

# 生长在 Si(001) 衬底上的应变合金 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ 的价带电子能带结构\*

徐至中

(复旦大学表面物理实验室 上海 200433)

**摘要** 采用经验的紧束缚方法,对生长在 Si(001) 衬底上的应变合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  的价带结构进行了计算,并与相应组分的体合金的价带结构进行了比较。当考虑应变对电子能带的影响时,采用了经验的标度定则。这里的标度指数根据对 Ge、Si 的畸变势常数实验值的拟合而决定。文中给出了应变合金及体合金的三支价带沿  $L-\Gamma-X$  方向的色散关系,  $\Gamma$  点价带顶能级、自旋-轨道相互作用分裂值  $\Delta_s$  及轻、重空穴能级在应变下的分裂值  $\Delta_h$  随合金组分  $x$  的变化关系,三支价带顶的等能面,以及三支价带的空穴有效质量随合金组分  $x$  的变化关系。并讨论了应变对合金价带结构的影响。

**PACC:** 7125, 7340L

## 1 引言

由于  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  异质结可以与通常的硅工艺相兼容,因此特别引起人们的注意。利用  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  异质结可以制作许多新型的高性能器件<sup>[1]</sup>。由于  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  的晶格常数与 Si 不同,因此生长在 Si 衬底上的  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金层内常存在有应变。应变将使  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  的能带结构发生改变。因为  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金具有间接能隙结构,导带底并不处在  $\Gamma$  点;另一方面也由于  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金与 Si 间的能带边不连续值 (band-offset) 主要集中在价带边,因此在  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  异质结中存在有较深的空穴势阱。所以目前有关  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$  异质结的实验多半集中在空穴方面<sup>[2,3]</sup>。正因为这样,对应变的  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金的价带结构更有必要进行仔细的研究。这里,我们采用经验的紧束缚方法计算了应变合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  的价带结构。给出了三支价带沿  $L-\Gamma-X$  方向的色散关系,以及相应的三支价带的等能面和空穴有效质量。着重讨论了应变对价带结构所产生的影响。

## 2 计算方法

生长在 Si(001) 衬底上的  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金层,在界面方向上的晶格常数  $a_{\perp}$  与硅的晶

\* 国家自然科学基金资助项目

1992年8月9日收到本文,1992年11月15日收到修改稿

格常数  $a_{\text{Si}}$  相同。而在垂直界面方向上的晶格常数  $a_{\parallel}$  由合金的弹性常数  $c_{11}$ 、 $c_{12}$  决定<sup>[4]</sup>:

$$a_{\parallel} = a_x \left[ 1 - \frac{2c_{12}}{c_{11}} \frac{a_{\text{Si}} - a_x}{a_x} \right],$$

式中  $a_x$  是合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  的晶格常数。合金的弹性常数  $c_{11}$  及  $c_{12}$  分别根据 Ge 及 Si 的弹性常数对合金组分  $x$  作线性平均得到。

在应变的合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  中, 不仅原子间的距离(键长)发生变化, 而且键角也发生变化。由于键长、键角的变化, 因而使合金的电子能带结构也发生变化。在紧束缚方法中, 键长、键角引起的电子能带结构的改变是通过紧束缚参数随键长、键角的变化而实现的。紧束缚参数随键角的变化通过键角方向余弦的变化计算得到<sup>[5]</sup>。紧束缚参数随键长的变化近似地由经验的标度定则计算得到:

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta}^0 \left( \frac{d}{d_0} \right)^{-n_{\alpha\beta}},$$

式中  $V_{\alpha\beta}^0$  及  $V_{\alpha\beta}$  分别表示应变前后的  $\alpha$  原子轨道与最近邻的  $\beta$  原子轨道间的紧束缚相互作用参数。  $d_0$  及  $d$  分别表示应变前后的原子间距。  $n_{\alpha\beta}$  是标度指数。根据 Harrison 的标度定则<sup>[6]</sup>, 不管是什么原子轨道对 ( $\alpha\beta$ ), 标度指数  $n_{\alpha\beta}$  都等于 2。但这并没有任何理论根据。为了得到能与实验符合得更好的结果, 标度指数  $n_{\alpha\beta}$  常可根据不同的原子轨道对 ( $\alpha\beta$ ), 采用不同的数值<sup>[7]</sup>。这里我们根据 Ge 的畸变势常数  $\left( \vartheta_d + \frac{1}{3}\vartheta_u - a \right)^L$  及 Si 的畸变势常数  $\left( \vartheta_d + \frac{1}{3}\vartheta_u - a \right)^\Delta$  的实验值分别决定 Ge 及 Si 的标度指数  $n_{\alpha\beta}$ 。由此决定的标度指数已在表 1 中列出。  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  合金的标度指数根据 Ge 及 Si 的值按合金组分  $x$  作线性平均得到。

