

生长在 Si(001) 衬底上的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的电子能带结构*

徐 至 中

(复旦大学 表面物理实验室 上海 200433)

摘要 采用紧束缚方法对生长在 Si(001) 衬底上的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金形变层的电子能带结构进行了计算, 并与 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的能带结构进行了比较。计算结果表明, 对大部分合金组分 x ($0 \leq x \leq 0.9$), 形变层的导带底处在 Δ 轴上; 当 $x \geq 0.9$ 后, 导带底处在 L 点。形变层的直接能隙 $E_g(\Gamma)$ 及间接能隙 $E_g(\Delta)$ 和 $E_g(L)$ 都比同组分 x 的合金小, 其下降量随组分 x 的增大而增大。形变层的价带顶自旋-轨道分裂值 Δ_s 也比相同组分的合金大, 其增大值也随合金组分的增加而增加。

PACC: 7340L

1 引言

近来在 Si 衬底上外延生长 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金薄膜的技术日益受到人们广泛的兴趣。由于 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的晶格常数与 Si 不同, 因此在 Si 衬底上生长的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金薄膜内存在有应变。这将导致其电子能带结构发生变化, 特别是使其基本带隙变小, 而此对它在长波长光电子器件上的应用特别具有吸引力。不仅如此, 而且它还可以使光波导、光检测器以及信号处理电路同时集成在一个硅片上。另外, 这种合金薄膜在制作高性能的电子器件, 例如调制掺杂场效应晶体管、异质结双极晶体管以及共振隧道二极管等方面的应用, 也有十分广阔的前景。所有这些新器件的研制和开发都要求人们对 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 合金薄膜形变层的能带结构有一个清楚的了解。同时, 对 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 形变层电子能带结构的研究也有助于弄清楚目前研究得最多的形变层超晶格之一——Ge/Si 超晶格的电子能带结构。

R. People 利用畸变势常数对 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层 ($0 \leq x \leq 0.75$) 的带隙进行了估算^[1]。T. Manku 及 A. Nathan 在前文的基础上采用完全的 $6 \times 6k \cdot p$ 微扰哈密顿量对 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层的价带顶附近的色散关系进行了计算^[2]。C. G. Van de Walle 及 R. M. Martin 采用自洽的从头算赝势方法计算了(001)、(110)及(111)界面在各种不同应变条件下的 Ge/Si 价带(导带)不连续值以及 Ge、Si 体能带的畸变势常

* 国家自然科学基金资助项目
本文 1992 年 5 月 28 日收到

数. 并在此基础上结合 Ge、Si 体能带的实验值, 通过线性插值方法画出了 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 的 Δ 、L 能谷的导带及三条 Γ 能谷的价带与合金组分 x 间的变化关系图^[3]. People 及 Manku 等的计算都建立在畸变势的线性近似基础上; Walle 等尽管在计算 Ge/Si 界面的价带(导带)不连续值及 Ge、Si 体能带的畸变势常数时, 采用了自洽的从头算赝势方法, 但在得到 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 的能带与 x 的变化关系图时, 也利用了畸变势的线性近似. 畸变势的线性近似对 x 较小的情况, 也即应变较小的情况, 或许是适用的, 但当应变较大时, (当 x 具有较大值时), 这种近似所引起的误差将越来越大. 另外, 这些计算都局限于导带底及价带顶附近的局部区域. 为了能对所有合金组分 x 及整个布里渊区内的能带色散关系有一个较全面的了解, 我们采用了经验的紧束缚方法对 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层的电子能带结构进行了计算, 并与 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的电子能带结构进行了比较.

