

# GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 中 N-等电子陷阱的研究

李涵秋 陆 奋

(复旦大学)

1982年5月4日收到

## 提 要

本文用集团模型 EHT 方法计算 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 中的 N-等电子陷阱能级。计算表明,必须计入原子的激发态轨道才能使结果得到较为实质的改善。

N-等电子陷阱对于提高 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 的发光效率有显著的作用,为了深入了解它的微观机理,有必要对这个问题进行理论研究。Swarts 等<sup>[1]</sup>用 EHT 方法对 GaAs:N 和 GaP:N 作了计算,按照惯例只计入各原子的价电子轨道。他们得到的陷阱束缚能远远低于实验值,对于 GaAs:N 和 GaP:N 分别为 1.08eV 和 1.48eV,而实验值是 10 meV 数量级。考虑电荷密度自洽、扩大集团尺寸、计入基质原子的弛豫等都不能改变这个状况。

按照变分原理,为了较好地描述导带性质必须计入高能量的激发态轨道。而 N-等电子陷阱与导带关系密切,因此对这个问题要得到好的结果就应该考虑激发态轨道。我们分别对忽略和计入激发态轨道两种情况作了 EHT 计算。用的模型是 71 个原子的集团,其中 36 个是类原子<sup>[2]</sup>,其作用是钝化集团表面消除表面效应。为了减少工作量和反映电子态的对称性,运用群论对久期方程进行了约化<sup>[3]</sup>。

在 EHT 理论中原子间的相互作用是通过轨道的耦合来体现的,因此我们略去了其他激发态轨道只保留了各原子的激发态 *s* 轨道,这是 As 及 Ga 的 5*s* 轨道、P 的 4*s* 轨道以及 N 的 3*s* 轨道。由于轨道的 Slater 形式并不保证它们与相应的价态 *s* 轨道正交,因此采取了正交化措施:

$$\phi'_e = (1 - s^2)^{-1/2}(\phi_e - \phi_v) \quad (1)$$

式中  $\phi_v$  是价态 *s* 轨道,  $\phi_e$  是激发态 *s* 轨道的 Slater 形式,而

$$s = \langle \phi_e / \phi_v \rangle \quad (2)$$

容易证明这样就可保证  $\phi'_e$  自身归一并与  $\phi_v$  正交。

对三元合金 GaAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 我们用虚晶模型来处理。按照这个模型负离子位是由虚原子 As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub> 占据,其轨道电离能和常数 *K* 满足:

$$I = (1 - x)I_{As} + xI_P \quad (3)$$

$$K = (1 - x)K_{As} + xK_P \quad (4)$$

对于交迭积分我们作了进一步简化,把一般应含四项内容的交积近似用下式表示:

$$s = (1 - x)s_{GaAs} + xs_{GaP} \quad (5)$$

有关的原子轨道参数列在表 1 内。其中激发态轨道电离能和包括价态在内的轨道指数均是根据文献 [4] 提供的有关原子数据推算的<sup>[5]</sup>。

表 1

原 子	轨 道	轨道指数 (a. u.)	电离能 (a. u.)	K
N	2s	1.9226	0.9386	1.75
	2p	1.8167	0.4829	
	3s	0.7421	0.179	
P	3s	1.7907	0.69636	1.70
	3p	1.5676	0.39161	
	4s	0.8443	0.230	
As	4s	2.2872	0.68589	1.70
	4p	1.8973	0.36946	
	5s	1.0275	0.213	
Ga	4s	1.7696	0.42446	1.70
	4p	1.5462	0.20849	
	5s	0.9096	0.118	