表 1 Ge 及 Si 的标度指数  $n_{\alpha\beta}$

| $(\alpha\beta)$ | $(ss)$ | $(sp)$ | $(s^*p)$ | $(p_x p_x)$ | $(p_x p_y)$ |
|-----------------|--------|--------|----------|-------------|-------------|
| Ge              | 3.0    | 2.0    | 2.0      | 1.5         | 3.0         |
| Si              | 3.0    | 2.0    | 3.0      | 2.0         | 3.0         |

这里, 我们取用了 Newman 及 Dow<sup>[7]</sup> 给出的紧束缚参数。它不仅考虑了最近邻原子间的相互作用, 而且还考虑了次近邻原子间的相互作用, (以便改进  $L$  点附近的能带色散关系)。但是当考虑键长、键角对紧束缚参数的影响时, 这里只考虑最近邻原子间的相互作用参数随键长及键角的变化, 忽略次近邻相互作用参数的变化。对于合金, 近似地采用了虚晶近似。我们在计算中同时还考虑了自旋-轨道相互作用, 但是忽略了因合金薄层所引起的量子体积限制效应。

### 3 计算结果

图 1 及图 2 分别给出了当  $x = 0.2$  及  $1.0$  时的应变合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  及体合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  的三个价带沿  $L-\Gamma-X$  方向的能量色散关系。这里以实线及点线表示应变合金的色散关系, 而以虚线表示体合金的色散关系。由于应变, 使应变合金层的对称性下

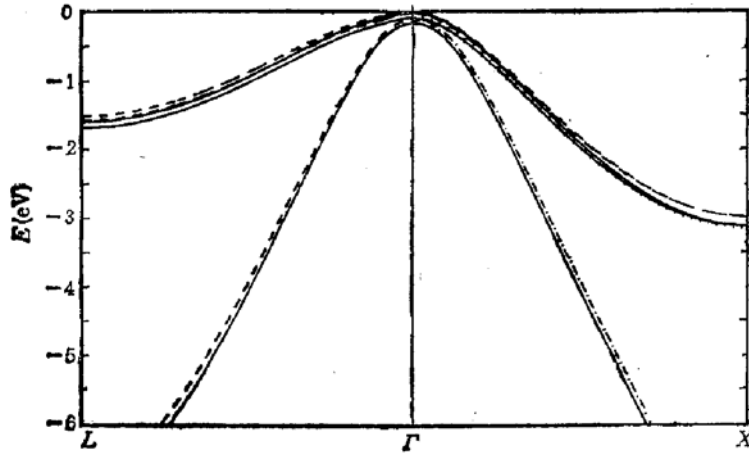


图1 应变合金  $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}/\text{Si}(001)$  及体合金  $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$  的三支价带沿  $L-\Gamma-X$  方向的色散关系

