

# 应变层超晶格 $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$ 的电子结构

黄和鸾 张国英

辽宁大学电子科学与工程系, 沈阳 110036

(1991年12月20日收到; 1992年4月16日收到修改稿)

本文用 LCAO-Recursion 方法研究了应变层超晶格  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  ( $n=1$ ) 的电子结构。计算了两种应变组态(赝晶生长, Free-Standing 生长)下超晶格总的态密度, 各原子的局域和分波态密度。我们发现: 带隙  $E_g$ 、费米能级  $E_f$  和原子价随应变的变化而变化;  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  超晶格中离子键和共价键共存; 电子在界面附近发生了转移。

PACC: 7280E, 6865, 7120

## 一、引言

现代外延技术, 如分子束外延, 金属有机物化学气相沉积的发展, 使得生长高质量的量子阱和半导体超晶格结构成为可能。早期, 人们主要研究晶格匹配超晶格, 现在人们已经开展了应变层超晶格<sup>[1]</sup>的研究, 能够生长晶格失配超晶格, 为超晶格材料的选择提供了更大的自由度。

I-VI 族化合物半导体具有较宽的直接带隙, 较明显的非线性光学及光电子效应。因此由 ZnSe 和 ZnS 构成的超晶格是用于制作可见光区域的光电子器件的关键材料。如: 光发射二极管, 可调光二极管和短波半导体激光器等等。ZnSe/ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 应变层超晶格, 也是制造光电子器件<sup>[2]</sup>非常有用的材料。近年来, 人们在这方面做了很多工作。Yokogawa 等人<sup>[3]</sup>用低压金属有机物化学气相沉积(LP-MCCVD)方法生长出了 ZnSe/ZnS 应变层超晶格, 同时发现较薄的量子阱内有蓝移现象。Mohammed 等人<sup>[4]</sup>发现 ZnSe/ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 应变层超晶格内存在量子受限效应。1988 年, Shahzad<sup>[5]</sup>又研究了 ZnSe/ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 的光学特性和带偏移。不过到目前为止, 我们还没有发现有关 ZnSe/ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 系统电子结构的理论计算。

我们用紧束缚框架下的 Recursion<sup>[6]</sup>方法研究了  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  应变层超晶格的电子结构。计算了  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  界面附近原子的局域和分波态密度, 对局域态密度求和得出了总态密度。固体的很多性质, 如结合能, 光致发光光谱, 磁性等都与局域态密度有关。此外, 我们还计算了 ZnSe/ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> 超晶格的带隙, 费米能级和原子价,

并讨论了应变及杂质对超晶格电子结构的影响.

## 二、计算模型

应变层超晶格有两种组态: 肖晶生长和 Free-Standing<sup>[5]</sup>生长. 肖晶生长时, 超晶格平行界面的晶格常数与过渡层的相同, 即  $a'' = 5.6686 \text{ \AA}$ . Free-Standing 组态的  $a''$  由以下公式给出:

$$a'' = a_A \left[ 1 - \frac{f G_B d_B}{G_A d_A + G_B d_B} \right], \quad (1)$$

式中  $A = \text{ZnSe}$ ,  $B = \text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $f$  是晶格失配度,  $G$  是切变模量.

$$f = (a_A - a_B)/a_B, \quad (2)$$

$$G = 2 \left[ C_{11}^i + C_{12}^i - \frac{(C_{12}^i)^2}{C_{11}^i} \right], \quad (3)$$

其中  $i$  代表  $A$  或  $B$ ,  $C_{ij}$  是弹性倔强系数,  $d_i$  是层厚,  $a_i$  是  $\text{ZnSe}$  或  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  合金的晶格常数. 表 1 给出了  $C_{ij}$ 、 $a_i$  的值. 我们取  $Z // [001]$  方向. 则

$$a_{i\perp} = a_i [1 - D^i (a'' / a_i - 1)], \quad (4)$$

$$D^i = 2C_{12}/C_{11} \quad (5)$$

$a_{i\perp}$  适用于肖晶和 Free-Standing 两种应变组态.

