

$(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ 超晶格的 电子结构和光学性质

李开航 黄美纯 王仁智

(厦门大学物理系, 361005)

19960115 收稿, 19960325 改稿

摘要 用线性 Muffin-Tin 轨道(LMTO)能带计算方法对匹配超晶格 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n$ ($n=2-5$) 系统进行超元胞自洽计算。在此基础上,用冻结势方法计算该超晶格系统的价带带阶(band offset);用四面体方法计算了该系统的联合态密度,由此计算了该系统的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 。计算结果表明,该超晶格系统的价带带阶约为 1.44 eV。 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ 超晶格的光吸收峰结合了体材料 ZnSe 和 Ge 光吸收峰的特点。

关键词: $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n$ 超晶格 价带带阶 光学性质

中图分类号: O471.5 O472.3

The Electronic Structure and Optical Property of $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ Superlattice

Li Kaihang Huang Meichun Wang Renzhi

(Department of Physics, Xiamen University, 361005)

Abstract: Supercell self-consistent calculation of band structure of $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ ($n=2-5$) has been performed by means of Linear Muffin-Tin Orbitals (LMTO) method. The valence-band offsets of such systems are calculated by frozen potentials method. Their joint density of states has been computed by tetrahedron method and therefore imaginary part of dielectronic function $\epsilon_2(\omega)$ of such systems has been obtained. The results show that the valence-band offset of the $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ superlattices is about 1.44 eV and the excellent optical properties of bulk ZnSe and Ge is integrated into their optical properties.

Key Words: $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n$ Superlattice Valence-band Offsets Optical Properties

• 国家自然科学基金资助课题

1 引言

近年来,在 IV 族半导体材料衬底(110)面上外延生长宽带隙的 I - VI 族化合物半导体材料工作吸引了人们很大兴趣^[1,2]。ZnSe 作为 I - VI 族宽带隙家族成员之一,不仅在可见光到紫外光范围波段的光电器件中有重要应用,而且其晶格参数还和 Ge 晶体相匹配,失配率小于 0.37%;并且界面处的化学和结构特性非常稳定,这为材料生长和器件制作提供有利条件。若将 Ge 衬底上外延生长的 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n$ 超晶格材料应用于器件制作,那么这样的器件将有可能实现 ZnSe 优良的光学特性和成熟的 Ge 的工艺技术的巧妙结合,其应用潜力将是很大的。在器件设计中,超晶格电子结构和光学性质的知识是十分重要的。最近,王恩哥等用半经验的紧束缚方法计算了这个系统的电子结构,但他们把价带带阶假设为参变量来讨论^[3],需要该系统的价带带阶的实验值或理论值才能得到相应的电子结构。本文将用密度泛函理论框架下的 LMTO 方法对 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n$ (110) 电子结构进行第一性原理的计算,提供价带带阶的理论值,同时还计算其光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 。

2 计算方法和计算结果

文中将从第一原理出发,用 LMTO-ASA 能带计算方法^[4]对 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n$ ($n=2, 3, 4, 5$) 超晶格进行超元胞能带自洽计算,分别用冻结势方法^[5]和平均键能方法^[6]计算该系统的价带带阶;用四面体方法^[7]计算其联合态密度(JDOS),由此得到光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 。

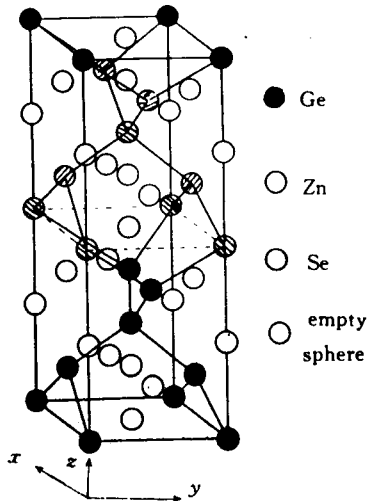


图 1 $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_2$ (110) 的元胞结构

Fig. 1 Unit cell of the $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_2$ (110)