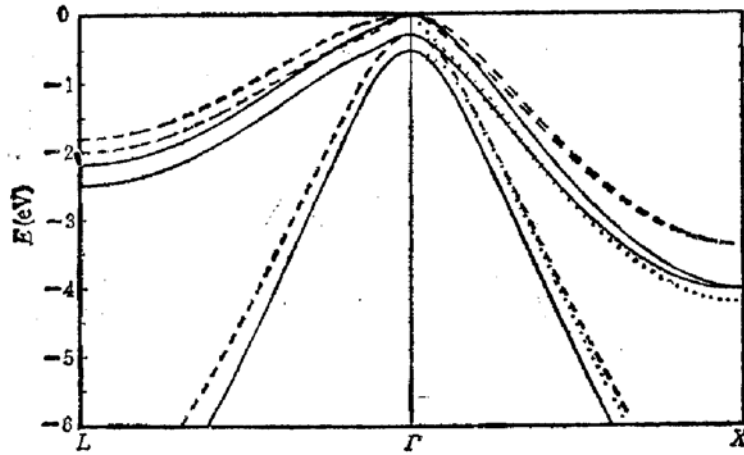


图2  $\text{Ge}/\text{Si}(001)$  及  $\text{Ge}$  的三支价带沿  $L-\Gamma-X$  方向的色散关系

降,由原来的立方对称变成四角对称,因此使布里渊区中的  $X_z$  点与  $X_x(X_y)$  点变得不等价,这就使原来的  $\Gamma-X$  能带发生分裂。图中以实线表示  $\Gamma-X_x(X_y)$  的色散曲线,而以点线表示  $\Gamma-X_z$  的色散曲线。图中已把应变合金及体合金的最高价带顶都取在同一能量零点上。从图中可以看到,随着合金组分  $x$  的增加,(也即应变的增加),应变合金与体合金的色散关系的差别变得越来越大,应变合金的  $\Gamma-X_x(X_y)$  与  $\Gamma-X_z$  的色散关系的差别也变得越来越大。当  $x = 0.2$  时(图1),除  $\Gamma$  点的重空穴与轻空穴的能级发生分裂,其它能级位置稍有移动外,其曲线形状很少发生变化。 $\Gamma-X_x(X_y)$  的色散曲线(实线)也基本上与  $\Gamma-X_z$  色散曲线(点线)相互重合。但当  $x = 1$  时(图2),不仅  $\Gamma$  点的能级分裂变大,而且色散曲线的形状也发生较大的变化。 $\Gamma-X_x(X_y)$  色散曲线(实线)与  $\Gamma-X_z$  色散曲线(点线)也发生明显的差别。

图3给出了应变合金(实线)及体合金(点划线)的三个价带顶( $\Gamma$ 点能级)与合金组分  $x$  间的变化关系。这里已把三个价带顶能级的平均值取作为能量的零点。对于体合金, $\Gamma$ 点的轻、重空穴能级相互简并;对于应变合金,由于对称性的下降,使  $\Gamma$ 点的轻、重空穴能级发生分裂。图4给出了  $\Gamma$ 点轻、重空穴能级分裂值  $\Delta_{hl}$  以及自旋-轨道相互作用能级分裂值  $\Delta_s$  与合金组分  $x$  间的变化关系。图中的点划线表示应变合金的轻、重空穴能

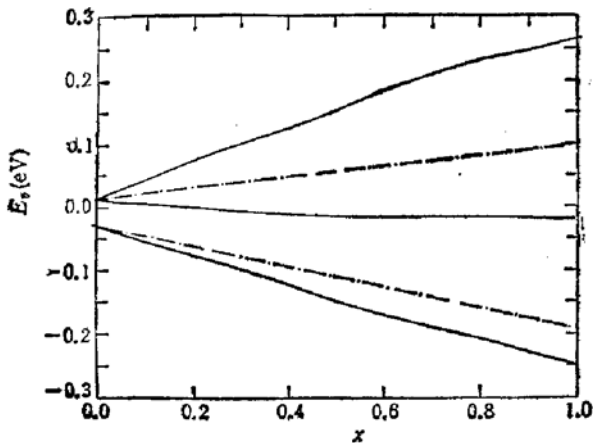


图3 应变合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  (实线)与体合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  (点划线)的三个价带顶能级与合金组分  $x$  的变化关系

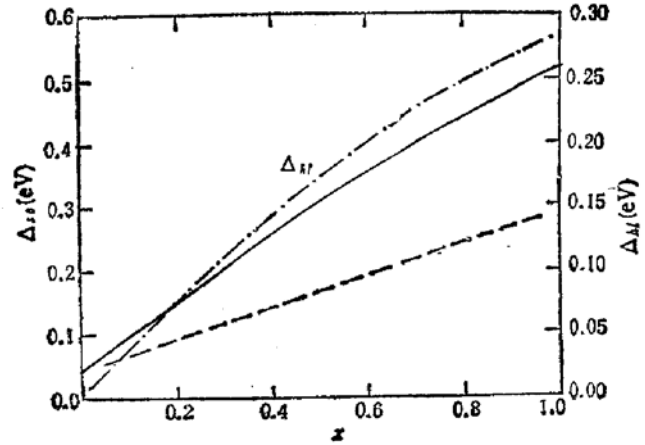


图4 应变合金(实线)及体合金(虚线)的自旋-轨道分裂值  $\Delta_{so}$  以及应变合金的  $\Gamma$  点轻、重空穴能级分裂值  $\Delta_{hh}$  (点划线)与合金组分  $x$  的变化关系

