,从图 5 可以看到, P 点处的导带能量值为 1.34eV 。此两数值近似相等,这说明当组成单层超晶格以后, P 点的导带电子能带结构并没有发生明显改变。

图 6 给出了超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ 当 $m = 10, 20$ 时沿 $J'-P$ 方向的导带纵向色散关系。图中曲线 1a、2a、3a 表示 $m = 10$ 时的最低三支能带;曲线 1b、2b、3b、4b 表示 $m = 20$ 时的最低四支能带。它们的带宽及有效质量已由表 2 给出。从表 2 可以看到,曲线 1b 及 2b ($m = 20$ 时的最低两支能带)的带宽 ΔW 分别比曲线 1a 及 2a ($m = 10$ 时的最低两支能带)小得多;而曲线 3a ($m = 10$ 时的第三支能带)及曲线 3b、4b ($m = 20$ 时的第三、四支能带)的带宽都具有较大的值。同时,曲线 1b、2b ($m = 20$ 时的最低两支能带)的纵向有效质量也比曲线 1a、2a ($m = 10$ 时的最低两支能带)大得多;而曲线 3a ($m = 10$ 时的第三支能带)与曲线 3b、4b ($m = 20$ 时的第三、四支能带)的有效质量差不多保持相同的量级。以上情况说明对于 $J'-P$ 方向上各点的导带电子,当 m 增加时,相应于下面最低的两支能带(曲线 1a, 1b 及曲线 2a、2b)的电子状态由三维特性过渡到二维特性,但是上面各支能带的电子状态仍保持有三维特性。

(3) 沿 $\Gamma-K$ 方向的导带横向色散关系(在超晶格平面内,沿 $[1\bar{1}1]$ 方向)如图 7 所示。可以看到对于 $m = 1, 10, 20$, 能带曲线基本上具有相似的形式,而且当 $m = 10$ 及 20 时,两条曲线在 K 点附近基本上相互重合。 Γ 及 K 点的横向有效质量(沿 $[1\bar{1}1]$ 方向的分量)由表 3 给出,当 m 由 1 改变到 20 时,横向有效质量也差不多保持同一量级。由此可见, GaAs 层数 m 的变化对 $\Gamma-K$ 方向的导带横向色散关系影响很小。我们对超晶格 $(\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As})_m/(\text{InP})_m$ 的电子能带结构计算^[13] 也显示出导带电子横向色散关系很少受超晶格层数 m 变化的影响。所以这可能是超晶格所具有的一个普遍特性。

(4) 图 8 示出了超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ 的价带顶、间接导带底、直接导带底、间接能隙及直接能隙与 GaAs 层数 m 间的变化关系。从图中可以看到,随着层数的增加,价带顶的位置逐渐下降,而间接导带底、直接导带底、间接能隙及直接能隙都逐渐上升,并逐渐趋向各自的饱和值。从图中的变化趋势来看,对于只包含有一层 Ge 的超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$, 不管 m 为多大,似乎都具有间接能隙,而且间接导带底都处在 K 点。从图 4 及

表 2 图 6 中的各支能带的带宽以及在 J' 、 P' 点处的纵向有效质量(沿 $[110]$ 方向的分量). (有效质量均以电子静止质量为单位)

能带编号	1a	1b	2a	2b	3a	3	4b
层数 m	10	20	10	20	10	20	20
J' 有效质量	-39.27	2398.99	-6.51	59.49	0.0847	0.0592	-0.0419
P' 有效质量	26.55	-1621.87	2.08	-19.87	0.259	0.136	-0.453
带宽 ΔW (meV)	2	5×10^{-3}	8	1.6	60	26	32

表 3 Γ 、 K 点的导带横向有效质量(沿 $[1\bar{1}1]$ 方向的分量). (以电子静止质量 m_0 为单位)

层数 m	1	10	20
Γ	0.178	0.238	0.280
K	8.346	6.974	7.074

7 所示出的 $K-Q$ 方向导带纵向色散关系以及 $I-K$ 方向导带横向色散关系可以看到, 当 $m \geq 10$ 以后, K 点附近的导带能级变化很小, 而且它具有显著的二维特性. 根据表 1 及表 3 给出的数据, 对于 $m = 10$ 及 20, K 点处纵向有效质量与横向有效质量之比 $m_{[110]}^*/m_{[1\bar{1}1]}^*$ 已分别达到 9.71 及 390.66. 由前面(1)的讨论可知, 它主要由 Ge 层的间接导带底所组成(超晶格布里渊区的 K 点与金刚石结构的 L 点相重合), 由于它受到较深势阱的限制, 因此当 $m \geq 10$ 以后, 已显示出明显的二维特性. 当 GaAs 层的厚度继续加大时, 对它不再具有明显的影响.