注: K值和电离能均根据电荷转移趋势作了适当的修正

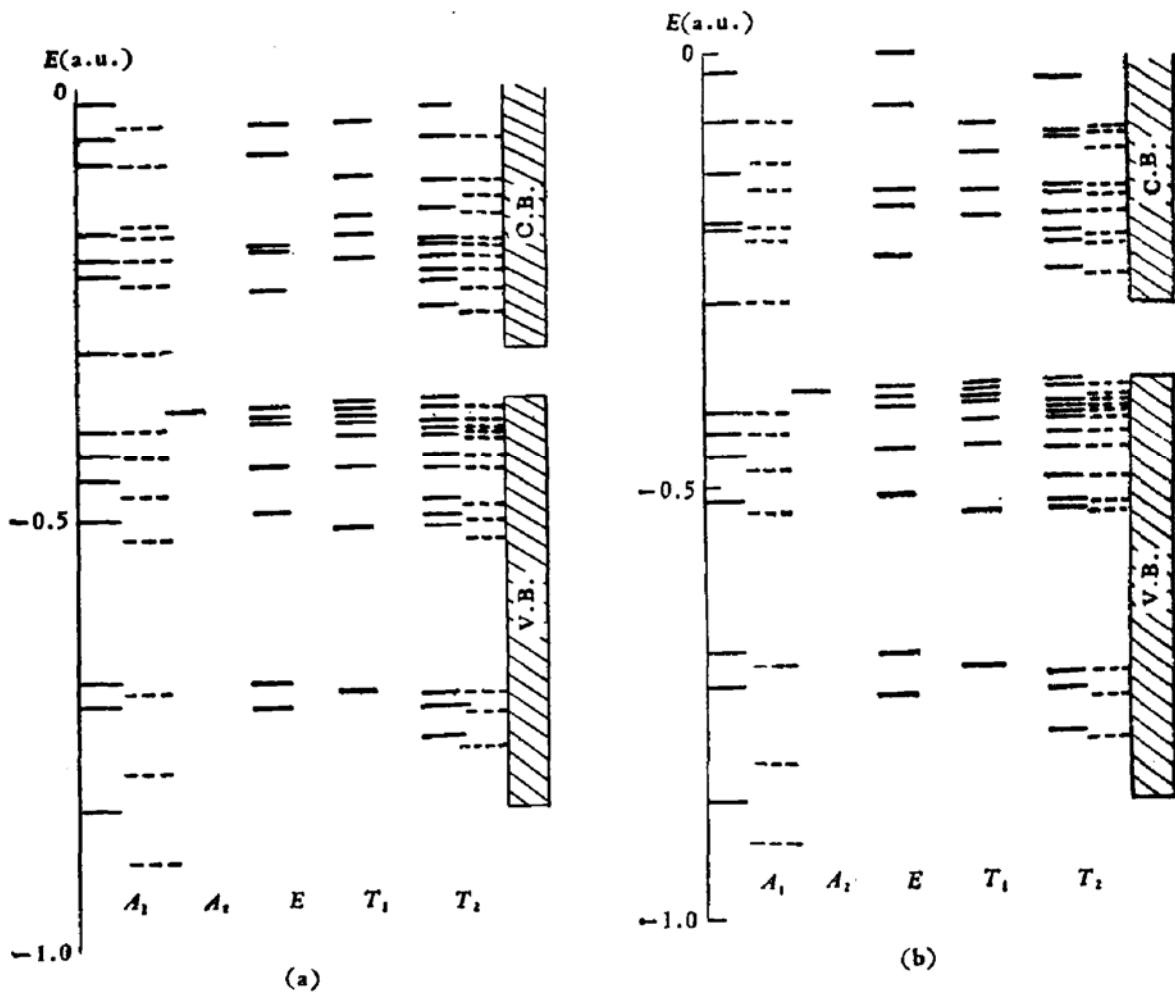


图 1 (a) GaAs 能级图虚线是掺N的结果

图 1 (b) GaP 能级图虚线是掺N的结果

在我们的计算结果中取组分  $x$  的二个极端绘成图 1, 并得到表 2. 表 2 内各数值除标明外单位均是 eV, 标号 1, 2 分别是不计及计入激发态轨道的二项结果, 标号 3 是实验数

据, 表内有关数据的右侧是电子态对称性标记. 由表 2 可见, 仅计入价轨道不仅能隙太

表 2

材料	类	导带底	价带顶	价带底	价带宽度	禁带宽度	陷阱束缚能
GaAs	1.	-5.212 $T_1$	-9.846 $T_2$	-20.485 $A_1$	10.639	4.634	0.216 $T_1$
	2.	-8.356 $A_1$	-9.820 $T_2$	-22.732 $A_1$	12.912	1.464	5.6 meV $A_1$
	3.	$\Gamma_1$	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_1$	12.9	1.4	$A_1$
GaP	1.	-5.033 $T_1$	-10.143 $T_1$	-21.385 $A_1$	11.242	5.110	0.170 $T_1$
	2.	-7.875 $A_1$	-10.234 $T_2$	-23.493 $A_1$	13.259	2.359	20meV $A_1$
	3.	$X_1$	$\Gamma_{15}$	$\Gamma_1$	13.2	2.3	33meV $A_1$

