

研究简报

化合物半导体 AlSb、ZnSe 和 CdTe
的能带结构

郭志权* 范钦梁 黄和鸾 邢金海

(辽宁大学物理系)

1984年2月28日收到

本文用紧束缚方法计算了化合物半导体 AlSb、ZnSe 和 CdTe 的能带结构及 CdTe 的状态密度。计算中采用了每原子四个 $s-p$ 指数衰减轨道为基函数和经验势哈密顿。与 Cohen 等^[1]的精确结果相比较,发现:对 AlSb,调整指数衰减常数,可以得到符合较好的导带、价带、带宽和带隙;对 ZnSe 和 CdTe,则得到符合较好的价带和正确的能带图象,但导带的能量误差稍大些。

一、引言

近十几年来,紧束缚方法异常活跃,人们已经能够用该方法精确地计算电子能量和波函数。研究的范围也异常广泛,从金属、半导体到化合物,从体内到表面,以及材料的缺陷对力学性能和导电性能的影响等。

Chadi^[2]选择一组特殊形式的指数衰减波函数为基函数,采用经验势哈密顿,计算了 Ge、Si 和 GaAs 的能带。用这种方法计算的价带和导带与 Cohen 等^[2]以平面波为基函数,相同的经验势计算的精确结果符合得很好。1980年 An-Ban Chen 等^[3]用该方法计算 GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs 和 InSb 等 III-V 族化合物半导体能带,均得到较好的结果。这些都是反对称势较低的化合物。

本文用这种简单的只包括较少轨道的非自洽方法计算了反对称势较低的 AlSb 和反对称势较高的 II-VI 族化合物半导体 ZnSe 和 CdTe 的能带。与文献[1]的结果相比较,AlSb 的导价、价带都符合较好,但对 II-VI 族化合物 ZnSe 和 CdTe,只能得到符合较好的价带和正确的能带图象,导带能量误差稍大些。我们还计算了 CdTe 的状态密度,与实验结果定性的一致。

二、计算方法

AlSb、ZnSe 和 CdTe 都是闪锌矿结构,分别由 Slater 型和 Gauss 型原子轨道组成

* 现在鞍山钢铁学院工作。

Bloch 基函数

$$\phi_{ja}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_l + \mathbf{r}_j)} \varphi_{ja}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_l - \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

式中 $\mathbf{R}_l$ 为格矢量, $\mathbf{r}_j$ 为原子的位矢, φ_{ja} 是第 l 原胞内第 j 个原子的 a 态波函数.

晶体的电子波函数为

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j,a} C_{ja} \phi_{ja}(\mathbf{K}, \mathbf{r}). \quad (2)$$

将 (2) 代入薛定谔方程

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = E(\mathbf{K})\Psi(\mathbf{K}, \mathbf{r}) \quad (3)$$

得到决定晶体电子能量的久期方程为

$$\det |H_{aa'}^{jj'}(\mathbf{K}) - E(\mathbf{K})S_{aa'}^{jj'}(\mathbf{K})| = 0. \quad (4)$$

为了计算矩阵元和重迭积分, 将 Bloch 函数用平面波展开

$$\phi_{ja}(\mathbf{K}, \mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{ja}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (5)$$

展开式系数为

$$a_{ja}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) = \frac{1}{Q} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} \int e^{-i(\mathbf{K} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}} \varphi_{ja}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6)$$

式中 Q 为原胞体积, $\mathbf{G}$ 为倒格矢.

分别采用 Slater 型原子轨道

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{js}(\mathbf{r}) &= (\lambda_j^3/3\pi)^{1/2} r e^{-\lambda_j r} \\ \varphi_{ja}(\mathbf{r}) &= (2\lambda_j^3/15\pi)^{1/2} \alpha r e^{-\lambda_j r} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

和 Gauss 型原子轨道

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{js}(\mathbf{r}) &= (2\lambda_j/\pi)^{3/4} e^{-\lambda_j r^2} \\ \varphi_{ja}(\mathbf{r}) &= (128\lambda_j^3/\pi^3)^{1/4} \alpha e^{-\lambda_j r^2} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

取赝势哈密顿, 得矩阵元

$$\begin{aligned} H_{aa'}^{jj'}(\mathbf{K}) &= \sum_{\mathbf{G}} a_{j'a'}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) a_{ja}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \\ &+ \sum_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} a_{j'a'}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) a_{ja}(\mathbf{K} + \mathbf{G}') V(\mathbf{G} - \mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (9)$$

