

Be 基 II - VI 族四元合金对蓝绿激光器 发光层载流子的限制作用*

王善忠 何 力 沈学础

(中国科学院上海技术物理研究所 半导体薄膜材料研究中心及红外物理国家重点实验室 上海 200083)

摘要 ZnSe 基激光器的退化缺陷(特别是层错缺陷)严重地影响了长寿命器件的获得,人们开始将注意力投向离子性较低的 Be 基化合物,希望 Be 的加入能有效地改善器件的性能。由于对 Be 基化合物的了解十分有限,本文从基本的原子参数出发,用原子轨道线性组合(LCAO)方法计算了 Be-VI 化合物及其他 II-VI 族化合物价带的 offset,结合带隙的实验值,给出了 II-VI 族化合物导带的 offset。粗略分析了 Be 基二元化合物用于 ZnSe 载流子限制的可能性。根据虚晶近似,用插值方法计算了 Be 基四元合金相对于 ZnSe 价带、导带的 offset,讨论了 Be 基四元合金用作活性层和载流子限制层的可能性。

PACC: 6855; EEACC: 2520D, 2530C, 4320J

1 引言

大量实验证明,在 ZnSe 基蓝绿色半导体激光二极管中,由于材料的强离子性而在材料中形成的大量的堆垛层错是导致器件快速退化的重要原因之一。考察^[1]ZnSe 以外的其它 II-VI 族化合物,发现 Be-VI_s 具有本征闪锌矿结构,且离子性不但远比 ZnSe 低,而且低于 GaAs。最近,已经有人开始探索 Be 基合金抑制退化缺陷的可能性。Zhou 等^[1]在实验上已经获得了完全无堆垛层错的 BeTe/Si 界面 Waag 等^[2]则用 Be 基合金充当电光约束层及发光活性层制备的器件已经获得激光输出。从带隙、晶格常数看,BeTe 的带隙为 2.7eV,晶格基本与 GaAs 匹配,适合充当蓝色活性层;BeSe、BeS 的带隙远大于 BeTe,与其他化合物组成的合金可以充当载流子限制层^[3]。所以,人们希望 Be 基 II-VI 族合金能够研制成长寿命的激光二极管。

我们已经报道了与 GaAs 匹配的 Be 基四元(三元)合金的晶格常数、带隙参数对组分依赖关系的研究结果,根据对带隙参数 E_g 值的初步分析,获得了 BeMgSTe、MgZnBeSe 等 9

* 国家杰出青年基金、上海市应用物理中心资助

王善忠 男,1966 年出生,博士生,目前从事半导体材料与器件研究

何 力 男,1957 年出生,研究员,博士生导师,目前从事半导体材料与器件研究

沈学础 男,1938 年出生,研究员,博士生导师,院士,目前从事半导体材料与器件研究

1997-04-27 收到,1997-06-28 定稿

种可应用于蓝绿色发光器件的候选材料^[3]。合理的能带结构有助于提高辐射量子效率而降低器件的阈值电流,减少漏电流而降低器件的焦耳热功耗,因此量子阱结构发光器应当具有对载流子的限制能力(即应当为 I 型双异质结)。量子阱激光器对载流子的限制能力用阱/垒界面处的 band offset 值表征,它的正、负决定了能带排列是第 I 类还是第 II 类,它的大小决定了量子阱束缚载流子的能力。本文在前述工作的基础上,具体研究了 Be 基金属对 ZnSe 蓝绿发光层的载流子限制能力。

band offset 本身也还是一个研究中的课题。实验上还没有找到一种公认精确的办法直接测定 band offset,实验值十分离散;理论上对怎样选取能量参考位置的意见十分不同。Anderson^[4]以电子在真空中的静态能量为共同的参考能量,提出异质结界面导带的 offset 由界面两侧材料的电子亲和势之差给出。半导体材料与真空界面偶极子和再构的影响,以及电子亲和势的不确定程度尚未研究清楚,所以,这个方法无法得到 band offset 的准确值。本文用原子轨道线性组合(LCAO)理论直接计算界面的 band offset。

