

# ZnSe/GaAs 超晶格的电子态和芯态激子

傅 柔 励 沈 丁 立

(中国科学院上海技术物理研究所) (复旦大学物理系, 上海)

1988年2月12日收到

本文用半经验紧束缚法计算了 ZnSe/GaAs(001)超晶格的能带结构, 研究了其能隙与有效质量随层厚的变化。计算了  $(\text{ZnSe})_m/(\text{GaAs})_n$  超晶格中与杂质有关的芯态激子, 其结果能说明相应异质结中束缚在 Ga 上的激子峰。本文还提出了该材料中导带底存在界面态。

**主题词:** ZnSe/GaAs, 超晶格, 基本能隙, 能带结构, 界面态, 有效质量, 芯态激子

## 一、引言

ZnSe/GaAs 是一种在光电子学中有潜在用途的异质结和超晶格材料。现在已用 ZnSe/GaAs 异质结做出了光开关、太阳能电池和发光二极管等光电子器件<sup>[1-2]</sup>, 该材料在集成光学中的应用也得到了一定重视<sup>[3]</sup>。同时, 近年来还出现了 ZnSe/GaAs 超晶格器件<sup>[4]</sup>。但有关这种材料的电子能态目前仍知之甚少。

本文用半经验紧束缚方法计算了 ZnSe/GaAs 超晶格的电子能带结构, 研究了其能隙与布里渊区中心点上的能带电子和空穴有效质量随层厚的变化, 探讨了界面态问题及该材料中与杂质有关的芯态激子。

## 二、方法

ZnSe 和 GaAs 之间的晶格失配仅为约 0.2%。实验上已报道了这二者可形成突变界面<sup>[5]</sup>。本文考虑  $m$  层 ZnSe 和  $n$  层 GaAs 在 [001] 方向上周期性交替形成的超晶格, 每个化合物半导体层中有二个子层: 一层阴离子, 一层阳离子。一个超晶格原胞内有  $2 \times (m + n)$  个原子。对  $m = n = 2$  的结构, 超原胞中有 8 个原子, 如图 1 所示。为以下表述简洁起见, 我们把  $x, y$  坐标轴绕 Z 轴顺时针转 45°, 对应的布里渊区示于图 2。

每个原子取 5 个轨道: 一个  $s$  轨道、三个  $p$  轨道及一个附加的  $s^*$  激发轨道<sup>[6]</sup>。超晶格的电子波函数就可用每个  $k$  点的  $10 \times (m + n)$  个正交布洛赫和来展开, 超晶格的哈密顿矩阵元  $H_{\alpha\beta}^{mn}$  (其中  $m, n$  为层指标,  $\alpha, \beta$  为轨道指标) 与对应的准原子轨道矩阵元  $H_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_m + \mathbf{R}, \mathbf{R}_n + \mathbf{R}')$  之间的关系为:

$$H_{\alpha\beta}^{mn} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_n + \mathbf{R} - \mathbf{R}')} H_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_m + \mathbf{R}, \mathbf{R}_n + \mathbf{R}') \quad (1)$$