式中

$$V(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = V^s(G_n) \cos(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}) + iV^d(G_n) \sin(\mathbf{G}_n \cdot \mathbf{r}). \quad (10)$$

其中 $\mathbf{G}_n = |\mathbf{G} - \mathbf{G}'|$, $V^s(G_n)$ 和 $V^d(G_n)$ 是对称的和反对称的经验赝势形状因子.

$$S_{aa'}^{jj'}(\mathbf{K}) = \sum_{\mathbf{G}} a_{j'a'}^*(\mathbf{K} + \mathbf{G}) a_{ja}(\mathbf{K} + \mathbf{G}). \quad (11)$$

式中对倒格矢 $\mathbf{G}$ 的求和原则上是遍及所有的倒格矢, 但由于展开式系数随 $|\mathbf{G}|$ 的增加而迅速衰减, 所以只用 89 个平面波, 就得到相当好的收敛.

经过计算, 得 Slater 型轨道的展开系数为

$$\left. \begin{aligned} a_{js}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) &= e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} (3\lambda_j^3 - |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2) / (\lambda_j^3 + |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2)^3, \\ a_{ja}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) &= e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} (K_n + G_n) (5\lambda_j^3 - |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2) / (\lambda_j^3 + |\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2)^4. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Gauss 型轨道的展开系数为

$$\left. \begin{aligned} a_{js}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) &= e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} e^{-|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2/4\lambda_j}, \\ a_{ja}(\mathbf{K} + \mathbf{G}) &= e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j} (K_a + G_a) e^{-|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2/4\lambda_j}. \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

式中 $\alpha = x, y, z$.

表 1 给出了这三种化合物半导体的经验势形状因子和晶格常数. 从表中看出, ZnSe 和 CdTe 的反对称形状因子几乎是 AlSb 的三倍, 这将会影响计算结果.

表 1 经验势形状因子^[1]和晶格常数

	V_3^s	V_4^s	V_{11}^s	V_3^a	V_4^a	V_{11}^a	$a(\text{\AA})$
AlSb	-0.21	0.02	0.06	0.06	0.04	0.02	6.13
ZnSe	-0.23	0.01	0.06	0.18	0.12	0.03	5.65
CdTe	-0.20	0.00	0.04	0.15	0.09	0.04	6.41

三、结果与讨论

为方便起见, 引入无量纲参数 β , 对于 Slater 型轨道, 取 $\beta_j = \frac{a}{2\pi} \lambda_j$; 对 Gauss 型轨道, 取 $\beta_j = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \lambda_j$. 求出矩阵元后, 代入久期方程, 调节参数 β_j , 使 Γ 点最低占据态能量最低, 将如此确定的参数 β 代入普遍表达式, 求出布里渊区高对称点和高对称线上的能带图形, 如图 1, 2, 3 所示. 从图形中看出: 三种化合物半导体能带图形的走向与文献 [1] 的结果完全一致, 这是因为能带图象主要是由晶格结构决定的, 同种结构的晶体, 采用相同的计算方法, 定会得到相似的能带图象. 能量绝对值的大小与势场和波函数的选取