2 基本模型

要计算异质结界面的 band offset,首先要把构成异质结的材料能带建立一个共同的能量尺度上。用原子轨道线性组合(LCAO)理论计算 II-VI 族材料之间的 band offset,可以直接从组成化合物的主晶格元素 Be、Mg、Zn、Cd、S、Se、Te 的原子参数出发,既避免了因 Be-VI 族能带参数缺乏带来的计算困难,同时由于原子的能级是以电子在真空中的静止能量为参考能量的,化合物的能带因而就建立在以真空能级为参考能级的绝对的能量尺度上,有利于材料间 band offset 的计算。当用 II 族原子、VI 族原子构建化合物时,目标化合物的结构(即化学键的键长、键角、配位数等参数)对能带具有决定性影响。尽管 MgS、MgSe、CdSe 等的本征结构为 NaCl 结构,但由于我们考虑的是 GaAs 衬底(闪锌矿结构)上的外延生长,所以,从实际应用出发,本文在计算中只考虑闪锌矿结构。实际上,在 GaAs 衬底上外延时,在某些条件(如超薄)下,这些材料的三元、四元合金均为闪锌矿结构。在能带计算时,忽略可能存在的 d 态电子(如 Zn、Cd、Se、Te)的影响,只考虑 s 态、p 态电子参与键合。所有原子都形成 sp³ 杂化键轨道,再与相邻原子键合成正四面体结构。只考虑最近邻原子的相互作用,忽略次近邻以上原子间的相互作用。由于考虑的是 GaAs 匹配体系,所以不考虑应力对 band offset 的影响,也不考虑界面处缺陷、电偶极矩的影响。

在 LCAO 理论框架内,完整晶体内的单电子态可以写成所有主晶格原子参与键合的原子轨道的线性组合

$$|\Psi_k\rangle = \sum_{\alpha} u_{\alpha} |\alpha\rangle \quad (1)$$

式中 $|\alpha\rangle$ 为所有参与键合的 $|s\rangle$ 、 $|p_x\rangle$ 、 $|p_y\rangle$ 、 $|p_z\rangle$ 原子轨道。所有原子轨道之间两两正交,即 $\langle \beta | \alpha \rangle = \delta_{\alpha\beta}$ 。这种方法可以很精确地描述价带各态的特性。我们希望它能精确地计算价带的 offset。晶体中波矢为 k 的电子的能带本征值方程因而写为

$$H |\Psi_k\rangle = E_k |\Psi_k\rangle \quad (2)$$

即

$$\sum_{\beta} H_{\alpha\beta} u_{\beta} = E_k u_{\alpha} \quad (3)$$

显然,在有限大小的固体中所包含的原子数十分庞大,方程(3)实际上无法求解。根据晶体物理量的周期对称性,可只考虑对一个原胞计算。在闪锌矿结构中,原胞中只有 2 个原子,方程(3)因而简化为一个 8×8 的矩阵。本征矩阵的具体构建方法见 Harrison^[5]和 Chadi 等^[6]的工作。对不同的 k 值(布里渊区中的不同点)计算能带对 k 的色散曲线,可得到价带顶的能量位置。对于闪锌矿结构,价带顶 E_v 总是处于 Γ 点($k=0$)^[6,7],

$$E_v = \frac{\epsilon + \epsilon^a}{2} - \left[\left(\frac{\epsilon - \epsilon^a}{2} \right)^2 + V_{xx}^2 \right]^{1/2} \quad (4)$$