2 计算方法

计算采用经验紧束缚方法, 并取用 K.E.Newman 及 J.D.Dow^[4] 的紧束缚参数. 对合金采用了虚晶近似. 我们还考虑了自旋-轨道相互作用, 并取 Si 及 Ge 的价带顶自旋-轨道能级分裂值为:

$$\Delta^{\text{Si}} = 0.044\text{eV}, \Delta^{\text{Ge}} = 0.29\text{eV}.$$

对于合金的分裂值近似地由线性平均得到

$$\Delta = x\Delta^{\text{Ge}} + (1-x)\Delta^{\text{Si}}.$$

由于 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的晶格常数与 Si 不同, 而在 Si 衬底的(001)面上生长的 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金层, 在[100]及[010]方向上的晶格常数 a_l 必须与衬底 Si 相同, 因此合金层在(001)面内存在有横向应变:

$$\epsilon_{\perp} = \frac{a_l - a_0}{a_0}$$

这里 a_0 是合金的晶格常数. 而在[001]方向上的晶格常数 a_l 由下式给出^[5]:

$$a_l = a_0 \left[1 - \epsilon_{\perp} \left(\frac{2C_{12}}{C_{11}} \right) \right].$$

式中 C_{11} 、 C_{12} 是合金的弹性常数, 它近似地根据 Ge 及 Si 的弹性常数作线性平均得到:

$$C_{11}(C_{12}) = x \cdot C_{11}^{\text{Ge}}(C_{12}^{\text{Ge}}) + (1-x) \cdot C_{11}^{\text{Si}}(C_{12}^{\text{Si}}).$$

Ge、Si 的弹性常数取用文献[5]给出的数据:

$$C_{11}^{\text{Ge}} = 12.85 \times 10^{10}\text{Pa}, C_{11}^{\text{Si}} = 16.58 \times 10^{10}\text{Pa},$$

$$C_{12}^{\text{Ge}} = 4.83 \times 10^{10}\text{Pa}, C_{12}^{\text{Si}} = 6.39 \times 10^{10}\text{Pa}.$$

纵向及横向晶格常数的不同, 使合金中原子间的键长与键角均发生改变, 因而也使原子间的相互作用紧束缚参数发生变化. 这里只考虑最近邻原子间相互作用紧束缚参数的变化, 而近似地忽略次近邻原子间相互作用参数的变化. 对于键长的改变, 原子间的相互作用参数按 Harrison 的标度定则^[6]进行变化, 这里取标度指数 $r = 2$. 对于键角的改变, 则通过价键方向余弦的改变对相互作用参数进行修正^[7].

3 能隙与合金组分 x 的关系

图 1、2 分别示出了形变层及合金的能隙随合金组分 x 的变化关系。图中示出了 Γ 、 L 、 Δ 处的导带底至价带顶 (Γ) 的三个能隙与 x 间的变化关系。从图 1 可以看到,在大部分合金组分 x 的范围内 ($0 \leq x \leq 0.9$),最低的导带底均处在 Δ 处;当 $x > 0.9$ 以后,导带底处在 L 点。这与 Walle 等^[3]的计算结果不同。在 Walle 等的结果中,对任何合金组分 x ,导带底都处在 Δ 能谷。这一方面可能是由于在我们所采用的紧束缚参数情况下,计算得到的 Ge 的 L 点导带底能级比实验值偏小,(我们的计算值是 0.66eV,而实验值是 0.74eV);另一方面也可能是由于 Walle 等在计算中采用了畸变势的线性近似。如前所述,当形变过大(x 较大)时,将导致较大的误差。而 L 点的体膨胀(压缩)畸变势常数 $(\vartheta_d + \frac{1}{3}\vartheta_u - a)^L < 0$;对 Ge/Si(001) 情况,Ge 的体膨胀(压缩)应变 $\epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} < 0$,因此畸变势线性近似将使 L 点导带底的计算值偏大。在形变层中,由于纵向(Z 方向)与横向(X 及 Y 方向)的晶格常数不再相同,因此它不再具有立方对称性,沿 Z 方向的 k_z 轴与沿 $X(Y)$ 方向的 $k_x(k_y)$ 轴不再等价。因此沿 Z 方向的 Δ_z 与沿 $X(Y)$ 方向的 $\Delta_x(\Delta_y)$ 的能级就发生分裂。所以在图 1 中的 Δ 能隙分裂成两条曲线。随着 x 变大(应变随之变大),分裂值也越来越大。图 1 中的小圆点是由 D.V.Lang 等^[4]测量得到的形变层基本带隙的实验数据。因为在我们的计算中,没有考虑合金薄膜的空间限制效应,所以对实验数据,根据测量样品的厚度已作了空间限制效应的修正^[5]。从图 1 可以看到实验数