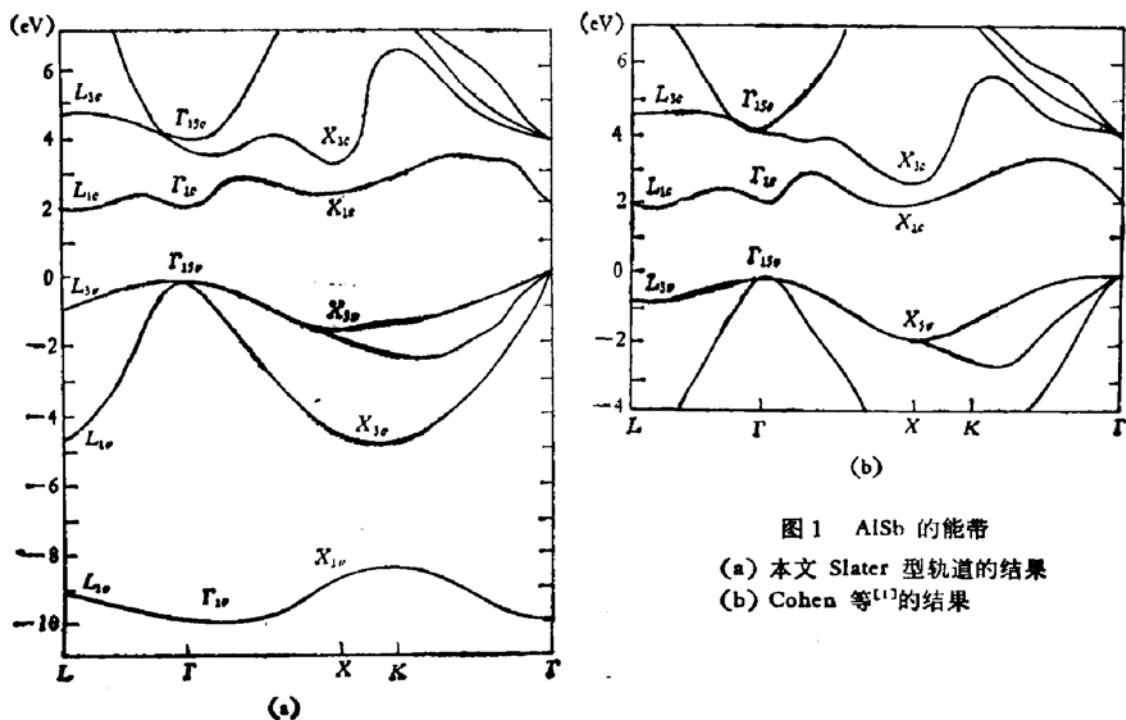


图 1 AlSb 的能带
(a) 本文 Slater 型轨道的结果
(b) Cohen 等^[1]的结果

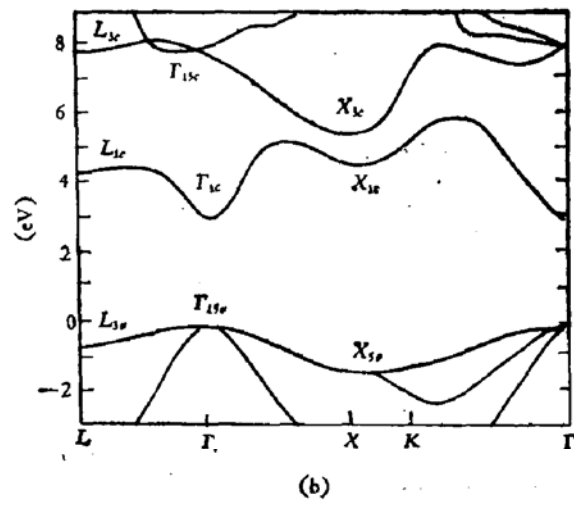
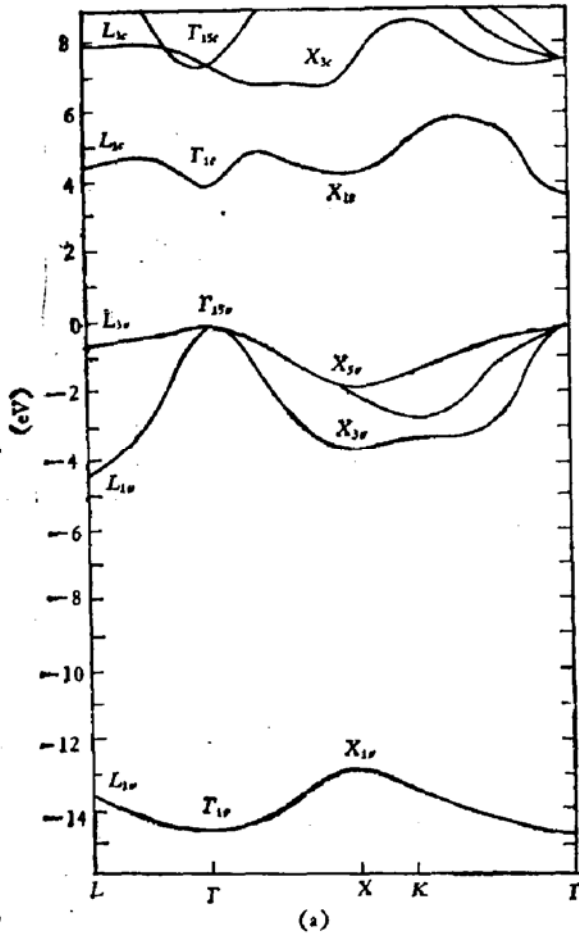