式中 ϵ 为金属原子的 p 电子能量; ϵ^a 为非金属原子的 p 电子能量; V_{xx} 为最近邻原子 p 电子态间的作用矩阵元,次近邻以上原子间的相互作用被忽略。 V_{xx} 为^[5]

$$V_{xx} = Ch^2/4\pi^2 m d^2 \quad (5)$$

式中 h 为 Planck 常数; m 为电子质量; d 为化学键键长; C 为可调参数,与 Chadi^[6]取得一致。

当 LCAO 理论从闪锌矿结构扩展到异质结界面时,不同类型的原子分别位于界面的两侧。Harrison 指出^[7],对异质结的哈密顿矩阵进行么正变换并不改变电荷分布,理论参数也保持不变,所以可对界面两侧分别求解,获得界面两侧的 E_v 值,进而计算界面处价带的 offset。众所周知,LCAO 理论不适用导带的研究,导带底 E_c 用带隙 E_g 的实验值与价带顶 E_v 相加获得。三元合金、四元合金的 E_v 根据二元化合物的值对(4)、(5)式线性值插值获得。结合文献[3]获得的带隙值 E_g 可获得三元、四元合金的 E_c 值。

3 结果与讨论

LCAO 是研究价带特性的准确而有效的方法。为检查 LCAO 理论的可靠性,首先将几种熟知界面的计算结果与无应变的 model-solid 理论^[8]、实验值进行了比较(表 1)。两种理论的计算结果原则上吻合,最大差异为 $\sim 0.3\text{eV}$ 。对 ZnSe/ZnTe 界面,LCAO 更接近实验值,说明 LCAO 对价带 offset 的计算具有相当的可靠性。

表 1 LCAO 理论与 model-solid 理论在若干 II-VI 族异质结 ΔE_v 的结果比较

异质结	model-solid/eV	LCAO/eV	实验/eV
ZnSe/ZnTe	1.36	1.08	1.1 ^[13]
ZnSe/ZnS	0.90	0.82	
ZnSe/CdTe	1.47	1.26	
ZnS/ZnTe	2.26	1.90	
ZnS/CdTe	2.37	2.08	
ZnTe/CdTe	0.11	0.18	

图 1 给出了 LCAO 计算获得的包含 Be、Mg 化合物在内的价带 offset、导带 offset 及带隙实验值。虽然 MgS 、 MgSe 、 MgTe 、 CdS 、 CdSe 为本征 NaCl 结构,图 1 给出的只是根据“闪锌矿结构”计算得到的理论值。可以看到,在不考虑 Be 基合金时,ZnSe 两侧可用作载流子限制层的为 ZnS,但 ZnS 与 ZnSe 间导带的 offset 仅为 0.17eV ,无法实现对电子的有效限制;