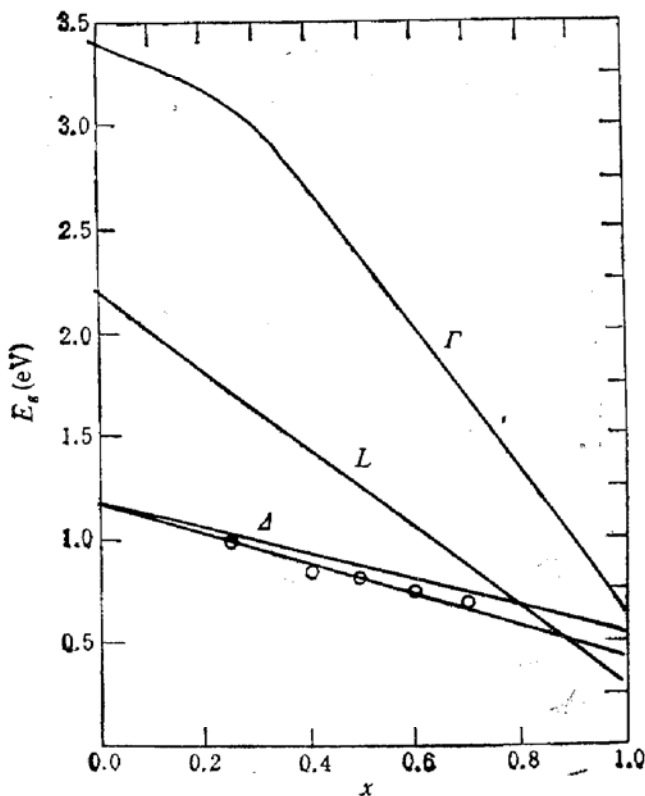


图 1 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层的能隙 E_g 与合金组分 x 间的变化关系

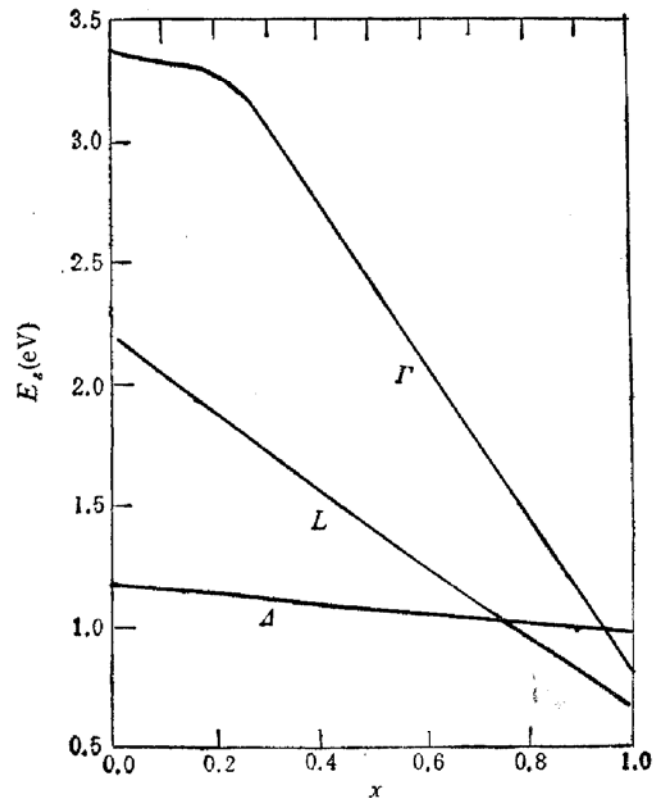


图 2 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的能隙 E_g 与合金组分 x 间的变化关系

据与我们的理论计算结果能够很好地相符。

把图 1 与图 2 相比较, 可以看到由于形变的存在, 使 Γ 、 L 、 Δ 三个能隙随着 x 的增大而更快地下降。图 3 示出了形变所引起的能隙下降值 $\Delta E_g = E_g(\text{形变层}) - E_g(\text{合金})$ 与 x 间的变化关系。从图中可以看到, Γ 能隙下降得最慢(对 $x > 0.22$ 部分), 而 Δ 能隙下降得最快。从图中还可以看到, Γ 能隙变化曲线 $\Delta E_g(\Gamma)$ 在 $x = 0.2$ 附近突然升高。(在图 1 及图 2 中也可以看到, 在 $x = 0.2$ 附近, Γ 能隙曲线斜率发生变化。)这是由于在 Si 中, Γ 点的导带底是 Γ_6^- (或 Γ_{15}) 态, 而在 Ge 中, Γ 点的导带底是 Γ_7^- (或 Γ_2) 态。