表 1  $\text{ZnSe}, \text{ZnS}$  的弹性系数, 晶格常数, 带隙

	$C_{11}(10^6 \text{ kg cm}^{-2})$	$C_{12}(10^6 \text{ kg cm}^{-2})$	晶格常数( $\text{\AA}$ )	$E_g(\text{eV})(5\text{K})$
$\text{ZnSe}$	0.826	0.498	5.6686	2.83
$\text{ZnS}$	1.067	0.666	5.4093	3.84

利用以上公式和参数求出  $n=1, x=0.14$  时肖晶和 Free-Standing 两种组态下的晶格常数. 如表 2 所示.

表 2  $(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_2 / (\text{ZnSe})_2$  肖晶、Free-Standing 下晶格常数

	$x$	$a''(\text{\AA})$	$a_{\perp}(\text{ZnSe})(\text{\AA})$	$a_{\perp}\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}(\text{\AA})$
肖晶	0.14	5.6686	5.6686	5.5883
Free-Standing	0.14	5.65002	5.6910	5.6108

由表 2 的晶格常数可以做出  $(\text{ZnSe})_n / (\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_n$ ,  $n=1$  时肖晶和 Free-Standing 两种组态下原胞和原子团.

我们采用王恩哥等<sup>[7]</sup>研究超晶格性质采用的方法, 系统哈密顿矩阵元为 Slater-Koster 积分, 普适参数由 Harrison<sup>[8]</sup>给出, 原子数据取自文献[9].

### 三、结果与讨论

#### (1) 体电子结构的变化

图1给出了ZnSe体材料的总态密度(TDOS),我们发现ZnSe能带包括两个价带和一个导带.较高价带有两个尖峰.导带来源于Zn的4s态,Se的4s和4p态.TDOS较低的价带来源于Se的4s态.较高的价带来源于Zn的4s态和Se的4p态.图(2)和图(3)是赝晶和Free-Standing两种情况下的总态密度.将其与图(1)相比,可以看出超晶格的总态密度形状与体ZnSe材料的基本一致,只是其来源包括了硫的贡献.我们知道,态密度和能带的形状取决于材料的结构,如果晶体的结构相同,其DOS的形状和能带趋势也应是相同的.反之,则不同.S的电子组态是 $3s^23p^4$ ,Se的是 $4s^24p^4$ .S,Se是同一主族的元素,但Se的金属性比S强,这就使得Zn—Se键比Zn—S键更不稳定.因此S的掺杂改变了材料的结构,使得 $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$ 超晶格结构不同于体ZnSe,这就是超晶格材料的TDOS不同于体ZnSe的TDOS的原因.例如:图(1)体ZnSe在-0.4Ryd和-0.96Ryd附近的峰值分别是1028.6和960.状态/Ryd·原子;而Free-Standing情况下-0.4Ryd、-0.96Ryd附近的峰值是1112.4、812(状态/Ryd·原子).如图(3)所示.另外S的掺杂使得超晶格层与层之间产生了应变也会改变其总态密度.

#### (2)不同的应变对超晶格电子结构的影响

表3给出了赝晶和Free-Standing两种应变组态下,ZnSe、 $\text{ZnSe}_{0.86}\text{S}_{0.14}$ 两层中Zn—Se、Zn—S键长与体材料ZnSe和ZnS中Zn—Se和Zn—S键长的偏离.

表3

系统	ZnSe(赝晶)	$\text{ZnS}_{0.14}\text{Se}_{0.86}$ (赝晶)	free-ZnSe	f-ZnSe $_{0.14}\text{Se}_{0.86}$
Zn—Se	0	-0.47%	-0.0862%	-0.579%
Zn—S		4.301%		4.21%