级分裂值与合金组分  $x$  间的变化关系;实线表示应变合金的自旋-轨道相互作用分裂值与  $x$  间的变化关系;虚线表示体合金的自旋-轨道相互作用分裂值与  $x$  间的变化关系。由于这里采用了虚晶近似,所以体合金的自旋-轨道相互作用分裂值与  $x$  间存在着线性关系。但是对应变合金来说,无论是自旋-轨道相互作用分裂值还是轻、重空穴能级分裂值,都与线性关系相偏离。

图5及图6分别示出了当  $x=0.2$  及  $1$  时,体合金及应变合金的价带顶等能面在  $XZ$  平面上的横截面。其中短划线相应于体合金的情况,实线相应于应变合金的情况。这里所有等能面所取的能量值,相对于各支价带顶能级都为  $-0.01\text{eV}$ 。比较图5和图6中的短划线与实线情况,可以看到在应变下,三支价带等能面都有比较大的变化。其中以重空

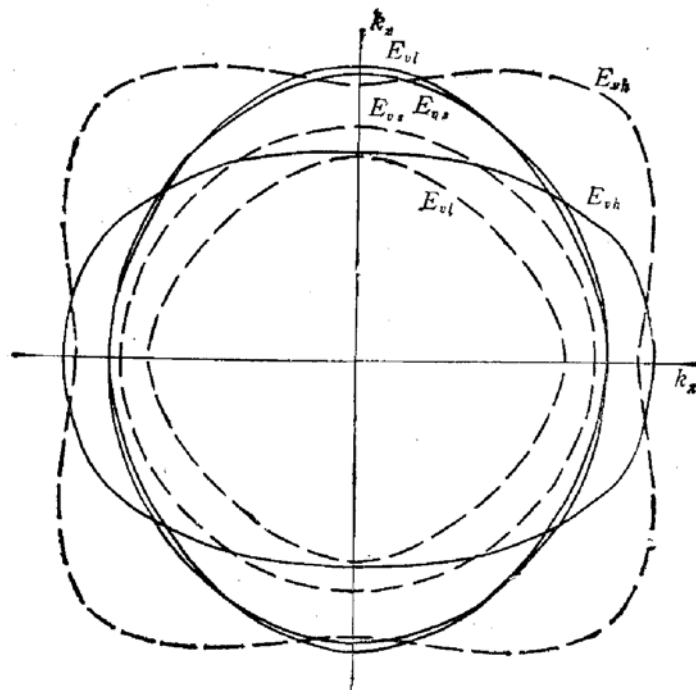


图5 体合金  $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}$  (短划线)及应变合金  $\text{Ge}_{0.2}\text{Si}_{0.8}/\text{Si}(001)$  (实线)的价带等能面在  $XZ$  平面内的横截面

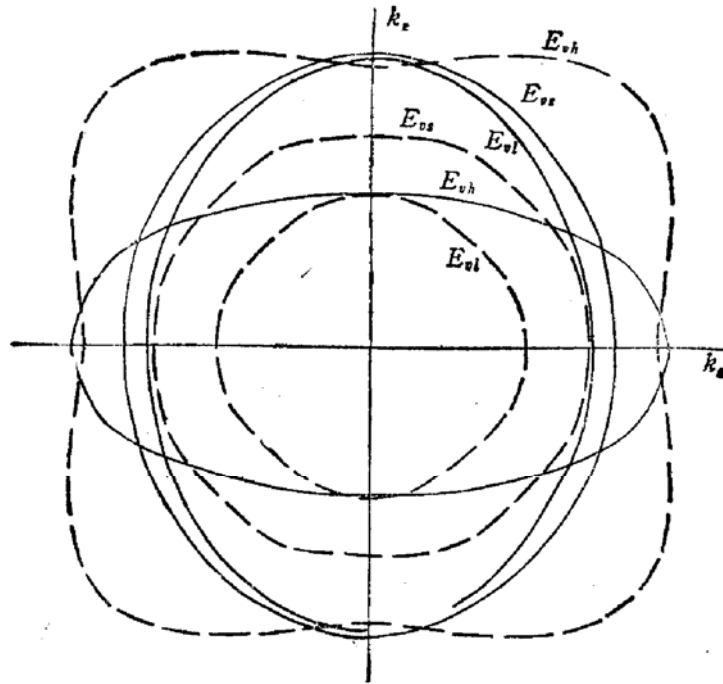


图 6 Ge (短划线)及 Ge/Si(001) (实线)的价带等能面在 XZ 平面内的横截面

穴等能面的变化为最大。如前所述,在  $x = 0.2$  时,因为应变较小,所以应变合金与体合金沿  $L-\Gamma-X$  方向的能带色散关系差别很小(如图 1 所示)。但是由图 5 中的短划线与实线的比较可以看到其等能面却有非常大的变化,所以,应变对等能面的影响比对沿  $L-\Gamma-\Delta$  方向的能带色散关系的影响灵敏得多。如果把应变合金的等能面截面近似地看成一个椭圆,表 2 给出了椭圆的长短轴之比。从表中可以看到,随着合金组分  $x$  的增大,也即随着应变的增大,椭圆的形状变得越来越扁。