即对前者, $E_c(\Gamma_6^-) < E_c(\Gamma_7^-)$, 而对后者, $E_c(\Gamma_7^-) < E_c(\Gamma_6^-)$ 。随着合金组分 x 的增大, 合金中的 $E_c(\Gamma_7^-)$ 的下降速度比 $E_c(\Gamma_6^-)$ 快, 当 $x \approx 0.2$ 时, $E_c(\Gamma_7^-)$ 与 $E_c(\Gamma_6^-)$ 差不多相互重合(参见图 7a)。所以图 1 及图 2 中在 $x < 0.2$ 的 Γ 能隙曲线的变化斜率表示 $E_c(\Gamma_6^-)$ 的变化速率, 而 $x > 0.2$ 的斜率则表示 $E_c(\Gamma_7^-)$ 的变化速率。同样, 在图 3 中, $x < 0.2$ 的 Γ 能隙变化曲线相应于 Γ_6^- 态的变化关系, 而 $x > 0.2$ 的曲线相应于 Γ_7^- 态的变化关系。

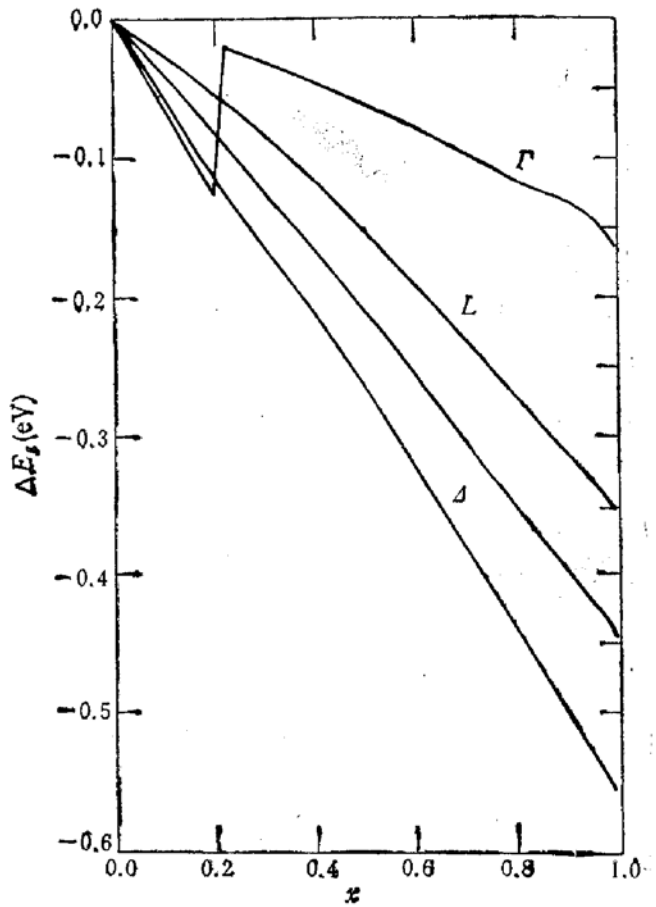


图 3 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层能隙与 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金能隙之差值 ΔE_g 与合金组分 x 间的变化关系