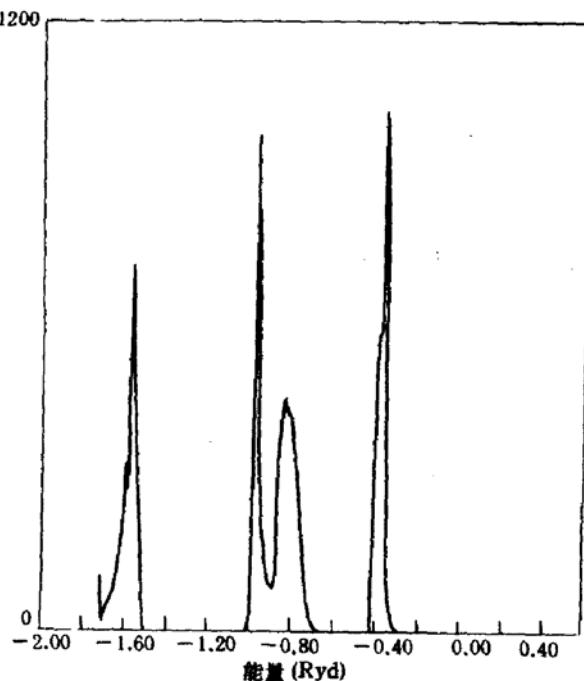


图1 体ZnSe材料的TDOS

从上表可以看出,在掺杂相同时,赝晶和Free-Standing两种应变组态下应变是不同的,Free-Standing情况下的应变比赝晶情况大.ZnSe、赝晶和Free-Standing应变层超晶格的价带劈裂分别是0.52Ryd、0.5Ryd、0.56Ryd.可见随应变的增大,价带劈裂变宽约0.8eV.

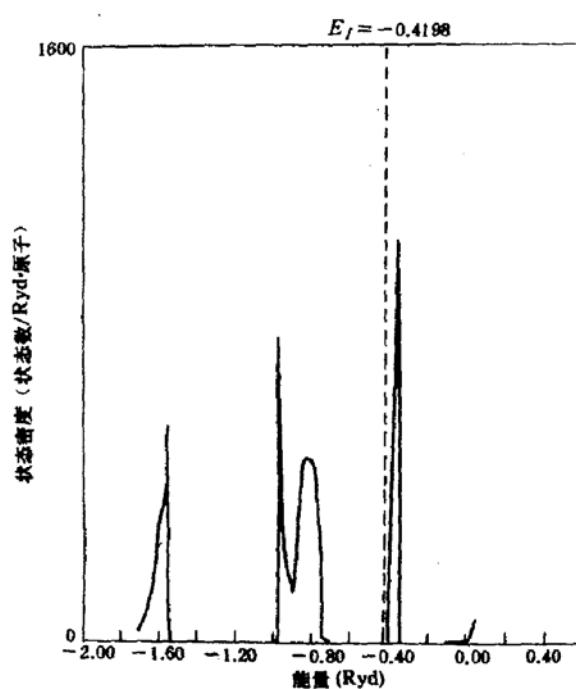
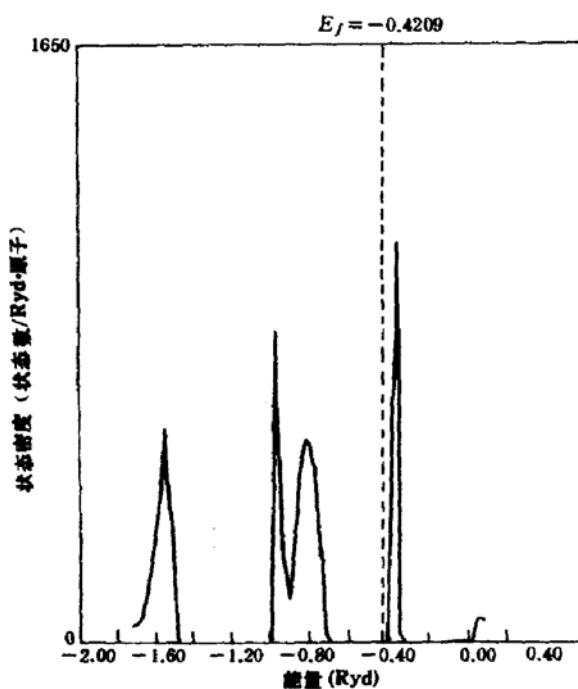


图 2  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  ( $n=1$ ) 薄晶  
超晶格的 TDOS

图 3  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  ( $n=1$ ) Free-Standing  
超晶格的 TDOS