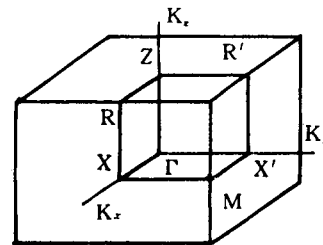


图 2 $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_2$ (110) 的布里渊区

Fig. 2 Brillouin zone of the $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_2$ (110)

沿(110)面生长的 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n$ 超晶格元胞具有正交空间对称性(D_{2h})。每个原子最近邻有四个原子,属于开结构。如图 1 所示。相应的布里渊区如图 2 所示。为了使原子球近似引起的价带本征值的误差尽可能减小,在元胞中添空原子球,空原子球的位置也在图 1 标出。在能

带自洽计算中采用四个特殊K点,自洽精度达0.01 eV。系统之一的 $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_{110}$ 的

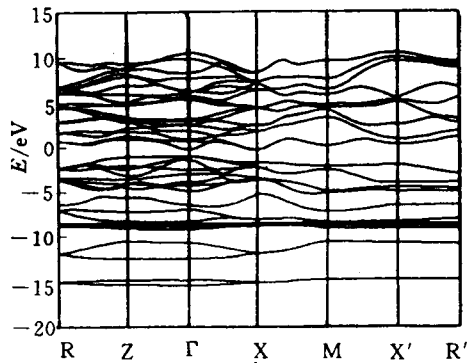


图3 $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_{110}$ 的LMTO能带结构

Fig. 3 The LMTO band structure of $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_{110}$

LMTO-ASA能带结构在图3给出。从图3可看到, $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_{110}$ 价带顶在 Γ 点,导带底在X点,属于间接带隙材料,带隙值为0.71 eV(没有经过带隙修正的结果),同时还看到,虽然LMTO-ASA方法得出 $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_{110}$ 超晶格是间接带隙材料,但 Γ 点上导带底的能量本征值和最低导带底X点上能量本征值十分接近,能带结构和Ge材料有很大的不同。

在超元胞自洽计算的基础上,采用冻结势方法计算 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ ($n=2-5$)超晶格的价带带阶 ΔE_v 。在原子球近似(ASA)中,晶体势反映在元胞的原子球中,因此在自洽之后,可以把(110)面上的ZnSe分子层的球内的势抽取出来置于相应的体材料中去,由此算出ZnSe分子层价带

能量最大值 $E_v(\text{ZnSe})$,用此法同样可以得出Ge分子层价带能量最大值 $E_v(\text{Ge})$,那么 $\Delta E_v = E_v(\text{ZnSe}) - E_v(\text{Ge})$ 。由冻结势方法得到的 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ ($n=2-5$)的价带带阶列入表1。从表1可以看到,超晶格的 ΔE_v 随层厚增加而存在微小振荡,并趋于收敛,最后 $\Delta E_v = (1.44 + 0.01)$ eV。

表1 超晶格 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ ($n=2-5$)价带带阶 (单位:eV)

Tab. 1 Band offsets of superlattice $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ ($n=2-5$) (Unit: eV)

	2+2 SLS	3+3 SLS	4+4 SLS	5+5 SLS
$E_v(\text{ZnSe})$	-2.40	-2.30	-2.32	-2.23
$E_v(\text{Ge})$	-0.88	-0.84	-0.83	-0.83
ΔE_v	-1.55	-1.46	-1.49	-1.43

一般而言,匹配超晶格的 ΔE_v 均发生在2-3分子层内,是一种突变的物理现象,5+5系统就已基本收敛,因此就只算到 $n=5$ 的情况。采用平均键能方法^[6]计算ZnSe/Ge(110)面异质结的 ΔE_v 作为该系统的收敛值,平均键能方法得到的结果为1.46 eV,这和冻结势方法得出5+5的 ΔE_v 值1.44 eV基本一致,以及和实验值的1.52 eV^[8]和1.29 eV^[8]非常接近,这说明对 ΔE_v 计算结果是合理可靠的。

众所周知,半导体材料的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 体现半导体带边光吸收边的情况, $\epsilon_2(\omega)$ 的理论计算公式为^[9]