同时,硫化物著名的 p 型掺杂困难使其无法充当载流子限制层 所以合适的方案是以 ZnSe

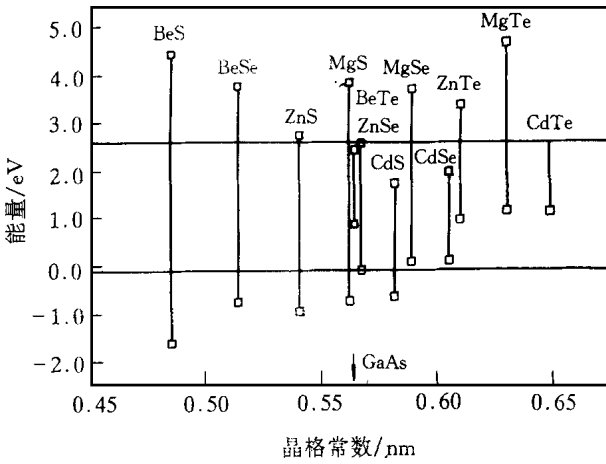


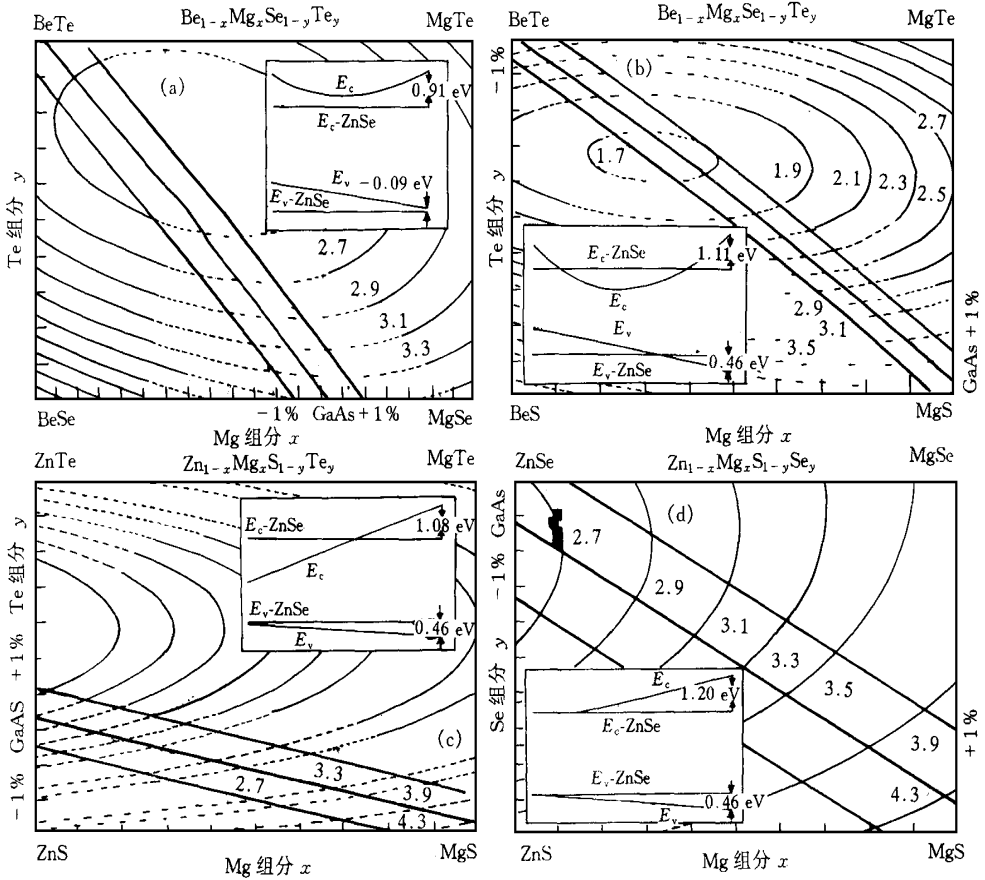
图 1 II-VI族化合物能带的理论值相对于晶格的排列情况 纵坐标为以 ZnSe 价带顶为原点的能量值

(特别是 BeTe 基)材料来抑制 ZnSe 基材料的缺陷,应用于 p 型接触并实现载流子的限制是问题的关键 图 1 所示, BeTe 的导带底比 ZnSe 的导带底高 0.61eV, 价带顶比 ZnSe 高 0.58eV, BeTe/ZnSe 界面为 II 型能带排列, 无法实现对 ZnSe 基器件的载流子限制 而以 Be 基三元、四元合金充当 ZnSe 基材料 p 型侧载流子限制层的分析并不象 BeTe 那么直观, 需要通过计算(图 2、图 3)才能获得