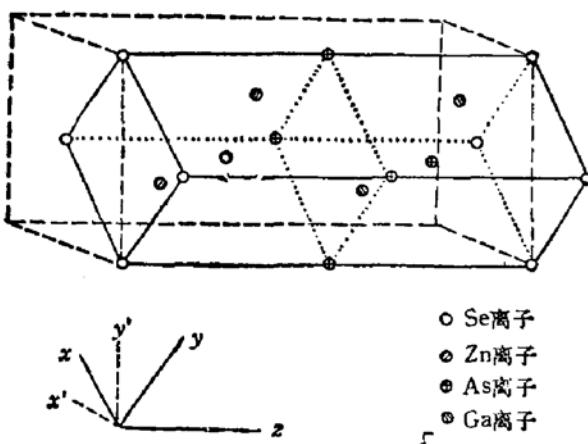


图 1  
超晶格  $(\text{ZnSe})_z/(\text{GaAs})_z$  (001) 原胞

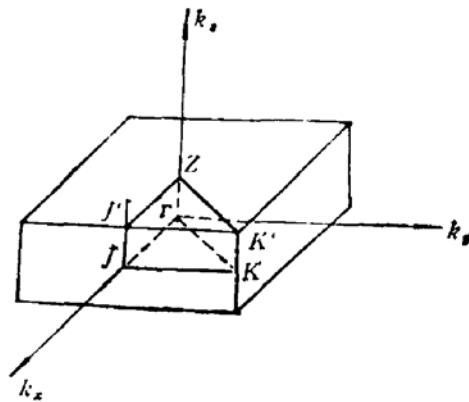


图 2  
布里渊区

(1) 式中所涉及的  $\text{ZnSe}-\text{ZnSe}$  和  $\text{GaAs}-\text{GaAs}$  之间紧束缚参数取自[7]文中相应材料的体参数。按照虚晶近似方法计入界面上的相互作用，并根据文献[8]的实验数据，考虑了价带边的不连续性， $\Delta E = 0.96\text{eV}$  (第一类超晶格)。

共价半导体材料中，有与杂质有关的芯态激子<sup>[9]</sup>，它之所以不同于价激子，是在于其空穴局域在杂质原子上，几乎不能在不同原子位之间转移。根据芯态激子的理论<sup>[9]</sup>，其能量本征方程为：

$$\frac{1}{V_l} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{D_l(E') dE'}{E - E'} \quad (2)$$

其中  $l$  是超晶格点群的不可约表示。当  $m = n$  时， $(\text{ZnSe})_z/(\text{GaAs})_z$  超晶格属  $C_{1h}$  点群，它的四个不可约表示分别对应于类  $s$  的  $A_1$  态、类  $P_z$  的  $A_1$  态、类  $P_x + P_y$  的  $B_1$  态和类  $P_x - P_y$  的  $B_2$  态<sup>[10]</sup>。假定杂质原予以替位方式取代基质原予，则  $D_l$  是在杂质原予所在位置上，由超晶格电子态中  $l$  对称部分贡献的分态密度。在与杂质有关的芯态激子中，电子所经历的空穴势为  $V$ ，假定杂质仅局域在杂质原予所在原胞处，则在正交紧束缚基矢中  $V$  是对角的。

### 三、计算结果和讨论

#### 1. 基本能隙随层厚的变化

$\text{ZnSe}$  和  $\text{GaAs}$  均为直接能隙材料，它们组成超晶格时，其基本能隙随层厚的变化见图3。当  $\text{GaAs}$  层厚固定时，随势垒厚度(即  $\text{ZnSe}$  厚度)的增加，不同阱中波函数交叠减少，能隙变大。随着  $\text{ZnSe}$  浓度的不断增加，最后将趋于  $\text{ZnSe}$  能隙。当  $m = n$  时，随层厚增加，尽管阱材料  $\text{GaAs}$  的浓度不变，但一个原胞内  $\text{GaAs}$  的绝对含量却在增加，从而使超晶格的能隙逐渐减少，最后将趋近于  $\text{GaAs}$  的体能隙值。可见采用不同的调制周期可得到不同的能隙。本文的计算结果可为材料和器件的设计提供参考，这也正是所谓能带工程的一个表现。