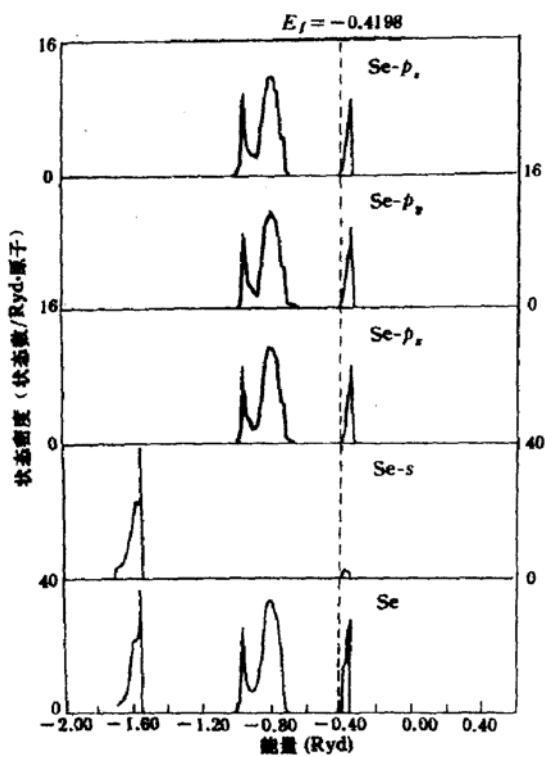


图 4 Free-Standing 情况下  $\text{ZnSe}$  层中  
Se 的 LDOS 和 PDOS

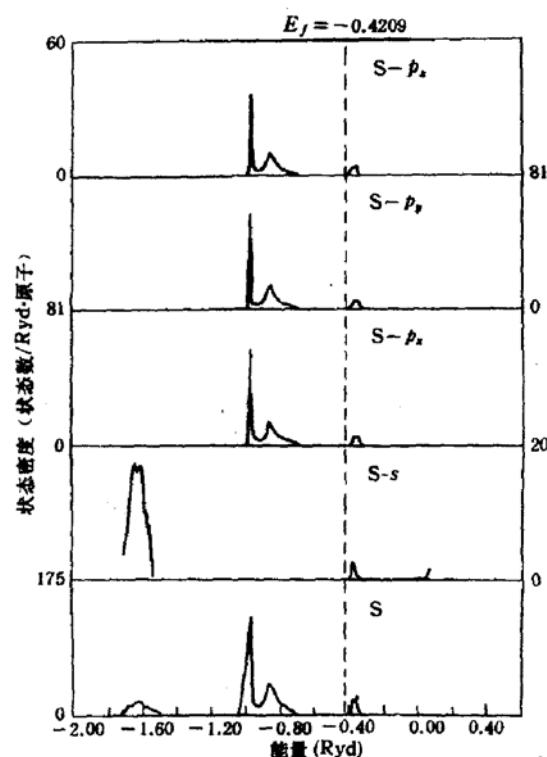


图 5 薄晶情况下 S 的 LDOS  
和 PDOS

通过对总态密度的积分,我们可以确定两种应变组态下的费米能级 $E_f$ . 质晶情况下, $E_f = -0.4209 \text{ Ryd}$ ; Free-Standing 情况下, $E_f = -0.4198 \text{ Ryd}$ . 可见随应变的增大,费米能级升高. 我们还计算了体材料,质晶和 Free-Standing 三种情况下的带隙,分别为  $2.81 \text{ eV}, 2.98 \text{ eV}, 3.81 \text{ eV}$ , 可见随应变增大,超晶格带隙变宽. 这说明如适当调节掺杂  $x$ ,可以得到带隙在  $2.81-3.81 \text{ eV}$  之间的超晶格材料.