4 价带能级与合金组分 x 间的变化关系

图 4 给出了价带能级与合金组分 x 间的变化关系。其中实线表示 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层的情况, 而虚线则表示 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的情况。这里已把重、轻空穴带的能级与自旋分裂带能级的平均值作为能量的零点。对于合金, 重、轻空穴带在 Γ 点相互简并。对于 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层, 由于形变使对称性下降, 因此重、轻空穴带在 Γ 点也发生分裂。分裂值随合金组分 x 的变大(形变的变大)而变大。当 $x = 1$ 时, 其分裂值 $\Delta_{h1} \sim 0.2\text{eV}$ 。自旋-轨道分裂值 Δ_{so} 也随组分 x 的变大而变大。图 5 给出了自旋-轨道分裂值 Δ_{so} 及重、轻空穴带分裂值 Δ_{h1} 随合金组分 x 的变化关系。其中实线与短划线表示形变层与合金的自旋-轨道分裂值 Δ_{so} , 而点划线表示形变层的重、轻空穴带分裂值 Δ_{h1} 。从图中可以看到, 合金的自旋-轨道分裂值 Δ_{so} 与合金组分 x 间的关系基本上是一条直线。但是对于形变层, Δ_{so} 与 x 间的关系不再是严格的直线, 与直线稍有偏离。同样, 重、轻空穴带分裂值 Δ_{h1} 也不是严格的直线。

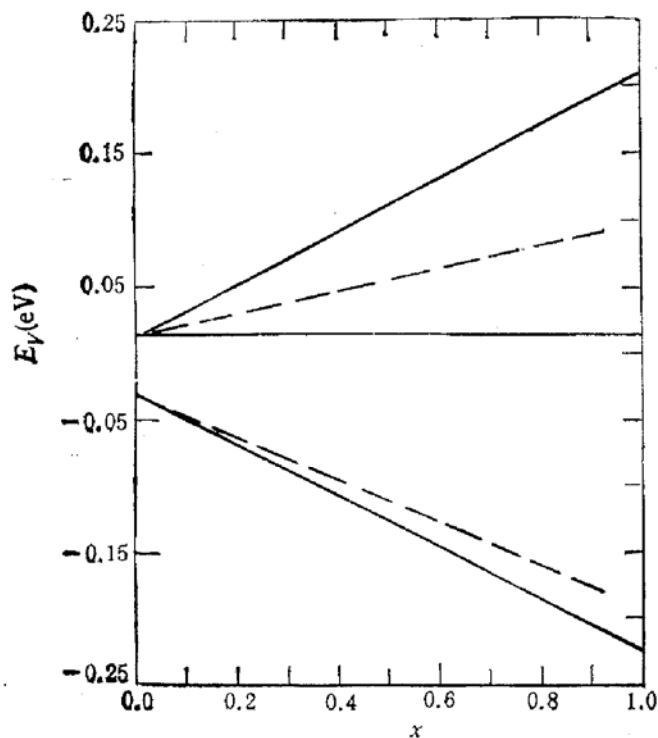


图 4 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$ 形变层及 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金的价带顶能级随合金组分 x 的变化关系