图 2 ZnSe 的能带
(a) 本文 Gauss 型轨道的结果
(b) Cohen 等^[1]的结果

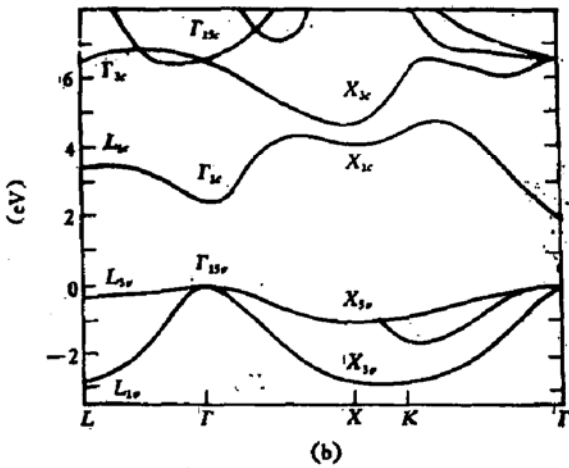
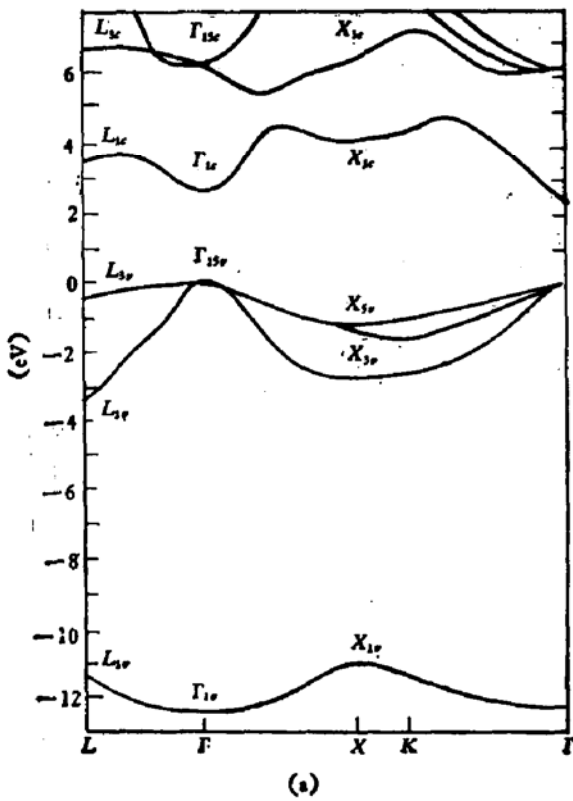


图 3 CdTe 的能带
(a) 本文 Gauss 型轨道的结果
(b) Cohen 等^[1]的结果

有关,也与采用的计算方法有关。

为叙述方便,价带标以角标 v , 导带标以角标 c 。表 2 给出了用 SO 和 GO 计算的布里渊区高对称点的能量值(取 Γ_{15v} 为能量零点)。为比较起见,表 3 列出了能级劈裂情况, CB 值取自 [1], SO-CB 为 Slater 轨道与 [1] 的结果之差, GO-CB 为 Gauss 轨道与 [1] 的结果之差。从表中可以看出, AlSb 的导带和价带都符合较好,但 ZnSe 和 CdTe 的导带能量误差较大,最大误差是在 $X_{1c} - x_{3c}$ 处。

表 2 布里渊区高对称点的能量值 (eV)

状 态	AlSb		ZnSe		CdTe	
	SO	GO	SO	GO	SO	GO
Γ_{1v}	-9.94	-10.35	-14.06	-14.69	-11.85	-12.39
Γ_{15v}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Γ_{1c}	1.77	1.98	3.60	3.42	2.38	2.24
Γ_{15c}	3.78	3.97	7.93	7.37	6.85	6.07
L_{1v}	-9.02	-9.15	-13.22	-13.82	-11.41	-11.70
L_{1v}	-4.65	-5.06	-3.99	-4.67	-2.84	-3.49
L_{3v}	-0.68	-0.56	-0.36	-0.46	-0.29	-0.32
L_{1c}	2.04	1.97	4.94	4.31	3.76	3.28
L_{3c}	4.89	4.73	8.54	7.78	7.56	6.56
X_{1v}	-8.52	-8.67	-12.86	-13.25	-11.21	-11.28
X_{3v}	-4.86	-4.84	-2.83	-3.67	-2.31	-2.94
X_{3v}	-1.55	-1.68	-1.74	-2.03	-1.06	-1.43
X_{1c}	2.38	2.30	4.86	4.08	4.58	3.92
X_{3c}	2.62	2.88	6.74	6.77	6.23	6.09
β_1	1.5	0.21	1.2	0.22	1.3	0.19
β_2	1.8	0.38	1.8	0.36	2.1	0.41

表 3 能级劈裂情况 (eV)