由于间接导带底的这种二维特性将明显地影响超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ 的电学和光学特性. 当 $m \geq 10$ 以后, 由于直接导带底与间接导带底的能量差 $\Delta E_c > 0.26\text{eV}$, 因此在通常温度及一般掺杂情况下, 电子主要占据间接导带底附近的状态. 所以超晶格的电子性质主要由间接导带底的状态所决定. 这就是说超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ 当 $m \geq 10$ 以后, 将明显地表现出二维特性. 而且由于 K 点的横向有效质量也具有较大的值(注意 $\Gamma-K$ 方向即 $[1\bar{1}1]$ 方向正好是 Ge 的金刚石结构 L 点处的等能面椭球的长轴方向), 因此这种超晶格的横向电导也可能是比较小的.

由于薄层超晶格的声子也具有二维特性^[14], 因此有可能观察到超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ (110) 的间接跃迁光吸收现象.

(5) 当超晶格势垒层数 m 逐渐加大时, 超晶格就逐渐向多量子阱系统过渡. 这时, 处于势阱内的电子很难穿越势垒, 隧道至邻近势阱. 因此可以利用单量子阱模型近似地计算处于势阱内的各个电子能级. 表 4 给出了对超晶格 $(\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As})_m/(\text{InP})_m$ 的计算结果^[13]. 从表中可以看到, 当 $m \geq 20$ 以后, 用单量子阱模型计算得到的近似值已非常接近用能带理论计算得到的能量值. 但是对于超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$, 无论 m 如何大, 似乎都不能用单量子阱模型作近似计算. 因为我们计算得到的间接导带底及直接导带底都在各自势阱底之下. 不管 m 为何值, 间接导带底的能量都小于 K 点处的势阱底 1.32eV , 而直接导带底的能量都小于 Γ 点处的势阱底 1.46eV . 其实, 单量子阱模型不能应用的原因也是很清楚的. 因为单量子阱模型是建立在有效质量理论基础上的, 而在超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ 的情况下, 作为势阱的材料 Ge 只有一个原子层, 因此很难使有效质量理论有效.

表 4 超晶格 $(\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As})_m/(\text{InP})_m$ 的能带底能量 E_c 以及用单量子阱模型计算得到的势阱中的最低能级 E_w .

层数 m	5	10	15	20	25
$E_c(\text{eV})$	1.299	1.278	1.258	1.238	1.221
$E_w(\text{eV})$	1.380	1.331	1.286	1.254	1.231
$\Delta = E_w - E_c(\text{eV})$	0.081	0.053	0.028	0.016	0.010

(6) 由图 8 可以看到,当 $m = 1$ 时,也即对单层超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_1$, 间接能隙 E_g^i 及直接能隙 E_g^d 分别只有 0.15eV 及 0.33eV . 这是一种非常窄禁带的半导体材料. 随着 m 的增加, E_g^i 及 E_g^d 都逐渐上升,因此我们有可能改变 GaAs 层的厚度而获得各种不同禁带宽度的半导体材料. 这些材料或许在光电子学中可以找到它们的实际应用.

对于单层超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_1$, 可以看成是具有某一特殊的长程和短程对称性的合金材料. 从亚稳半导体 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 的电子能带结构研究知道^[7], 随着组分 x 的增加, 亚稳半导体在临界组分 $x_c \approx 0.3$ 处由闪锌矿结构转变成金刚石结构, 由长程有序转成长程无序. 电子能带结构在 x_c 附近也有明显的转折. 对于单层超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_1$ 如果也把它写成 $(\text{GaAs})_{1-x}(\text{Ge}_2)_x$ 的形式, 则相当于 $x = 1/2$. 但是它的短程及长程对称性完全与亚稳半导体不同, 因而使它的电子能带结构也不同于亚稳半导体. 从这里也可以看到, 对于 Ge 与 GaAs 所构成的合金系统, 其电子能带结构与长程和短程对称性密切相关.