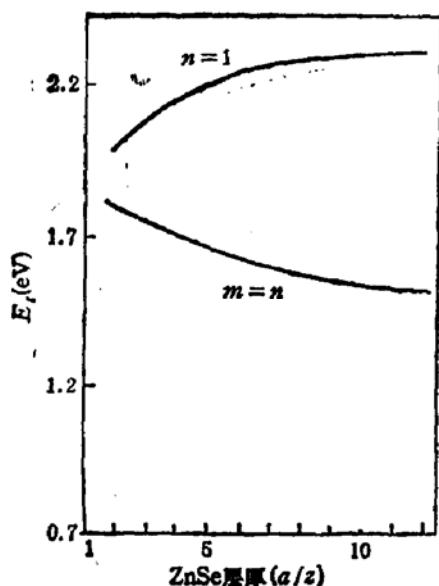


图3  $(\text{ZnSe})_n/(\text{GaAs})_n$  超晶格的基本能隙随层厚的变化

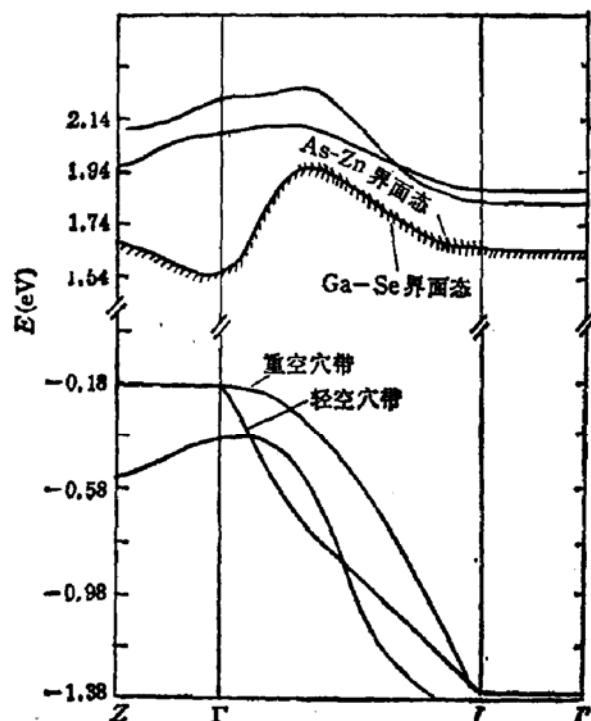


图4  $(\text{ZnSe})_n/(\text{GaAs})_n$  当  $n = 5$  时在沿三条主要对称轴方向上, 基本能隙附近的部分能带及界面态

## 2. $(\text{ZnSe})_n/(\text{GaAs})_n$ 的能带结构和界面态

图4给出了在沿三条主要对称轴方向上,  $(\text{ZnSe})_n/(\text{GaAs})_n$  超晶格导带底附近和价带顶附近的部分能带。习惯上按色散大小来区别轻、重空穴带、色散小的为重空穴带, 色散大的为轻空穴带。一般半导体中, 不计自旋轨道耦合时, 由此定义的轻、重空穴带在  $\Gamma$  点简并, 并且最高价带是重空穴带, 其次为轻空穴带, 我们的计算结果也具有这个特点(见图4)。

计算表明(001)面内的色散远大于[001]方向上的色散: 对价带顶色散, 前者在 1eV 数量级, 后者则不大于 0.005eV; 对导带底色散, 前者为 0.44eV, 后者也不大于 0.14eV。 $J-J'$  方向和  $K-K'$  方向的色散均很小:  $JJ'$  轴上导带边的色散在 0.001eV 数量级上, 价带边的色散小于  $10^{-5}$ eV;  $KK'$  轴上导带和价带的色散均小于  $10^{-5}$ eV。这一切反映了(5, 5)超晶格体系的准二维特性。

因界面两侧材料的晶格常数或化学性质存在差异而引起的局域在界面上的新的电子状态称为界面态。尽管 ZnSe 和 GaAs 晶格匹配, 由于 II-VI 族和 III-V 族材料的离子性差异, 仍可能引起界面上电子的局域。计算表明对(5, 5)  $\text{ZnSe}/\text{GaAs}$  超晶格在导带底部存在两种界面态, 分别对应超晶格中的两种界面: 一种局域在相邻的 Ga-Se 界面, 存在于图4各对称轴上的导带边缘(以左斜线“//”表示); 另一种局域于相邻的 As-Zn 界面, 仅存在于  $\Gamma-J$  的一段范围内(以右斜线“//”表示), 在这段范围之外逐渐过渡为非界面态。由图4可见在一段  $k$  范围, 界面态同时局域于两个界面上。 $\text{ZnSe}/\text{GaAs}$  的界面态尚有待实验证实。

### 3. 有效质量随层厚的变化

有效质量一般定义为:

$$m_i^* = \left( \hbar^2 \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k_i \partial k_i} \right)^{-1} \quad (3)$$

由于  $(\text{ZnSe})_n / (\text{GaAs})_n$  (001) 超晶格所具有的  $C_{2v}$  特性,  $x'$  和  $y'$  轴上能带等价,  $m_x^* = m_y^*$ , 经计算  $n = 1 \sim 8$  时基本能隙处 ( $\Gamma$  点) 电子和空穴的有效质量, 发现平行于超晶格生长方向 ([001] 方向) 的有效质量大于 (001) 面内的有效质量, 并且 (001) 面上的电子和轻、重空穴有效质量几乎都不随层厚变化。这是因为平行超晶格生长方向有附加势垒, 而垂直超晶格生长方向不存在这种作用。计算还表明 [001] 方向上电子和轻、重空穴有效质量随层厚增加而增加, 这是因为随层厚增加, 载流子势垒穿透能力减弱, 在不同的 GaAs 阵中局域性加强。