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{c,v} \int \frac{2dK}{2(\pi)^3} |e \cdot \bar{q}_{cv}(K)|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (1)$$

其中 $q_{cv}(K)$ 为跃迁矩阵元,通常是K的缓变函数,可以提取到积分号外,那么 $\epsilon_2(\omega)$ 进一步写为

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{c}{\omega^2} \sum_{c,v} J_{cv}(\omega) \quad (2)$$

其中 $J_{cv}(\omega)$ 为联合态密度, 表达式为

$$J_{cv}(\omega) = \int_{BZ} \frac{2dK}{(2\pi)^3} \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (3)$$

联合态密度 $J_{cv}(\omega)$ 用四面体方法能够较准确地求出, 于是通过式(2)可以算出光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ (把跃迁矩阵元当作常数对待)。

通过计算超晶格的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 来研究其光学性质。为了能跟体材料 ZnSe 和 Ge 的光学性质相比较, 还计算了两种体材料的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 。由于在局域密度泛函近似框架下的能带计算方法得出的带隙值一般会偏小, 因此需对 ZnSe 和 Ge 的带隙进行修正, 采用一种较为简单的方法, 即文献中所谓的采用剪刀算符方法^[10], 即把导带向上移动, 直到主要对称点的带隙值和实验值基本一致为止。查得的 ZnSe 和 Ge 带隙实验值为 2.82^[11] 和 0.79 eV^[12], 而 LMTO-ASA 得到的 ZnSe 和 Ge 带隙值为 1.70 和 0.32 eV, 相应的 LMTO-ASA 平移值为 1.12 和 0.47 eV。在四面体方法计算体材料 ZnSe 和 Ge 的 JDOS 中, K 空间积分遍及它们的布里渊区 (IBZ) 网格分割的 89 个 K 点, 选取更多的 K 点对 ZnSe 和 Ge 的 JDOS 影响很小。图 4 和图 5 分别给出 Ge 和 ZnSe 的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 。在计算它们的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 时, 导带和价带各取两个。算出的 Ge 的 E_1 吸收峰的位置为 2.30 eV, E_2 吸收峰的位置为 4.30 eV, 这和实验值的 2.10 和 4.35 eV^[13] 基本一致, 说明平移后 LMTO-ASA 的能带结构是合理的。从图 5 可以看出, ZnSe 第一个主要吸收峰在 5.35 eV 处。

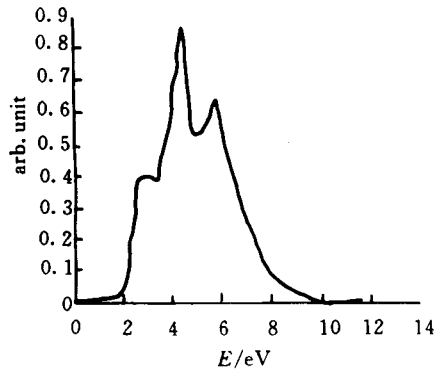


图 4 Ge 的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$

Fig. 4 Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ for Ge

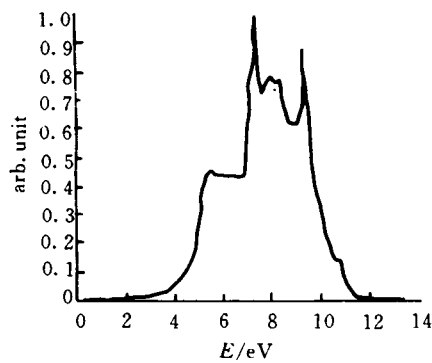


图 5 ZnSe 的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$

Fig. 5 Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ for ZnSe

在进行超晶格 $(\text{ZnSe})_n/(\text{Ge}_2)_n(110)$ 的 JDOS 计算时, 同样先作带隙修正。对此系统的带隙修正值取为 0.80 eV, 这是根据 ZnSe 和 Ge 材料带隙修正值得出的结果。在 K 空间积分中, 在 IBZ 中取 360 个 K 点, 这里选用更多的 K 点是由于超晶格的空间对称性比体材料低的缘故。图 6 给出 $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_2(110)$ 的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$, 其中导带取一个, 价带取 6 个。从图 6 可以看到, $(\text{ZnSe})_2/(\text{Ge}_2)_2(110)$ 和两种体材料的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 有很大不同, 在 3.10 eV 处存在第一个主要吸收峰, 在 4.10 eV 处存在第二个主要吸收峰, 5.40 eV 处存在第三个主要吸收峰, 第一, 第二主吸收峰跟 Ge 的主吸收峰相对应, 第三主吸收峰跟 ZnSe 的第