图 2 是文献[3]列出的与 GaAs 匹配的(图中匹配线)可能用作蓝绿发光层载流子限制层的 5 种形式为 $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ 的 Be 基四元合金对 ZnSe 载流子限制情况 它们对 ZnSe 所能提供的最大的空穴限制能力 ΔE_v 和最大的电子限制能力 ΔE_c 是两个十分重要的物理量, 我们将其总结在表 2 中 表 2 同时列出了可以对 ZnSe 中载流子进行有效限制的组分范围, 以及限制能力依赖于组分的敏感性 $\Delta E_v/\Delta x$ 、 $\Delta E_v/\Delta y$ 、 $\Delta E_c/\Delta x$ 、 $\Delta E_c/\Delta y$. 容易看到, BeMgSeTe(图 2a)在与 GaAs 匹配的整个组分范围内与 ZnSe 间的能带排列均为 II 型, 无法对 ZnSe 中的空穴进行限制, 不适合制作载流子限制层 ZnMgSSe 在与 GaAs 匹配的整个组分范围内基本上都可对 ZnSe 中的电子和空穴同时进行限制(表 2 所示), 当 Mg 和 S 的含量逐渐增多时, 导带 offset 以 3 倍于价带 offset 的增加速率(表 2)增加, 使导带 offset 与价带 offset 之比为 75 : 25, 符合电子的限制势垒高于空穴限制势垒的要求 仅从载流子限制情况来看, ZnMgSSe 是较理想的量子阱势垒材料 原则上, Mg、S 含量越高, 有利于提高载流子的限制能力 实验中(文献[3]中图 2d 中的黑方块)之所以采用低 Mg (~ 10%)、S (~ 15%) 组分的 ZnMgSSe, 是在载流子限制能力和 p 型掺杂浓度间进行折衷的结果 BeMgSSe(图 2e)在与 GaAs 匹配的整个组分范围内均能对 ZnSe 中的电子提供足够的限制能力 (~ 1.0eV), 对空穴的最大限制能力也可达 0.46eV, 所以, 原则上总能在可调的组分范围内获得适合作势垒层的材料 BeMgSTe(图 2b)、ZnMgSTe(图 2c)对电子的最大限制能力分别为 1.11eV、1.08eV, 对空穴的最大限制能力均为 0.46eV, 这两种材料原则上也可以用来充当势垒层

为基础, 在 p 型掺杂浓度和 offset 之间折衷, 即少量掺进 Mg 提高导带的 offset, 少量掺进 S 以提高价带的 offset 实践中, Mg、S 的含量分别取 0.12、0.07^[9]左右 这样, 虽然提高了对电子和空穴的限制能力, 但增大了 p 型 ZnMgSSe 层的电阻, 使器件易于发热退化 除材料的缺陷难于克服外, 这就是 ZnSe 基材料遇到的另一个两难的问题

BeTe 的 p 型掺杂可高达 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[10], 比 ZnSe 高两个量级, 容易实现 p 型欧姆接触, 且晶格常数基本与 GaAs、ZnSe 匹配, 所以, 能否用 Be 基



(d)

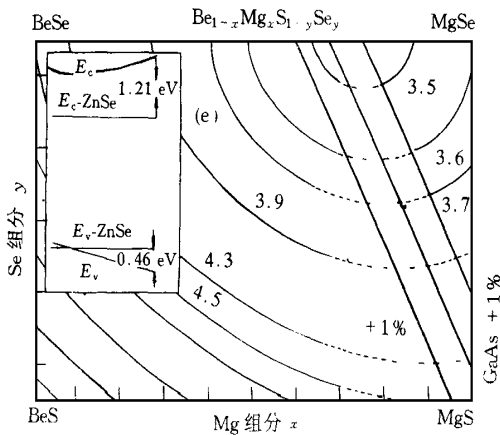


图 2 与 GaAs 衬底匹配的 A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y 型四元合金相对于 ZnSe 的导带 offset、价带 offset 值

插图中的横坐标对应于变量 x。(a) Be_{1-x}Mg_xSe_{1-y}Te_y；(b) Be_{1-x}Mg_xS_{1-y}Te_y；

(c) Zn_{1-x}Mg_xS_{1-y}Te_y；(d) Zn_{1-x}Mg_xS_{1-y}Se_y；(e) Be_{1-x}Mg_xS_{1-y}Se_y。

表 2 Be 基金对 ZnSe 活性层载流子有效限制的组分可调范围、导带 offset 的最大值 ΔE_v 、价带 offset 的最大值 ΔE_c 及 offset 对组分的敏感性