由图 4 可见沿  $Z$  轴和  $X Y$  平面内导带和价带总体上色散相差很大。不过  $\Gamma$  点沿  $Z$  方向的有效质量只取决于该点附近沿  $Z$  方向的能带曲率, 与远处色散无关。本文计算时在  $\Gamma$  点附近对 1%  $\Gamma Z$  轴长的能带取样, 由此算出布里渊区中心处 ( $\Gamma$  点) 沿超晶格生长方向上, 导带底电子和价带轻、重空穴有效质量随层厚的变化示于图 5。

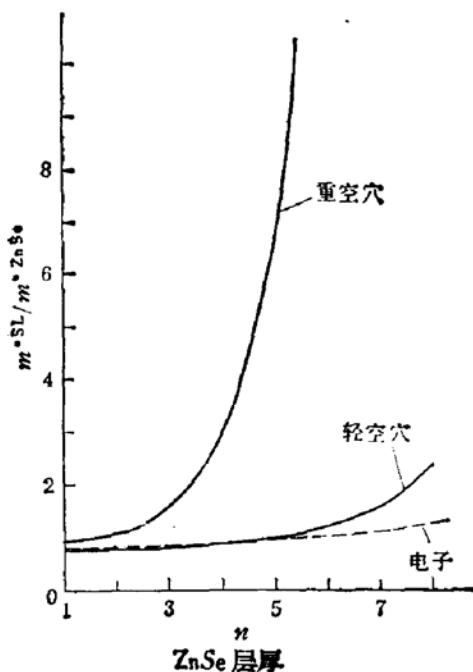


图 5  $(\text{ZnSe})_n / (\text{GaAs})_n$  在  $\Gamma$  点处沿超晶格生长方向上, 导带底电子、价带顶轻、重空穴相对有效质量  $m_{\text{SL}}^*/m_{\text{ZnSe}}^*$ 、 $m_h^{\text{SL}}/m_h^{\text{ZnSe}}$  和  $m_k^{\text{SL}}/m_k^{\text{ZnSe}}$  随 ZnSe 层厚  $n$  的变化

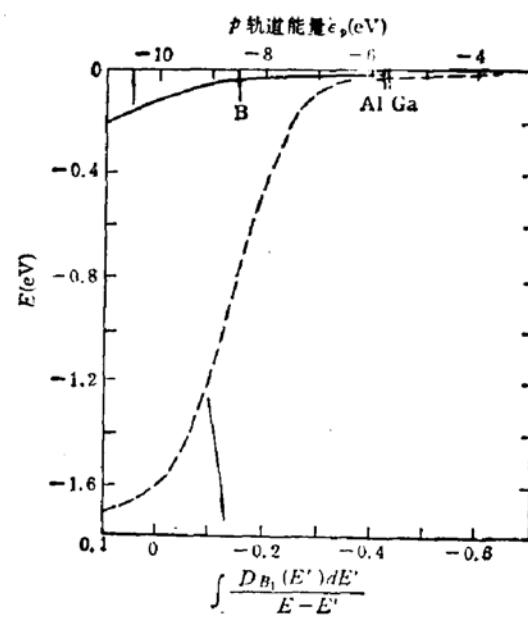


图 6 替位杂质原子的  $p$  轨道能量和芯态激子能量的关系(实线);  
对  $B_1$  对称态,  $\int \frac{D_{B_1}(E') dE'}{E - E'}$  ~  $E$  关系的数值解  
(虚线)

### 4. $(\text{ZnSe})_5 / (\text{GaAs})_5$ 超晶格中的芯态激子

经验表明  $(5, 5)$  超晶格仍可以用来模拟界面问题, 前面有关能带结构的计算也说明了在  $\text{ZnSe}/\text{GaAs}$  超晶格中,  $(5, 5)$  已具有准二维特性。为了和现有的相应异质结材料中有关实验现象进行比较, 我们对  $(\text{ZnSe})_5 / (\text{GaAs})_5$  超晶格, 计算了与杂质有关的芯态