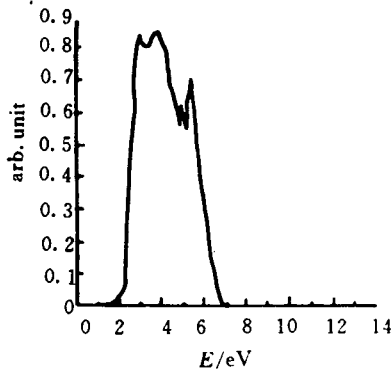


图6 (ZnSe)₂/(Ge₂)₂(110)的
光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$

Fig. 6 Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ for (ZnSe)₂/(Ge₂)₂(110)

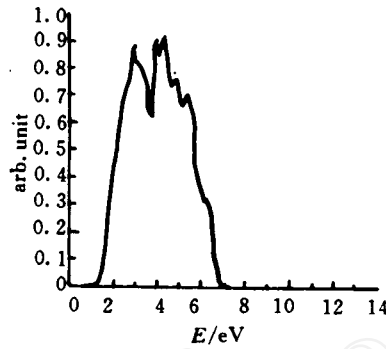


图7 (ZnSe)₃/(Ge₂)₃(110)的
光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$

Fig. 7 Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ for (ZnSe)₃/(Ge₂)₃(110)

一个主要吸收峰,吸收峰形状接近两种体材料的平均结果。图7,8给出(ZnSe)₃/(Ge₂)₃(110)和(ZnSe)₄/(Ge₂)₄(110)的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$,吸收峰形状和2+2系统相似,同样接近两个体材料的平均结果;同时,用LMTO-ASA方法计算(ZnSe)_n/(Ge₂)_n(110)超晶格系统的能带结构过程中发现:随着层数 n 不断增加,超晶格系统有间接带向直接带转化的趋势, $n \geq 4$ 时,超晶格(ZnSe)₄/(Ge₂)₄(110)和 ZnSe 一样,是直接带隙材料。以上结果似乎预示着(ZnSe)_n/(Ge₂)_n(110)超晶格系统能够结合两种体材料优良的光学特性。

3 结 语

从以上计算结果可以看出,(ZnSe)_n/(Ge₂)_n(110)的价带带阶较大,对那些需要高势垒来限制势阱内电子和空穴运动的器件特别合适,(ZnSe)_n/(Ge₂)_n(110)系统的光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$ 结合了材料 ZnSe 和 Ge 的特点,因而有良好的光学性质,可以预计,(ZnSe)_n/(Ge₂)_n(110)超晶格材料在器件开发中有很大的应用潜力。

作者黄美纯教授感谢王恩哥研究员对这一问题的有益讨论和建议。

参 考 文 献

- 1 Morkoc H, Strite S, Gao G B, et al. *J Appl Phys*, 1994; **76**(3): 1 363
- 2 Romano L T, Bringans R D, Knall J, et al. *Phys Rev*, 1994; **B50**(7): 4 416
- 3 Wang E C, Chen C F, Ting C S, et al. *J Appl Phys*, 1995; **78**(3): 1 832
- 4 Anderson O K. *Phys Rev*, 1975; **B12**(8): 3 060
- 5 Chritension N E. *Phys Rev*, 1988; **B37**(9): 4 528