材料	$\Delta E_v/\text{eV}$	$\Delta E_c/\text{eV}$	组分范围 x		组分范围 y		$\Delta E_v/\Delta x$	$\Delta E_v/\Delta y$	$\Delta E_c/\Delta x$	$\Delta E_c/\Delta y$
			最小值	最大值	最小值	最大值				
BeMgSeTe	- 0.09	0.91	/	/	/	/	/	/	/	/
BeMgSTe	0.46	1.11	0.77	1.00	0.03	0.27	1.44	1.35	4.83	4.63
ZnMgSTe	0.46	1.08	0.57	1.00	0.03	0.17	0.40	2.86	2.51	7.71
ZnMgSSe	0.46	1.20	0.00	1.00	0.07	0.89	0.46	0.56	1.20	1.46
BeMgSSe	0.46	1.21	0.73	1.00	0.08	0.84	1.70	0.61	1.13	0.41
MgCdBeS	0.67	0.96	0.12	0.58	0.00	0.13	0.11	0.38	2.09	7.38
MgCdBeSe	0.07	0.77	0.00	0.43	0.33	0.43	0.12	0.50	1.79	7.7
MgZnBeSe	0.03	0.80	0.00	0.95	0.05	0.33	0.00	0.00	0.84	2.86
ZnCdMgS	0.66	0.96	0.12	0.43	0.26	0.90	0.16	0.08	3.10	1.50

图 3 是可能用作蓝绿发光层载流子限制层的 4 种形式为 $A_{1-x}B_xC_yD$ 的 Be 基四元合金对 ZnSe 载流子的限制情况。它们对载流子的最大限制能力、对 ZnSe 中载流子进行有效限制的组分范围、载流子限制能力对组分的敏感性列于表 2。图 3 中 4 种合金的共同特征是价带的 offset 相对于组分的敏感性很小(表 2)。在调节合金组分时,价带的 offset 基本不变,基本不能对价带的不连续性实施人工剪裁。我们首先注意到, MgZnBeSe(图 3c)在 GaAs 匹配的组分范围内均可实现对 ZnSe 中载流子的限制,对空穴的限制能力微弱,空穴势垒仅为 $\sim 0.03\text{eV}$,对电子的限制能力连续可调,最大可达 0.80eV 。在选用合适的阱材料(如带隙稍小的 ZnCdSe)后, MgZnBeSe 可以提供较强的载流子限制能力。Landwehr 领导的小组^[2]用 MgZnBeSe 为基础材料进行了若干有益尝试,取得了可喜的进展。由于没有 S 元素的参与, MgZnBeSe 还可在 p 型掺杂问题上比 ZnMgSSe 更有作为 MgCdBeSe(图 3b)的情况与 MgZnBeSe 差不多,对 ZnSe 中空穴的限制能力也十分有限,仅 $0.02\sim 0.07\text{eV}$,几乎无法对价带进行人工剪裁,对电子最大可提供 0.77eV 的限制能力。结合阱材料的选择, MgCdBeSe 也可望用作势垒材料。MgCdBeS(图 3a)和 ZnCdMgS(图 3d)可对 ZnSe 中的空穴提供 $\sim 0.6\text{eV}$ 的限制势垒,对电子最大可提供 0.96eV 的限制势垒。仅从对载流子的限制能力而言, MgCdBeS 和 ZnCdMgS 也是两种较为合适的材料。

原则上,用四元合金作活性层也是可行的。Law 等^[11]用 ZnCdSSe 取代 ZnCdSe 作发光层,能够部分地抑制活性区暗线缺陷的迁移,延长了激光器的寿命。Landwehr 小组^[12]用 BeZnCdSe、BeZnSeTe 为发光层制成了 LED 器件。图 2 中, BeMgSeTe(图 2a)、BeMgSTe(图 2b)、ZnMgSTe(图 2c)三种材料,由于能带的弯曲效应,对某一组分,它们的带隙可以落在蓝绿光区域,对另一组分,又可以作载流子限制势垒层。图 3 中 MgCdBeSe(图 3b)的带隙也可以处在蓝绿光区域,可用作发光层,但由于其价带 offset 对组分的依赖关系极小,价带 offset 的可调范围仅为 $0.02\sim 0.07\text{eV}$,不能对空穴进行有效的限制,所以不能用其自身充当载流子限制层。