空穴在处于界面附近 ZnSe 层中 Zn 位时，芯态激子的能量。图 6 虚线（横坐标用下面的）表示在这种情况下，对  $B_1$  对称态，(2) 式的数值解；图 6 实线（横坐标用上面的）表示这时替位杂质原子的  $p$  轨道能量和芯态激子能量的关系。

芯态空穴处于 ZnSe 层中 Zn 位时，空穴势  $V$  为：

$$V = \text{diag}(00000V, V, V, V, 0) \quad (4)$$

由文献[9]，

$$\begin{aligned} V_s &= 0.8[-\epsilon_s + \epsilon_s(\text{Zn})] \\ V_p &= 0.6[-\epsilon_p + \epsilon_p(\text{Zn})] \end{aligned} \quad (5)$$

其中  $\epsilon_s$  和  $\epsilon_p$  分别对应于替代 Zn 的杂质原子的  $s$  轨道和  $p$  轨道能量， $\epsilon_s(\text{Zn})$  和  $\epsilon_p(\text{Zn})$  则分别对应于被替代 Zn 原子的  $s$  和  $p$  轨道能量。原子轨道能取自文献 [11]。

图 6 的能量零点取在基本能隙的导带底处，激子束缚能相对于导带底为负值。计算表明：替代界面处 Zn 位能产生芯态激子的杂质有 B、Al 和 Ga（见图 6）。它们的束缚能前者为 40meV，后二者都小于 10meV。荧光光谱实验表明在 ZnSe/GaAs 异质结材料中确实存在与 Ga 扩散有关的束缚在 Ga 上的激子吸收峰<sup>[12]</sup>，我们的计算结果能定性说明这种现象。与 B 和 Al 有关的激子吸收峰尚未见实验报道。

作者感谢汤定元教授和张开明教授对本文工作的有益建议。

### 参 考 文 献

- [1] Tadao Toda, Japan Patent 87 33, 481.
- [2] P. Besomi, K. Christianson and B. W. Wessels, *Thin Solid Films*, 55, 113(1981); G. E. Frank-Kamenetskaya, N. Anarov, K. K. Murav'eva and I. P. Kalinkin, Deposited Doc., 114(1983).
- [3] P. L. Jones, D. Moore and D. R. Cotton, *J. Cryst. Growth*, 58, 183(1982).
- [4] Tadao Toda, Japan Patent 86, 280, 608.
- [5] P. Besomi and B. W. Wessels, *J. Cryst. Growth*, 55, 477(1981).
- [6] W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, B24, 5835(1981).
- [7] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys. Chem. Solids*, 44, 365(1983).
- [8] S. P. Kowalczyk, E. A. Kraut, J. R. Waldrop and R. W. Grant, *J. Vac. Sci. Technol.*, 21, 482(1982).
- [9] F. C. Brown, *Solid States Phys.*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 29, 1(1974); H. P. Hjalmarson, H. Buttner and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, B24, 6010(1981).
- [10] D. M. Bishop, *Group Theory and Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1973).
- [11] C. E. Fisher, *Atomic Data* 4, 301(1972); E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Tables*, 14, 177(1974).
- [12] T. Niina, K. Yoneda, T. Toda, T. Minato and Y. Hishida, *Collect. Pap. Int. Symp. Mol. Beam Epitaxy Relat. Clear Surf. Tech.*, 211(1982); R. M. Park, H. A. Mar and N. M. Salansky, *J. Vac. Sci. Technol.*, B3, 676(1985).

## Electronic States and the Core Exciton of Superlattice ZnSe/GaAs

Fu Rouli

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

Shen Dingli

(Physics Department, Fudan University, Shanghai)

### Abstract

The energy band-structures of superlattice ZnSe/GaAs (001) are calculated using semiempirical tight-binding method. The fundamental gap and effective mass are studied with the variation of layer thickness. The core excitons related to impurity B, Al and Ga are obtained in  $(\text{ZnSe})_n/(\text{GaAs})_n$ , some results of which are accountable for Ga-bound exciton peak observed in corresponding heterojunction experiment. It is proposed that interface states would exist in this material.

**KEY WORDS:** ZnSe/GaAs, Superlattice, Fundamental gap, Energy band structures, Interface states, Effective mass, Core exciton