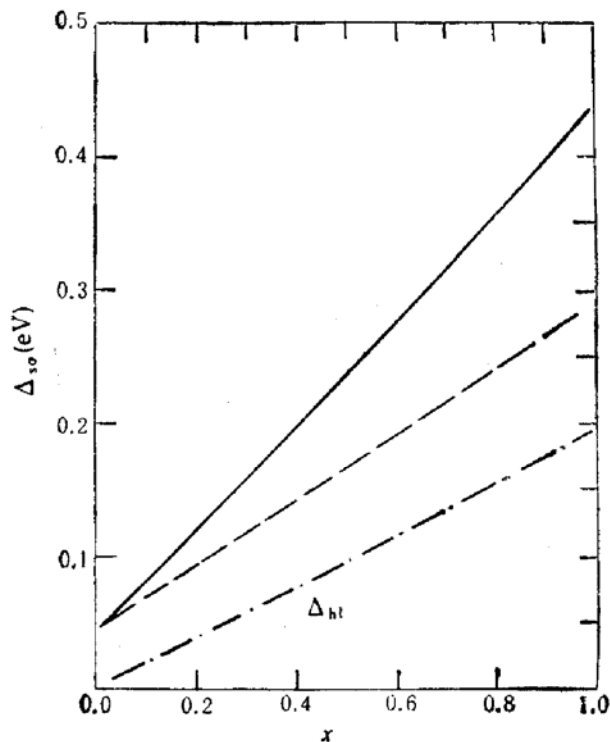


图 5 自旋-轨道分裂值 Δ_{so} 及重、轻空穴带分裂值 Δ_{hl} 随合金组分 x 的变化关系

5 能带色散关系

图 6(a) 及图 6(b) 示出了 Ge 及 Ge/Si(001) 形变层的能带图。图 7(a) 及图 7(b) 示出了 $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ 合金及 $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}/\text{Si}(001)$ 形变层的能带图。因为价带顶都处在 Γ 点, 而导带底随 x 的不同分别处在 Δ 轴及 L 点上, 所以这里只画出了沿 Γ - A - L 及 Γ - Δ - X 方向的能带色散关系。在形变层中, 由于形变的存在, 使它由立方对称性下降为四角对称性, 因此 k_x 轴与 k_y (k_z) 轴不再等价。所以沿 Γ - Δ_x - X_x 及 Γ - Δ_y - X_y 方向的色散关系不再相同。在图 6(b) 及图 7(b) 中已分别用点线及短划线表出。对于 $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}/$