四

从上面的讨论可以得到下面结论:

(1) 随着超晶格层数的增加, 超晶格中某些状态(对 I 类超晶格来说, 主要是导带底及价带顶的状态)逐渐由三维过渡到二维特性. 这种过渡对布里渊区中的不同点, 情况是各不相同的. 对于超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ (110), 当 m 由 1 增加至 20 时, Γ -M 方向上各点的导带电子仍保持有三维特性, 而 K-Q 方向上各点的导带电子却明显地表现出二维特性.

(2) 超晶格中导带底横向色散关系很少与超晶格的层厚有关. 对于超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ (110), 在 $m \geq 10$ 以后, 当 GaAs 层数 m 继续增加时, Γ -K 方向上导带底附近的横向色散关系基本上保持不变.

(3) 超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ (110) ($m = 1-20$) 都具有间接能隙结构, 而且间接导带底电子状态具有明显的二维特性. 因此在通常温度及一般掺杂浓度下, 超晶格的电学性质将显现出明显的二维特性, 而其光学性质, 期望可以看到间接跃迁光吸收.

(4) 对于超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m$ (110), 不管 m 为多大, 都不能采用单量子阱模型作近似计算. 这一结论估计对具有 $(A)_1/(B)_m$ 型式的所有超晶格材料都是正确的.

(5) 单层超晶格 $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_1$ (110) 是一种非常窄禁带的半导体材料, 它在光电子学中或许可以有实际的应用.

参 考 文 献

- [1] L. Esaki, W. E. Howard, J. Heer, *Surf. Sci.*, **2**, 127(1964).
 [2] G. A. Baraff, J. A. Appelbaum, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 237(1977). *J. Vac. Sci. Tech.*, **14**, 999(1977).
 [3] W. E. Pickett, S. G. Louie and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B17**, 815(1978).
 [4] W. E. Pickett and M. L. Cohen, *Solid. Stat. Comm.*, **25**, 225(1978).
 [5] J. Pollmann and S. T. Pantelides, *Phys. Rev.*, **B21**, 709(1980).
 [6] 沈丁立、陆 奋、张开明, 固体电子学研究进展, **9**, 83(1989).
 [7] 徐至中, 半导体学报, **8**, 356(1987).
 [8] R. D. Graft, D. J. Lohrmann, G. P. Parravicina and L. Resca, *Phys. Rev.*, **B36**, 4782(1987).
 [9] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solid.*, **44**, 365(1983).
 [10] 徐至中, 半导体学报, **9**, 82(1988).
 [11] M. Cardona and N. E. Christensen, *J. Vac. Sci. Tech.*, **136**, 1285(1988).
 [12] I. M. Tsidilkoski and R. S. Wadhwa, *Band Structures of Semiconductors*, (Pergamon Press, Oxford, 1982).
 [13] Zhizhong Xu, *J. Phys.: Condens Matter*, **1**, 8263(1989).
 [14] A. Ishibashi, Y. Mori, M. Itabashi and N. Watanabe, 18th Int'l Conf. Phys. Semi., p.1365 (1986).

Research on Electronic Band Structures of Superlattices $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m(110)$ with $m=1-20$

Xu Zhizhong

(Surface Physics Laboratory, Fudan University)

Abstract

The electronic band structures of superlattices $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m(110)$ with $m=1-20$ were calculated by using the renormalization technique in tight-binding frame. The results show that the valence band top and the conduction band bottom of superlattice $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_m(110)$ are not at the same point in the Brillouin zone and the electronic states at the bottom of conduction band display distinct 2-dimensional character. For the monolayer superlattice $(\text{Ge}_2)_1/(\text{GaAs})_1$, both the indirect and direct forbidden bands are very narrow. As the number of GaAs layers increases, the electronic states at the bottom of conduction band transit from 3-dimensional character to 2-dimensional character gradually, and the degrees of the transitions are different for each point in the Brillouin zone. The transverse energy dispersion of the conduction band remains unchanged when the number of the GaAs layer m increases, if $m \geq 10$.

Key words Carrier Confinement Effect, Folding of Brillouin Zone, Renormalization Technique, Superlattice