宽, 价带宽度不够而且能隙边缘的对称性也和实验结果或比较成熟的能带方法的结论不尽符合, 但价带顶的位置和计入激发态相比变化很小. 掺N的结果也不好, 因此这项结果只有参考意义, 然而当计入激发态轨道后结果有了很大的改善. 由表可见能隙宽度、价带宽度均已非常接近实验值, 电子态的对称性也是合理的, 杂质能级的位置在数量级上也与实验吻合. 图 2 显示了禁带宽度随组分  $x$  变化的关系, 上方是实验曲线<sup>[7]</sup>, 下面是我们计算结果. 实验曲线在  $x_c$  处有一个斜率的突变, 这是直接能隙到间接能隙的转变点. 但我们的计算结果没有反映出这个现象, 这是 (5) 式引进的误差造成的. (5) 式的近似很大程度上忽略了虚晶的非线性关系, 要避免这个近似就得采用大型计算机, 严格算出交迭积分.

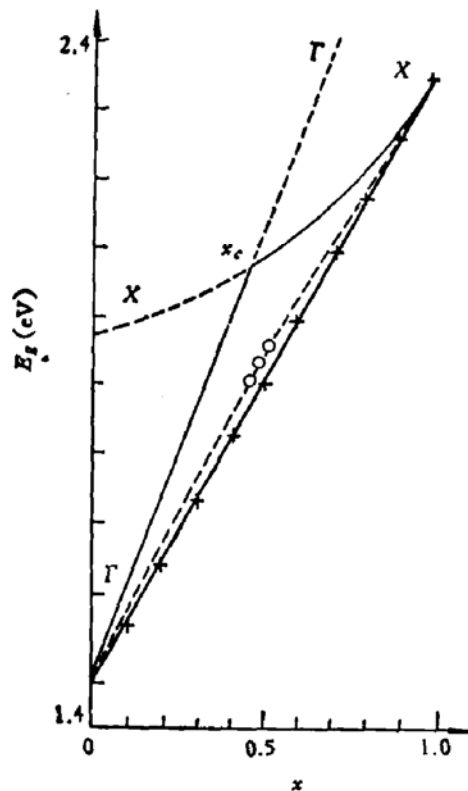


图 2 禁带宽度随化学配比变化曲线

计入激发态轨道可以更好地描述导带性质, 这是比较自然的, 我们的计算表明对于价

带也有显著的改善。例如对 GaAs 和 GaP 价带宽度就分别增加了 2.27eV 和 2.02eV, 我们认为这可能说明激发态轨道对于原子间的键合也有不容忽视的贡献。

本例中我们没有考虑 Jahn-Teller 效应, 因为我们认为 N 的替位不会造成体系对称性破坏<sup>[6]</sup>, 也就是相对杂质原子而言(集团中心)体系仍保持  $T_d$  对称性。

本文是在谢希德教授, 张开明、陆栋副教授指导下完成的, 在此致以衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] C. A. Swarts, D. L. Miller, D. R. Franceschetti, H. P. Hyalmarson, P. Vogl and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, **B21**, 1708 (1980).
- [2] 张开明、叶令, 物理学报, **29**, 686 (1980).
- [3] 陆栋、陆奋, 半导体学报, **1**, 173 (1980).
- [4] S. Fraga, J. Karwowski and K. M. S. Saxena, *Physical Sciences Data 4: Atomic Energy Levels*, Amsterdam, Oxford, New York (1979).
- [5] 李涵秋, 未发表.
- [6] 李涵秋、陆栋, 未发表.
- [7] M. G. Craford and N. Aolonyak, Jr., *Optical Properties of Solids: New Developments*, Edited by B. O. Seraphin, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1976).

## Theoretical Study on the Nitrogen Isoelectronic Trap in $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$

Li Hanqiu and Lu Fen

(Fudan University)

### Abstract

Using a cluster model, the EHT method is used to calculate the electronic binding energy of the N-isoelectronic trap in  $\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$ .

It has been shown in our calculations that in order to make some major improvements on the results, it is necessary to take the excited orbitals of atoms into consideration.