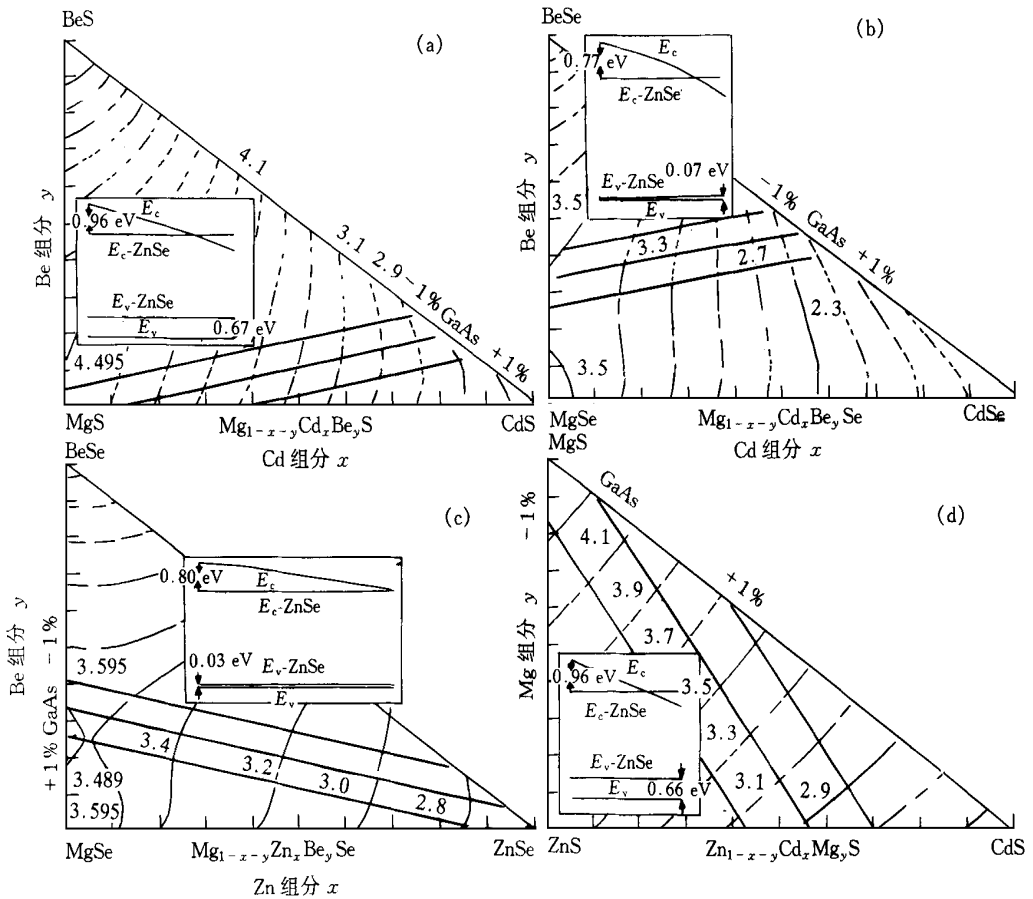


图 3 与 GaAs 衬底匹配的 $A_{1-x-y}B_xC_yD$ 型四元合金相对于 ZnSe 的导带 offset、价带 offset 值

插图中的横坐标对应于变量 x 。(a) $Mg_{1-x-y}Cd_xBe_yS$;(b) $Mg_{1-x-y}Cd_xBe_ySe$;