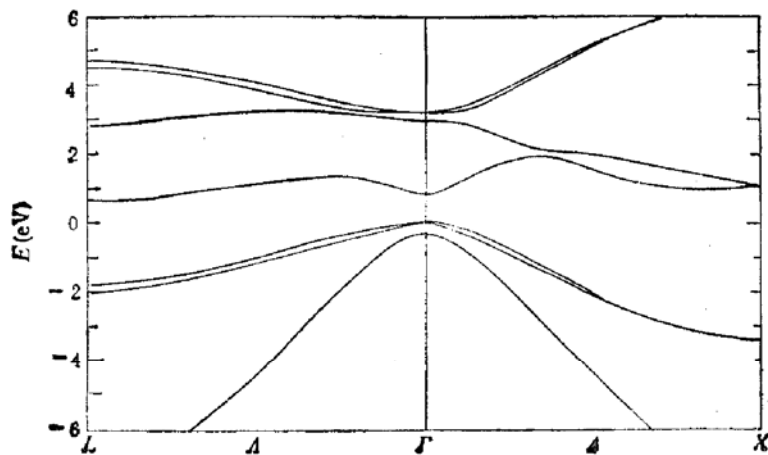


图 6(a) Ge 的能带图

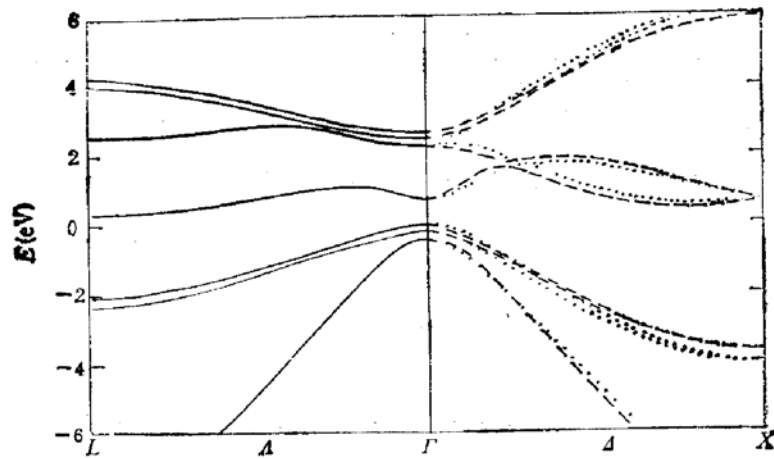
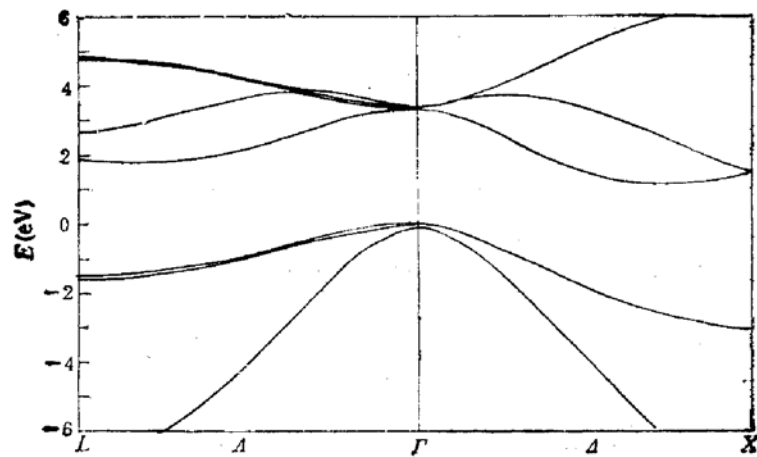
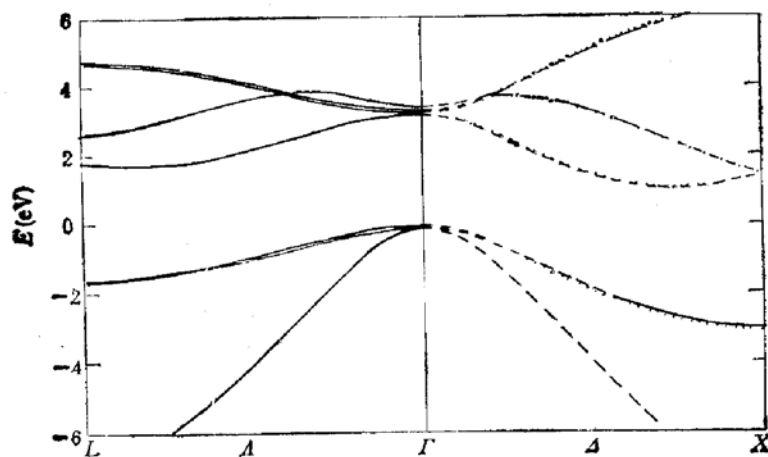


图 6(b) Ge/Si(001) 形变层的能带图

图 7(a) $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ 合金能带图图 7(b) $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}/\text{Si}(001)$ 形变层的能带图

Si(001) 形变层, 由于形变比较小, 所以在图 7(b) 中的点线与短划线差不多相互重合. 与图 7(a) 相比较, 在图 7(b) 中, 除了能量值稍有移动 (包括简并能级的分裂) 外, 曲线形状很少发生变化. 但是随着合金组分 x 的增大, 形变对能带结构的影响就逐渐明显起来. 当 $x = 1$ 时, 如图 6(b) 所示, 点线与短划线已有明显的差别. 这表明 Ge/Si(001) 形变层沿 $\Gamma-\Delta_x-X_c$ 及 $\Gamma-\Delta_x-X_x$ 方向的色散关系存在有明显的差别. 再与图 6(a) 相比较, 它

