

文章编号 1000-5013(2002) 01-019-04

# 应变 $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$ 合金的带隙

吴丽清<sup>1</sup> 郭亨群<sup>1</sup> 黄美纯<sup>④</sup> 朱梓忠<sup>④</sup>

(<sup>1</sup> 华侨大学信息科学与工程学院, 泉州 362011; <sup>④</sup> 厦门大学物理系, 厦门 361005)

**摘要** 采用基于局域密度泛函理论和虚晶近似下的从头赝势法, 研究 Si(001) 和 Ge(001) 衬底上的应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金, 其带隙随碳含量和晶格失配度的变化情况. 结果发现, 带隙对应变条件非常敏感. 硅衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的带隙随碳组分的增加而增加, 而锗衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的带隙随碳组分的增加而减小.

**关键词**  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$ , 从头赝势法, 应变, 带隙

**中图分类号** TN 304.2+4 : O 471

**文献标识码** A

对于基础研究和 IV 族半导体器件来说,  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金(下标  $y$  表示 C 原子数占总原子数的比率)是一种新颖的材料系统<sup>[1~10]</sup>. 由于 C 的原子尺寸比 Si 和 Ge 的小, 在 Si(001) 衬底上的 1 个 C 可补偿 9 个 Ge 引起的应变, 预计 C 原子的引入会引起能带结构的巨大变化. C 在 Si 和 Ge 里的固有溶解率极低, 所以长久以来含有 C 的 IV 族合金一直被忽视. 随着非平衡态生长技术(例如分子束外延)的发展, 现在已经能在实验室里合成亚稳态的  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  ( $y=0.03$ ) 合金<sup>[2,3]</sup>. 由于生长技术难度大, 有关 Si(001) 衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的带隙实验数据寥寥无几, 尤其是 Ge(001) 衬底上的数据. 文 [4] 根据  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y/\text{Ge}(001)$  异质结的价带带节和 Si(001) 衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的带隙实验数据, 进而推算  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y/\text{Ge}(001)$  异质结的导带带节. 本文经计算发现, Si(001) 和 Ge(001) 衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的带隙随碳组分的变化趋势是不一样的. 如果采用从头赝势超原胞法, 所取的超原胞必须非常大. 为了尽量减少误差, 不同组分下超原胞的原子总数应该相等. 对于特定的组分, 还应该考虑各种各样的排列方式, 并且使各个原子最后达到受力平衡. 这样的计算量极大. 本文采用虚晶近似下的从头赝势法, 一是为了减少计算量, 二是已经证实虚晶近似适用于应变下三元的 SiGeC 合金<sup>[11]</sup>. 因此有理由相信, 该近似对二元的 GeC 合金同样适用.

## 1 理论计算方法

本文计算使用基于局域密度泛函理论和虚晶近似下的从头赝势法<sup>[12]</sup>. 采用 Bachelet 等给

收稿日期 2001-10-15 作者简介 吴丽清(1972-), 女, 讲师

基金项目 国家自然科学基金资助项目; 国家高技术发展计划基金资助项目; 福建省青年科技人才创新科研基金资助项目; 华侨大学科研基金资助项目

出的原子赝势拟合系数. 根据 Nelson 等<sup>[3]</sup>的叙述构造合金赝势, 使用自洽赝总能法计算各原子的格常数. 无应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  ( $y = 0.05$ ) 合金的格常数使用线性内插法确定, 然后利用宏观弹性理论<sup>[4]</sup>来确定应变合金的格常数. 体 Ge、应变 Ge 和 C 的实验值 (eV), 分别为 0.74<sup>[5]</sup>, 0.54<sup>[6]</sup>和 5.5<sup>[6]</sup>. 因此, 它们的计算修正值 (eV), 分别为 0.46, 0.51 和 1.55.

## 2 结果与讨论

图 1 表示 Si(001) 衬底上, 应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金导带极小值的能量 ( $E$ ) 随碳组分 ( $y$ ) 的变化. 图中,  $\Gamma$ ,  $L$  和  $X$  为闪锌矿布里渊区的高对称点,  $\Delta$  为从  $\Gamma$  到  $X$  方向上的导带极小值,  $\Delta$  和  $\Delta$  分别表示平行和垂直于生长界面的  $\Delta$ . 可以看出, 所有导带底都位于  $\Delta$ , 带隙仍然是间接的. 带隙随碳组分  $y$  的增加而增加,  $y$  每增加 0.01, 带隙大约增加 43 meV. 这个结果与实验数据符合得很好<sup>[6,5]</sup>.