表 2 应变合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  价带顶等能面椭球的长短轴之比 ( $r_l/r_s$ )

| 合金组分             | 0.2   | 0.4   | 0.6   | 0.8   | 1.0   |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $(r_l/r_s)_{vh}$ | 1.366 | 1.368 | 1.395 | 1.488 | 1.765 |
| $(r_l/r_s)_{vl}$ | 1.235 | 1.244 | 1.263 | 1.316 | 1.449 |
| $(r_l/r_s)_{vr}$ | 1.189 | 1.211 | 1.232 | 1.267 | 1.337 |

体合金的价带顶等能面都可用下面的式子表出<sup>[6]</sup>:

$$E_{vh, vl}(k) = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \{Ak^2 \pm [B^2k^4 + C^2(k_x^2k_y^2 + k_y^2k_z^2 + k_z^2k_x^2)]^{1/2}\}, \quad (1)$$

$$E_{vs}(k) = -\Delta_{so} - \frac{\hbar^2k^2}{2m_0} A, \quad (2)$$

这里,  $A, B, C$  是无量纲的常数,  $m_0$  是电子质量。如果把(1)式所表示的扭曲等能面对空间的各个方向(角度)进行平均,即用平均的球面代替扭曲面,则可以计算得轻、重空穴的有效质量:

$$m_{vh, vl}^* = \frac{m_0}{A \mp \sqrt{B^2 + C^2/5}}, \quad (3)$$

这里根式前的一、+号分别对应于重、轻空穴。而自旋分裂带的有效质量  $m_{vs}^*$  可以很容易由(2)式求得:

$$m_{vs}^* = m_0/A. \quad (4)$$

因此根据(3)、(4)式可以计算得体合金的空穴有效质量。

对于应变合金,如果近似地把价带等能面看成是旋转椭球面,则可以分别计算沿各个主轴方向的有效质量,并按下式求出应变合金空穴有效质量对空间各方向的平均值:

$$m_p^* = 3 \left[ \frac{2}{m_{px}^*} + \frac{1}{m_{pz}^*} \right]^{-1}. \quad (p = vh, vl, vs) \quad (5)$$

图 7 给出了体合金及应变合金的空穴有效质量随合金组分  $x$  的变化情况。图中的实线、虚线及点划线分别表示体合金的重空穴、轻空穴及自旋-轨道分裂空穴的有效质量;带点的实线、虚线及点划线分别表示应变合金的重空穴、轻空穴及自旋-轨道分裂空穴的有效质量。从图中可以看到,在应变存在的情况下,重空穴的有效质量变化最大。应变合金的重空穴有效质量比体合金的重空穴有效质量下降了好多;轻空穴有效质量在应变存在情况下,反而有所增大;自旋分裂空穴在应变存在情况下变化最小,只稍有下降。这里值得注意的是应变合金的重空穴的有效质量小于轻空穴及自旋分裂空穴的有效质量,但三者的差别并不大。