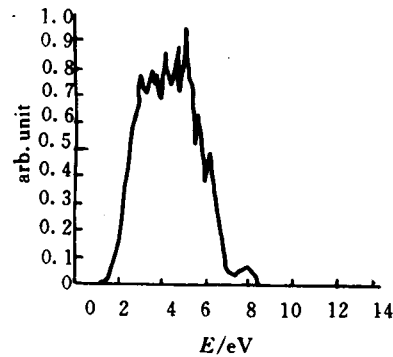


图8 (ZnSe)₄/(Ge₂)₄(110)的
光学介电函数虚部 $\epsilon_2(\omega)$

Fig. 8 Imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ for (ZnSe)₄/(Ge₂)₄(110)

6 Wang R Z, Ke S H, Huang M C. *J Phys*, 1992; C4, 8 083

7 Jepsen O, Anderson O K. *Solid State Commun*, 1971; 9, 1 763

8 Kowalczyk S P, Cheung J T, Kraut E A, et al. *Phys Rev Lett*, 1986; 56(15): 1 605

9 Bassani F, Pastori Parravicini G. *Electronic states and Optical transitions in Solids*, (Pergamon Press, 1975)

10 Bachelet C B, Schluter M, Baraff C B. *Phys Rev*, 1986; B27(4): 2 545

11 Landot-bornstein. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Edited by Hellwege K H, Madelung (Springer, New York, 1982)

12 Harrison W A. *Electronic Structure and Properties of Solids*, (Freeman, San Francisco, 1980)

13 Vina L, Logothetidis S, Cardona M. *Phy Rev*, 1986; B27(15): 6 495



李开航(Li Kaihang) 1967年7月生。厦门大学物理系博士,目前从事半导体量子阱超晶格光学性质理论计算研究。



王仁智(Wang Renzhi) 1935年生,厦门大学物理系毕业,留校任教,教授,博士生导师,中国高等科学技术中心协联成员,主要从事固体能带理论和人构材料电子结构研究,已在国内外重要学术刊物发表文章60多篇。



黄美纯(Huang Meichun) 1937年4月生,教授,博士生导师,中国高等科学技术中心协联成员,厦门大学物理系主任,国家自然科学基金数理科学部评审组成员,《发光学报》编委,《厦门大学学报》副主编,1987年(北京)国际发光学术会议组织委员会成员和1995年(厦门)第19届国际统计物理会议组织委员会副主席。

固体电子信息

三维高集成度微波单片接收机和发射机电路

据《1996 IEEE MTT-S Int. MW Symp. Dig.》报道, Ichihiko Toyoda 等人用三维(3 D) MMIC 工艺开发出了无绳通信系统用的高集成度接收机和发射机,两者的频率分别为 9.2—12 GHz 和 9.5—14 GHz,增益 20 dB。3 D MMIC 的基本结构如图 1 所示。3 D MMIC 工艺能有效地减小电路面积,显著提高集成度。用这一工艺制作的 X 波段单片接收机的尺寸仅为 2 mm × 2 mm,在 9.2—12 GHz 下,变频增益 23 ± 3 dB,镜像抑制优于 15 dB,噪声系数 5.5 ± 0.5 dB,增益控制范围在 50 dB 以上,本振功率为 0 dBm,信号功率 -50 dBm,中频 140 MHz;发射机的尺寸仅为 1.9 mm × 1.9 mm,在 9.5—14 GHz 范围内测得的变频增益优于 20 dB,上变频器的本振抑制优于 20 dB,三阶交调截距点为 15 dBm,本振功率为 0 dBm,中频为 140 MHz。3 D MMIC 的集成度比以前的单片电路高近 3 倍。3 D 工艺在开发高集成度、多功能 MMICs 方面极有前途,也可有效地用于各种无绳通信系统的开发。

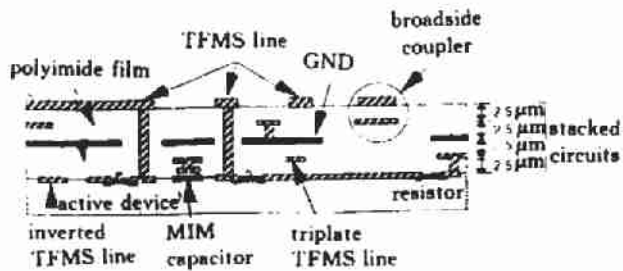


图 1 3 D MMIC 的基本结构

(曲兰欣)