图(4)是 Free-Standing 情况下  $\text{ZnSe}$  层中 Se 的局域态密度(LDOS)和分波态密度(PDOS). 图(5)是质晶情况下  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  层中 S 的 LDOS 和 PDOS. 质晶情况下  $\text{ZnSe}$  层中 Se 的 LDOS 和 PDOS 与图(4)的类似. 这是因为质晶情况下  $\text{ZnSe}$  层内没有应变,Free-Standing 时  $\text{ZnSe}$  层应变也不大,因此局域态密度变化也不大. 对于杂质 S, Free-Standing 情况下,在  $-0.96 \text{ Ryd}$  附近  $p_z$  分波的峰不如质晶情况尖锐.  $p_x, p_y$  分波在  $-0.96 \text{ Ryd}$  处的峰也比质晶时低.  $s$  分波在两种组态下没什么差别. 可见在质晶情况下 S 得的电子比 Free-Standing 情况下得的多. 图(6)是 Free-Standing 情况下的  $\text{Zn}(n), \text{Zn}(f)$  的局域态密度. ( $\text{Zn}(n)$  表示离硫较近的 Zn,  $\text{Zn}(f)$  表示离硫较远的 Zn), 在  $-0.96 \text{ Ryd}$  附近的峰,  $\text{Zn}(n)$  比  $\text{Zn}(f)$  高. 这说明  $\text{Zn}-\text{S}$  之间比  $\text{Zn}-\text{Se}$  的共价键更稳定. 这一点不难理解,因为 S 较 Se 具有更强的非金属性. 应变对 Zn 原子影响不大.

### (3)界面电荷转移

我们计算了质晶,Free-Standing 两种应变组态下界面区各原子的原子价,其值分别列于表 4 和表 5 内.

由以上两表可以看出,Zn 原子的原子价在两种应变组态下是一致的.  $\text{ZnSe}$  层中 Se 原子在 Free-Standing 情况下所得电子比质晶时少,S 在 Free-Standing 情况下所得电子也少. 这主要是因为应变的变化引起费米能级的变化,从而影响了价电子的填充.

从以上两表还可以看出,在两种组态下,S 的原子价绝对值比 Se 的大. 这说明 S 与 Zn 形成共价键时要比 Se 和 Zn 形成共价键时获得电子的几率高. 正是  $\text{Zn}-\text{S}$  和  $\text{Zn}-\text{Se}$  键之间电负性的差别,导致了界面附近的电荷转移. 从原子价的计算可知,  $(\text{ZnSe})_2/( \text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_2$  应变层超晶格中离子键和共价键共存. 在质晶情况下, $\text{Zn}(n)$  带  $1.2445$  个正电荷,这说明  $\text{Zn}-\text{Se}, \text{Zn}-\text{S}$  有离子键存在. 但也不是纯离子键,因为是纯离子键时,Zn 应带两个正电荷,所以它是共价键与离子键共存.

掺杂 S 对 Zn 的原子价也有明显的影响,从表 5 看出,在两种应变组态下, $\text{Zn}(n)$  的原子价都比  $\text{Zn}(f)$  的大,说明  $\text{Zn}(n)$  的离子性比  $\text{Zn}(f)$  强,可见 S 对 Zn 的离子性有明显的影响,这是因为 S 原子获得电子的能力比 Se 原子强的缘故. 在质晶情况下, $\text{Zn}(n)$  约有  $1.2707$  个电子转移到 Se 和 S 原子上,且转移到 S 上的电子比转移到 Se 上的多,这就使

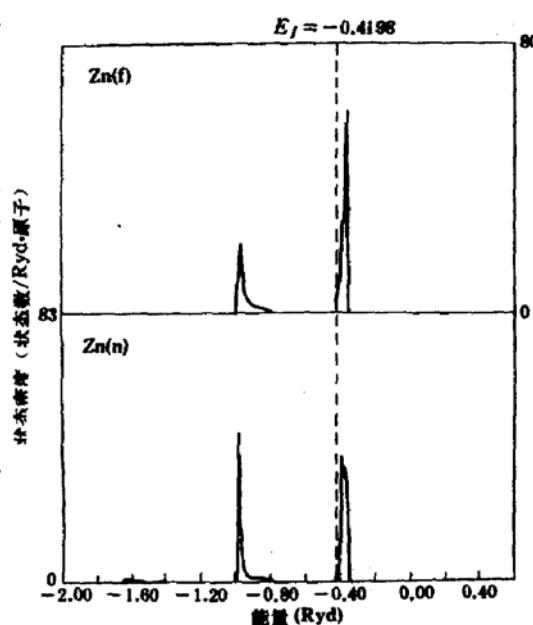


图 6 Free-Standing 情况下  $\text{Zn}(f), \text{Zn}(n)$  的 LDOS

得电子从 ZnSe 层向  $ZnS_xSe_{1-x}$  层转移。从结晶学角度上看，界面两侧电荷的转移和交换，能防止界面净电荷堆积，保证界面有较好的稳定性。

表 4 膜晶情况下原子价和轨道电子数

原子	价	<i>s</i>	<i>p<sub>x</sub></i>	<i>p<sub>y</sub></i>	<i>p<sub>z</sub></i>
Zn(n)(界面)	1.2707				
Zn(f)	1.2445				
Se	-0.7238	1.8755	1.6142	1.6142	1.6199
S	-0.8581	1.8769	1.6560	1.6641	1.6611