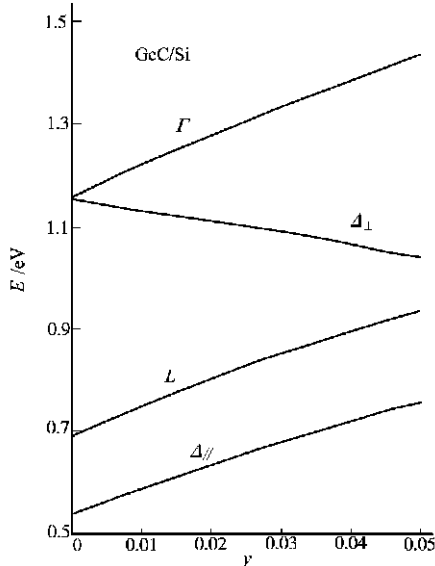


图 1 Si(001) 衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的导带极值图

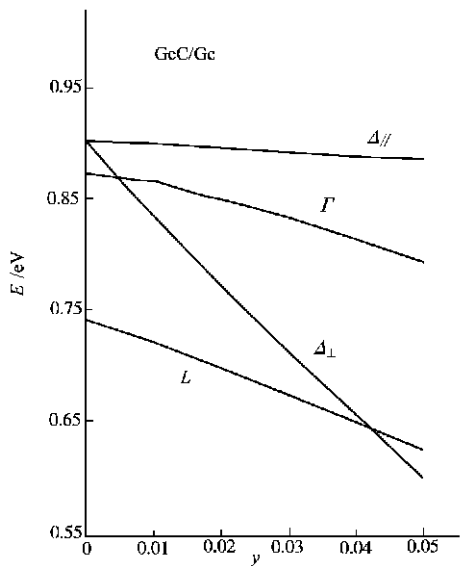


图 2 Ge(001) 衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的导带极值图

在 Ge(001) 衬底上, 应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的导带极小值的计算结果, 如图 2 所示. 结果表明, 合金的带隙全部小于 Ge 的带隙. 合金的带隙随碳组分的增加而非线性减小. 当  $y = 0.042$  时,  $L$  和  $\Delta$  相交, 随着碳组分  $y$  的增大, 导带底从  $L$  变为  $\Delta$ .  $y$  每增加 0.01, 带隙大约降低 28 meV.

图 3 表示晶格失配度  $L_m$  与  $y$  的变化关系,  $L_m = (a_{\text{衬底}} - a_{\text{合金}}) / a_{\text{衬底}}$ . 图中两条线分别对应于 Ge(001) 和 Si(001) 衬底上的应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金.  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  ( $y = 0.05$ ) 合金的格常数大于体 Si 的格常数. 因此对于 Si 衬底, 晶格失配度为负, 而且晶格失配度的绝对值随碳组分的增大而减小. Si(001) 衬底上的  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  ( $y = 0.05$ ) 合金发生压缩应变. 显然,  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的格常数小于体 Ge 的格常数. 对于 Ge 衬底, 晶格失配度是正的且随着碳组分的增大而增大. Ge 衬底上的  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金发生伸张应变.

带隙( $E_g$ )随晶格失配度的变化关系,如图 4 所示. 图中的两条线分别对应于  $\text{Si}(001)$  和  $\text{Ge}$

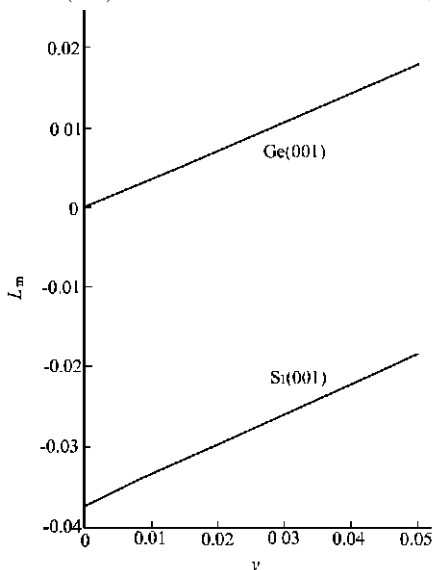


图 3 晶格失配度随组分的变化

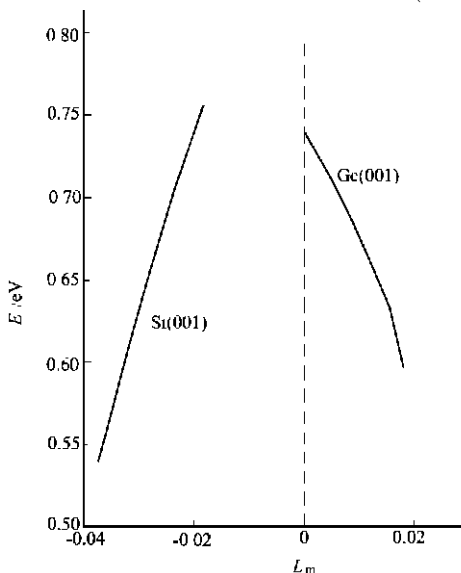


图 4 带隙随晶格失配度的变化

(001) 衬底上的应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金带隙. 可以看出, 带隙随着晶格失配度绝对值的增大而迅速减小. 结果表明, 由于合金层存在四角扭曲, 带隙受到显著的收缩.