		$\Gamma_{1c}-\Gamma_{15v}$	$\Gamma_{15c}-\Gamma_{15v}$	$\Gamma_{15v}-\Gamma_{1c}$	$\Gamma_{15v}-X_{1c}$	$L_{3v}-L_{1c}$	$L_{3v}-L_{3c}$	$X_{3v}-X_{1c}$	$X_{1c}-X_{3c}$
AlSb	SO	1.77	3.78	2.04	2.28	2.72	5.57	3.83	0.34
	GO	1.98	3.97	1.97	2.30	2.53	5.29	3.98	0.58
	CB ^[1]	1.90	4.10	2.00	2.00	2.80	5.30	3.90	0.40
	SO-CB	0.13	0.32	0.04	0.28	0.08	0.27	0.07	0.06
	GO-CB	0.08	0.13	0.03	0.30	0.27	0.01	0.08	0.18
ZnSe	SO	3.60	7.93	4.36	4.86	5.30	8.94	6.60	1.88
	GO	3.42	7.37	4.31	4.08	4.71	8.18	6.11	2.69
	CB ^[1]	2.90	7.90	4.50	4.50	5.00	8.40	6.00	0.90
	SO-CB	0.70	0.03	0.14	0.36	0.30	0.54	0.60	0.98
	GO-CB	0.52	0.53	0.19	0.42	0.29	0.22	0.11	1.79
CdTe	SO	2.38	6.85	3.76	4.58	4.10	7.90	5.64	1.65
	GO	2.24	6.07	3.28	3.92	3.60	6.88	5.36	2.17
	CB ^[1]	2.00	6.60	3.50	4.00	3.90	7.00	5.10	0.50
	SO-CB	0.38	0.25	0.26	0.58	0.20	0.90	0.54	1.15
	GO-CB	0.24	0.53	0.22	0.08	0.30	0.12	0.26	1.67

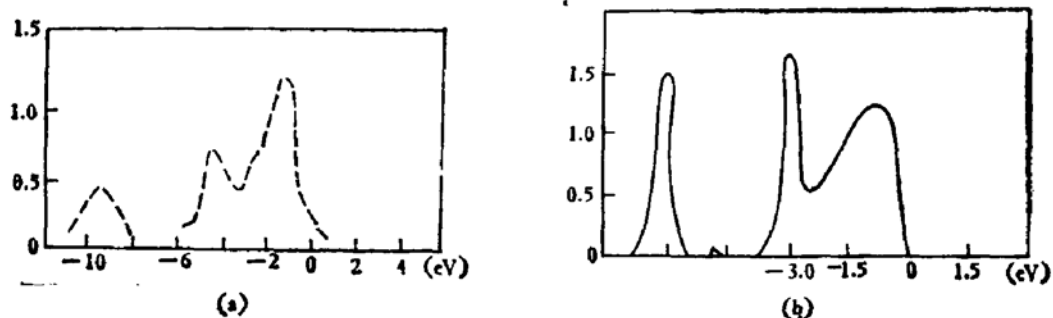


图4 CdTe 的价带状态密度曲线

(a) 实验曲线, 取自[4] (b) 本文用 GO 计算的结果

由表2和表3看出,用SO和GO计算的结果相差很少,我们用GO计算了CdTe的价带状态密度,如图4所示,实验曲线取自[4]。从图形上看,理论与实验定性地符合,双峰结构是很明显的。但是,低能部分的状态密度理论值高于实验值,这与用[1]的数据计算的结果是一致的。

杨恩祥同志提供了求解久期方程的计算程序,中国科学院物理研究所王鼎盛同志曾对本文提出过建设性的意见,作者一并在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] M. L. Cohen and T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.*, B141, 789(1966).
- [2] D. J. Chadi, *Phys. Rev.*, B16, 3572(1977).
- [3] An-Ban Chen and Arden Sher, *Phys. Rev.*, B22, 3886(1980).
- [4] D. E. Eastman *et al.*, *Phys. Rev.*, B9, 3473(1974).

Energy Band Structures for Compound Semiconductors AlSb, ZnSe and CdTe

Guo Zhiquan, Fan Qinliang, Huang Heluan and Xing Jinhai

(Department of Physics, Liaoning University)

Abstract

The Tight-Binding method is used to calculate the band structures for compound semiconductors AlSb, ZnSe and CdTe and the density of states for CdTe. In this calculation, exponentially decaying *s-p* four states per atom as basis set together with an empirical pseudopotential Hamiltonian were used. It was found that the valence and conduction bands were in agreement with Cohen *et al.* by adjusting exponential decay constant for AlSb. A better valence band and a correct band picture were obtained, but there was less accuracy of energy for conduction bands of ZnSe and CdTe.