表 5 Free-Standing 情况下的原子价和轨道电子数

原子	价	<i>s</i>	<i>p<sub>x</sub></i>	<i>p<sub>y</sub></i>	<i>p<sub>z</sub></i>
Zn(n)(界面)	1.2707				
Zn(f)	1.2445				
Se	-0.6946	1.8726	1.6081	1.6081	1.6058
S	-0.8495	1.8768	1.6565	1.6572	1.6590

#### 四、结 论

本文用 LCAO-Recursion 方法研究了应变层超晶格  $(ZnSe)_2/(ZnS_xSe_{1-x})_2$  ( $x=0.14$ ) 的电子结构，计算了膜晶和 Free-Standing 两种应变组态下的总态密度，Zn、Se、S 原子的局域态密度和分波态密度。求出了每种组态下的带隙，费米能级和各原子的原子价。我们分析了总态密度与局域态密度的关系，讨论了不同的应变对带隙，费米能级，离子性的影响。最后得出结论：

1. 膜晶和 Free-Standing 两种应变组态下，应变层超晶格的带隙随应变的增大而变宽，费米能级随应变的增大而升高。
2. 应变导致价带简并劈裂，应变大，价带劈裂大。
3. 应变组态对 Zn 的原子价几乎没有影响，Se 和 S 的原子价在 Free-Standing 组态下较高，S 杂质使靠近它的 Zn 原子价变高。
4. 在  $(ZnSe)_2/(ZnS_xSe_{1-x})_2$  应变层超晶格中，离子键和共价键共存，在超晶格的界面处，电荷发生了转移。

致谢：中国科学院物理研究所王恩哥博士提供了计算程序，作者对他表示衷心的感谢。

### 参 考 文 献

- [1] G. C. Osbourn, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-22**, 1677(1986); R. People, *ibid.* **QE-22**, 1696(1986).
- [2] D. A. Cammack, R. J. Dalby, H. J. Cornelissen and J. Klurigin, *J. Appl. Phys.*, **62**, 3071(1987).
- [3] T. Yorogawa, M. Ogura, and T. Kajiwara, *Appl. Phys. Lett.*, **49**, 1702(1986).
- [4] K. Mohammed, D. J. Olego, P. Newbury, D. A. Cammick, R. Dalby and H. Cornelissen, *Appl. Phys. Lett.*, **50**, 1820(1987).
- [5] K. Shahzad, D. J. Olego and C. G. Wan de Walle, *Phys. Rev.*, **B38**, 1417(1988).
- [6] V. Heine, R. Haydock and M. J. Kelly, *Solid State Physics*, 35, Academic Press, New York, 1980.
- [7] 王恩哥, 章立源, 王怀玉, *物理学报*, **40**, 459(1991).
- [8] W. A. Harrison, *Phys. Rev.*, **B24**, 5853(1981).
- [9] F. Herman and S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, 1963.

## Electronic Structures of $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$ Strained-Layer Superlattice

Huang Heluan and Zhang Guoying

*Department of Physics, Liaoning University, Shenyang, 110036*

(Received 20 December 1991; revised manuscript received 16 April 1992)

### Abstract

The structure and properties of  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  ( $n=1$ ) strained-layer superlattice are investigated by the recursion method in the tight-binding approximation (TBA). The total, local and partial density of states are calculated for two strained configurations: pseudo-morphic growth and free-standing growth. It is found that the energy gap  $E_g$ , Fermi level  $E_F$  and atomic valence can be changed for different strain. The characters of ionic and covalent bonding are coexistence in  $(\text{ZnSe})_{2n}/(\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x})_{2n}$  SLS. The electrons transfer interface from one side to another.

PACC: 7280E, 6865, 7120