(c) $Mg_{1-x-y}Zn_xBe_ySe$;(d) $Zn_{1-x-y}Cd_xMg_yS$

4 结论

本文从基本的原子参数出发,用原子轨道线性组合(LCAO)方法计算了Be-VI化合物及其他II-VI族化合物价带的offset结合带隙的实验值,给出了II-VI族化合物导带的offset粗略分析了二元化合物用于ZnSe载流子限制的可能性。根据虚晶近似,用插值方法计算了与GaAs匹配的Be基四元合金相对与ZnSe价带、导带的offset。对各四元合金的特征进行了分析对比,讨论了Be基四元合金用作活性层和载流子限制层的可能性,发现BeMgSTe、ZnMgSTe、ZnMgSSe、BeMgSSe等4种 $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ 型四元合金、MgCdBeS、ZnCdMgS等2种 $A_{1-x-y}B_xC_yD$ 型四元合金适合蓝绿色器件的研制。

参 考 文 献

- [1] Xiaochuan Zhou, Shan Jiang and Wiley P. Kirk, Private Communication (Aug , 1996).
- [2] A. Waag, F. Fischer, K. Schuell *et al* , Appl Phys Lett , 1997, **70**(3): 280~ 282
- [3] 王善忠,何力,沈学础,半导体学报, 1998, **19**(4): 245~ 253
- [4] 虞丽生,半导体异质结构物理,北京:科学出版社,1990,p. 52 and references there in
- [5] W. A. Harrison, in: Electronic Structure and the Properties of Solids, W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980, 61~ 95
- [6] D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys Stat Sol (b), 1975, **68**(3): 405~ 410
- [7] Walter A. Harrison, J. Vac Sci Technol , 1977, **14**(4): 1016~ 1021.
- [8] Chris G. Van de Walle, Phys Rev. B, 1989, **39**(3): 1871~ 1883
- [9] A. Salokatve, H. Jeon, J. Ding *et al* , Electron Lett , 1993, **29**(25): 2192~ 2194
- [10] H. -J. Lugauer, Th. Litz, F. Fischer *et al* , Private Communication (Jan , 1997).
- [11] K. K. Law, P. F. Baude, T. J. Miller *et al* , Electron Lett , 1996, **32**(4): 345~ 347.
- [12] F. Fischer, G. Landwehr, Th. Litz *et al* , Private Communication (Jan , 1997).
- [13] B. Freytag, Semicond Sci Technol , 1995, **10**(3): 270~ 273; and references there in

Carrier Confinement of Be-based II-VI Quaternaries in Active Region of Diode Laser

Wang Shanzhong, He Li, Shen Xuechu

(*Epitaxy Research Center for Advanced Materials and National Laboratory for Infrared Physics
Shanghai Institute of Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083*)

Received 27 April 1997, revised manuscript received 28 June 1997

Abstract Starting from the basic parameters of component atoms, the valence band offsets of all II-VI compounds including Be-VIs have been calculated in a LCAO (linear combination of atomic orbitals) scheme. The conduction band offsets have also been given with the adoption of the experimental values of energy gap. According to the above results of band offset, we analyze briefly the possibilities of using II-VI binaries as carrier (electron and hole) confinement layers to ZnSe active layers. Mainly, the covalence and conduction band offsets, relative to ZnSe, of Be-based quaternaries lattice matched to GaAs substrate have been calculated by an interpolation under the pseudocrystal approximation. Comparing and contrasting the theoretical results of all the quaternaries, we point out the possibilities of Be based quaternaries adopted as carrier confinement layers and active layers. We find, four of $A_{1-x}B_xC_{1-y}D_y$ such as BeMgSTe, ZnMgSTe, ZnMgSSe, BeMgSSe and two of $A_{1-x-y}B_xC_yD$ as MgCdBeS, ZnCdMgS are suitable for the application to blue/green laser diodes.

PACC: 6855; **EEACC:** 2520D, 2530C, 4320J