### 3 结束语

采用从头赝势法, 研究了  $\text{Si}(001)$  和  $\text{Ge}(001)$  衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金, 以及其带隙随组分和晶格失配度的变化. 研究表明, 所有组分下的带隙都是间接的.  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金层里的应变程度越大, 带隙收缩越显著. 当  $y$  从 0 变到 0.05,  $\text{Si}(001)$  和  $\text{Ge}(001)$  衬底上应变  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  合金的带隙分别增大和减小. 所有这些结果对  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  材料生长和器件设计将有所帮助.

### 参 考 文 献

- 1 D'Arcy-Gall J, Gall D, Desjardins P, et al. Role of fast sputtered particles during sputter deposition: Growth of epitaxial  $\text{Ge}_{0.99}\text{C}_{0.01}/\text{Ge}(001)$  [J]. Phys. Rev. B, 2000, 62(16): 11 203 ~ 11 208
- 2 Osten H J, Klatt J. Insitu monitoring of strain relaxation during antimony-mediated growth of Ge and  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  layers on  $\text{Si}(001)$  using reflection high energy electron diffraction[J]. Appl. Phys. Lett., 1994, 65(5): 630 ~ 632
- 3 Kolodzey J, O'Neil P A, Zhang S, et al. Growth of germanium-carbon alloys on silicon substrates by molecular beam epitaxy[J]. Appl. Phys. Lett., 1995, 67(13): 1 865 ~ 1 867
- 4 Chen F, Waite M M, Shah S I, et al. Measurements of the energy band offsets of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}$  and  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y/\text{Ge}$  heterojunctions[J]. Appl. Surf. Sci., 1996, 104-105: 615 ~ 620
- 5 Orner B A, Khan A, Hits D, et al. Optical properties of  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  alloys[J]. J. Electron. Mater., 1996, 25(2): 297 ~ 299
- 6 Chen F, Troger R I, Roe K, et al. Electrical properties of  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  and  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  alloys [J]. J. Elec-

- tron. Mater., 1997, 26(12): 1 371 ~ 1 375
- 7 Todd M, McMurrin J, Kouvetakis J et al. Chemical synthesis of metastable germanium-carbon alloys grown heteroepitaxially on (100) Si[J]. Chem. Mater., 1996, 8: 2 491 ~ 2 498
  - 8 Sefyani F L, Schamps J, Robbe J M. Theoretical study of the low-lying states of GeC[J]. Molecul. Phys., 1994, 83(1): 1 ~ 8
  - 9 Krishnamurthy M, Drucker J S, Challa A. Epitaxial growth and characterization of  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  alloys on Si (100)[J]. J. Appl. Phys., 1995, 78(12): 7 070 ~ 7 073
  - 10 Orner B A, Kolodzey J.  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  alloy band structures by linear combination of atomic orbitals[J]. J. Appl. Phys., 1997, 81(10): 6 7736 ~ 780
  - 11 Wu L Q, Huang M C, Zhu Z Z, et al. Band gap and heterojunction discontinuities of pseudomorphic  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  alloy layers on Si(001)[J]. J. Appl. Phys., 1998, 84(4): 2 165 ~ 2 169
  - 12 Bachelet G B, Hamann D R, Schluter M. Pseudopotentials that work: From H to Pu[J]. Phys. Rev. B, 1982, 26(8): 4 199 ~ 4 228
  - 13 Nelson J S, Wright A F, Fong C Y. First-principles virtual-crystal calculations of  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  disordered alloys and heterostructures: Band offsets and absolute alloy energies[J]. Phys. Rev. B, 1991, 43(6): 4 908 ~ 4 914
  - 14 Van de Walle C G, Martin R M. Theoretical calculations of heterojunction discontinuities in the Si/Ge system[J]. Phys. Rev. B, 1986, 34(8): 5 621 ~ 5 634
  - 15 Madelung O. Numerical data and functional relationships in science and technology: Group [M]. Berlin: Springer, 1982. 87 ~ 88
  - 16 Iyer S S, Patton G L, Stork J M C, et al. Heterojunction bipolar transistors using Si-Ge alloys[J]. IEEE Trans. Electr. Dev. ED, 1989, 36(10): 2 043 ~ 2 060

## Band Gap of Strained $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$ Alloy

Wu Liqing<sup>1</sup>

Guo Hengqun<sup>1</sup>

Huang Meichun<sup>④</sup>

Zhu Zizhong<sup>④</sup>

(<sup>1</sup> College of Info. Sci. & Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou;

④ Dept. of Phys., Xiamen Univ., 361005, Xiamen)

**Abstract** A theoretical study is made on the change of the band gaps of strain  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  alloy grown on Si (001) and Ge(001) substrates with carbon content and lattice mismatch. The study is made by adopting ab initio pseudopotential method which is based on local density functional theory and is under virtual-crystal approximation. As discovered by the results, the band gap is very sensitive to strain condition. The band gap of strain  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  alloy on Si substrate increases with the increase of carbon constituent, whereas the band gap of strain  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$  alloy Ge substrate decreases with the increase of carbon constituent.

**Keywords**  $\text{Ge}_{1-y}\text{C}_y$ , ab initio pseudopotential method, strain, band gap