和 Ge 的沿 Γ - Δ - X 方向色散关系也有明显的不同。

比较图 6(a) 和图 7(a), 可以看到在 Ge 中的导带底 $\Gamma_7(\Gamma_2)$ 能带在 $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$ 合金中已上升至 $\Gamma_6(\Gamma_{15})$ 态的上面, 但相互非常接近. (在 $x \simeq 0.22$ 时, 相互重合) 如前所述, 这可说明图 1、2 中 Γ 曲线斜率的变化, 及图 3 中 $\Delta E_g(\Gamma)$ 曲线在 $x \simeq 0.2$ 附近的突然上升。

6 结论

1. 在 $0 \leq x \leq 0.9$, 形变层的导带底处在 Δ 轴上, 在 $x \geq 0.9$ 时, 处在 L 点。

2. 无论是直接能隙 $E_g(\Gamma)$ 还是间接能隙 $E_g(\Delta)$ 、 $E_g(L)$, 形变层的能隙均小于相同组分的合金能隙. 而且其差值 $|\Delta E_g|$ 随合金组分 x 的增大而增大。

3. 随着合金组分 x 的增加, 自旋-轨道分裂值 Δ_{so} 也随之增大. 而形变层具有比合金更大的分裂值 Δ_{so} . 当 $x = 1$ 时, Ge 的 Δ_{so} 约为 0.29eV, 而 Ge/Si(001) 形变层的 Δ_{so} 约为 0.44eV.

4. 在 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 合金中, Δ_{so} 与 x 间基本上保持线性关系. 但在形变层中, Δ_{so} 及 Δ_{hi} 与 x 间的关系都与线性稍有偏离。

5. 当 x 比较小时(例如 $x = 0.2$), 形变层的能带色散关系, 除了能量值稍有变化(包括简并能级的分裂)外, 色散曲线的形状基本保持不变. 但当 x 比较大时(例如 $x = 1$), 在布里渊区的不等价方向 (k_x 与 $k_y(k_z)$ 方向)上, 形变层的色散关系发生较大的变化。

作者向支持和关心本工作的谢希德教授、张开明教授陆栋教授以及王迅教授表示感谢。

参 考 文 献

- [1] R. People, *Phys. Rev.*, 1985, B32:1405.
- [2] T. Manku and A. Nathan, *Phys. Rev.*, 1991, B43:12634.
- [3] C. G. Van de Walle and R. M. Martin, *Phys. Rev.*, 1986, B34:5621.
- [4] K. E. Newman and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, 1984, B30:1929.
- [5] J. Hornstra and W. J. Bartels, *J. Crys. Grow.*, 1978, 44:513.
- [6] W. A. Harrison, *Electronic Structure and the properties of solid*, (Freeman, San Francisco, 1980).
- [7] J. Arriaga, M. C. Munoz, V. R. Velasco and F. Garcia-Moliner, *Phys. Rev.*, 1991, B43:9626.
- [8] D. V. Long, R. People, J. C. Bean and A. M. Sergent, *Appl. Phys. Lett.*, 1985, 47:1333.

Electronic Energy Band Structures of Strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ Alloys on Si(001) Substrates

Xu Zhizhong

(Surface Physics Lab., Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The electronic energy band structures of strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ alloys on Si (001) substrates were calculated by tight-binding technique and compared with those of $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ bulk alloys. The calculating results show that for the most of alloy compositions ($0 < x < 0.9$), the bottom of conduction band is on the Δ axis. For $x > 0.9$, the bottom is at L point. All the direct and indirect gaps $E_g(\Gamma)$, $E_g(\Delta)$ and $E_g(L)$ of strained alloys are smaller than those of bulk alloys which have same alloy composition x as the strained alloys, and the differences between them increase with the alloy composition x . Their valence band spin-orbit splitting Δ_{so} is larger than that of the bulk alloys with same composition x , and the increment also increases with the composition x .

PACC: 7340L