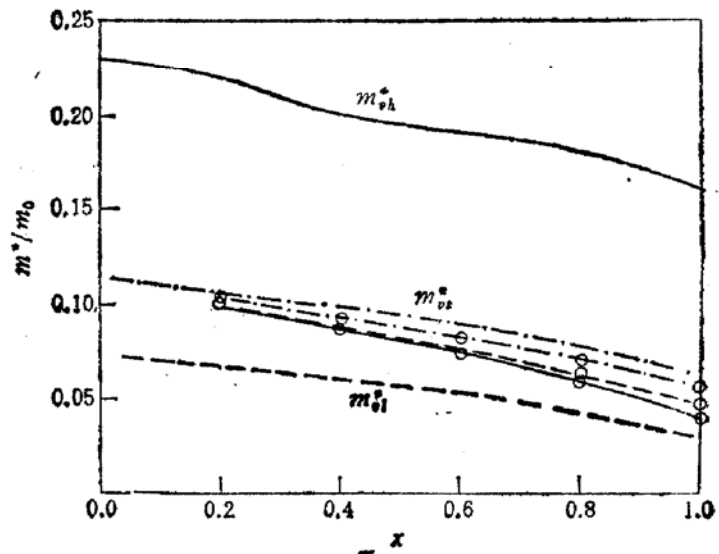


图 7 体合金及应变合金的空穴有效质量与合金组分  $x$  间的变化关系

## 4 结论

采用经验的紧束缚方法对应变合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}(001)$  及体合金  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  的价带结构进行了计算,给出了沿  $L-\Gamma-X$  方向的三支价带的能量色散关系,  $\Gamma$  点价带顶能级以及自旋-轨道相互作用能级分裂值  $\Delta_{so}$  和轻、重空穴能级在应变下的分裂值  $\Delta_{hh}$  与合金组分  $x$  间的变化关系,三支价带在  $\Gamma$  点附近的等能面和价带顶空穴有效质量随合金组分  $x$  的变化关系。通过这些计算结果的分析,可得下面的结论:

(1) 应变使价带的色散关系发生变化。它不仅各个能带的相对位置(能级值)发生变化, (包括各个简并能级的分裂), 而且也使各个能带的曲率(形状)发生变化 (因而也使各支价带相应的空穴有效质量发生变化)。这种变化随着合金组分  $x$  的增加而增加。

(2) 应变使合金的对称性下降, 因而使  $\Gamma$  点处原来简并的轻、重空穴能级发生分裂。其分裂值  $\Delta_{hh}$  随合金组分  $x$  的增加而增加, 当  $x = 1$  时,  $\Delta_{hh} \approx 0.28\text{eV}$ 。

(3) 应变也使自旋-轨道相互作用能级分裂值  $\Delta_{so}$  变大。其增大值也随  $x$  的增加而增

加。当  $x = 1$  时,  $\Delta_{so}$  由原来的 0.29eV 增加至 0.52eV。

(4) 应变对价带等能面有非常大的影响,即使在  $x$  比较小的情况下(即在应变比较小的情况下),价带等能面也有十分明显的变化。应变使原来立方对称的扭曲等能面变成对称轴沿[001]方向的旋转椭球面。 $x$  越大,旋转椭球面越扁或越细长。

(5) 应变使重空穴有效质量发生较大的下降,使自旋分裂空穴有效质量稍有下降,而使轻空穴有效质量稍有上升。应变使三支空穴有效质量变得相差不多,但以重空穴有效质量为最小。

**致谢** 作者感谢希德、张开明、陆栋和王迅等教授的鼓励和支持。

### 参 考 文 献

- [1] J. C. Bean, Proc. IEEE, 1992, 80: 571.
- [2] G. Schuberth, G. Abstreiter, E. Gornik, F. Schaffler and J. F. Luy, Phys. Rev., 1991, B43: 2280.
- [3] K. L. Wang, R. P. G. Karunasiri and J. S. Park, Surf. Sci., 1992, 267: 74.
- [4] J. Hornstra and W. J. Bartels, J. Crys. Growth, 1978, 44: 513.
- [5] J. Arriaga, M. C. Munoz, V. R. Velasoo and F. Garcia-Moliner, Phys. Rev., 1991, B43: 9626.
- [6] W. A. Harrison, Electronic Structure and the properties of solids, (Freeman, San Francisco, 1980).
- [7] K. E. Newman and J. D. Dow, Phys. Rev. 1984, B30: 1929.
- [8] P. S. Kireev Semiconductor Physics, (Mir Publishers, Moscow, 1978), p. 168.

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

Xu Zhizhong

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** The valence band structures of coherently strained alloys  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  on Si (001) substrates are calculated with the empirical tight-binding method and compared with the bulk alloys having same composition as the strained alloys. An empirical scaling rule is used for taking account of the effects of strains on the energy band structures, in which the scaling indexes are determined by fitting the deformation potential constants with their experimental values. The valence band levels at  $\Gamma$  point, the spin-orbital splitting  $\Delta_{so}$  and the heavy-light hole level splitting  $\Delta_{hl}$  as a function of alloy composition  $x$ , the energy dispersions along the  $L-\Gamma-X$  direction, the constant energy surfaces and the hole effective masses are shown for three valence bands both of the strained alloys and the bulk alloys. The effects of strains on the valence band structures are discussed.

**PACC:** 7125, 7340L