

$(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 超晶格的 电子结构和光学性质^①

李开航 黄美纯 王仁智

(物理学系)

摘要 用线性 Muffin-tin 轨道(LMTO)能带计算方法对晶格匹配的超晶格系统 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ ($n=2\sim 5$)进行超原胞自洽计算.在此基础上,用冻结势方法计算了该超晶格系统的价带带阶;用四面体方法计算了该系统的联合态密度.结果表明,该超晶格系统的价带带阶约 1.5 eV. 还讨论了 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 超晶格系统的光学性质.

关键词 能带计算,超晶格,价带带阶,联合态密度

中国图书分类号 O 471.5

近年来,在 IV 族半导体材料的(110)面衬底上外延生长宽带隙的 II-VI 族化合物半导体材料的工作很吸引人们兴趣^[1,2]. ZnS 作为 II-VI 族宽带隙家族成员之一,不仅在从可见光到紫外光波段的光电器件中有重要应用,而且其格参数还和 Si 晶体相匹配,失配率小于 0.4%. 这为材料生长和器件制作提供有利的一面. 若在 Si 衬底上外延生长 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n$ 超晶格材料并应用于器件制作,那么这样的器件将有可能实现 ZnS 优良的光学特性和 Si 成熟的器件工艺技术的巧妙结合,应用潜力很大. 在器件设计中,超晶格的电子结构和光学特性的知识十分重要. 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. 由于缺乏价带带阶的数据,在研究其物理性质时,不得不把价带带阶假设为参变量进行讨论^[3]. 我们用密度泛函理论框架下的 LMTO 方法,对 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 的电子结构进行第一性原理的计算,提供价带带阶的理论值,同时讨论其光学性质.

1 计算方法和计算结果

从第一性原理出发,用 LMTO-ASA 能带计算方法^[4]对 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ ($n=2, 3, 4, 5$)超晶格系统进行超原胞能带自洽计算. 分别采用冻结势方法^[5]和四面体方法^[6]计算超晶格的价带带阶和联合态密度(JDOS).

沿(110)面生长的 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 的原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). 为了使原子球近似引起的价带本征值误差尽可能减少,我们在原胞中添加空原子球(在图 1 标出). 在能带自洽计算中使用四个特殊 K 点,自洽精度达 0.01 eV. 系统之一的 $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2$ 的 LMTO-ASA 能带结构在图 2 给出. 从图 2 可以看到, $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2$ 的价带顶在 Γ 点,导带底在 X 点,属于间接带隙材料,带隙值为 1.44 eV.

① 本文 1996-01-05 收到;国家自然科学基金资助项目

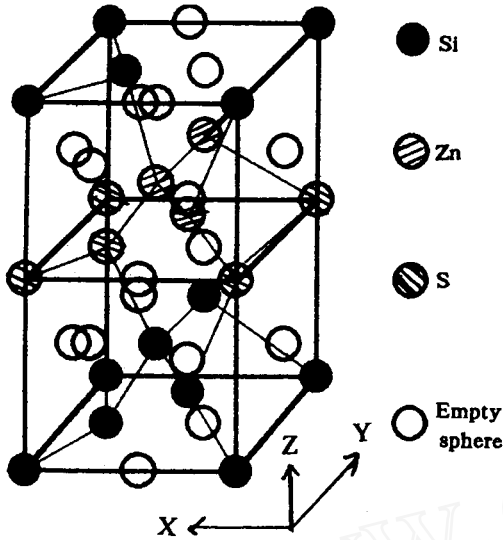


图 1 $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2(110)$ 的原胞结构
Fig.1 The unit cell of $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2(110)$

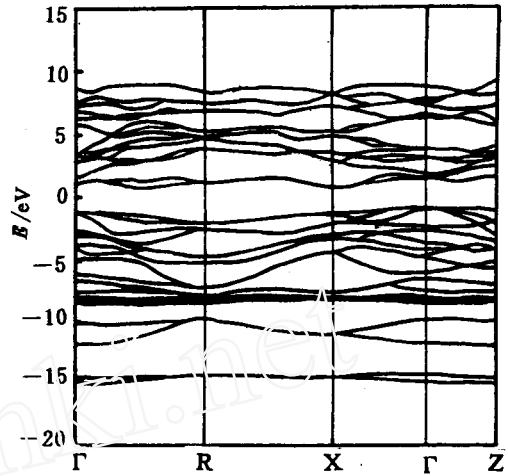


图 2 LMTO 方法得到的 $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2(110)$ 的能带结构

Fig. 2 The band structure of $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2(110)$

在超原胞自洽计算的基础上,采用冻结势方法计算 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ ($n=2\sim 5$) 超晶格的价带带阶 ΔE_v . 在原子球近似(ASA)中,晶体势反映在原胞的各个原子球中,因此在超晶格能带自洽之后,可以把(110)界面的一端中间 ZnS 分子层的球内势(包括空球)抽取出来置于相应的体材料中,由此算出 ZnS 分子层的价带能量最大值 $E_v(\text{ZnS})$,用此方法同样得到界面的另一端中间 Si 分子层的 $E_v(\text{Si})$,那么 $\Delta E_v = E_v(\text{ZnS}) - E_v(\text{Si})$. 由冻结势方法得到的 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ ($n=2\sim 5$) 的价带带阶列于表 1. 值得一提的是,当 n 为偶数时,界面两端分子层的势分别取跟界面更靠近的中间那一分子层的势. 从表 1 可以看到,超晶格 ΔE_v 随层厚增加存在着微小的振荡,并趋于收敛. 最后 $\Delta E_v = 1.50 \pm 0.02 \text{ eV}$.

一般而言,匹配超晶格的 ΔE_v 均发生在 2~3 分子层之内,是一种突变的物理现象,5+5 系统就已基本收敛,因此我们只算到 $n=5$ 的情况,但目前还没有这方面的实验数据可供比较. 为验证上述理论结果,我们采用平均键能方法^[7]计算 ZnS/Si(110)面异质结的 ΔE_v 以相互参照,算出的 ZnS 的平均键能 $E_m(\text{ZnS})$ 为 -1.17 eV,价带顶能量 $E_v(\text{ZnS})$ 为 -2.69 eV; Si 的平均键能 $E_m(\text{Si}_2)$ 为 0.05 eV,则价带顶能量 $E_v(\text{Si}_2)$ 为 0.03 eV. 平均键能方法得到的 ΔE_v 为 1.50 eV,和冻结势方法得出的(5+5)系统的结果令人惊奇的一致,说明我们的 ΔE_v 计算是合理可靠的.

半导体材料的联合态密度(JDOS)反映着半导体带边的光吸收情况^[8],因此我们用四面体方法

表 1 超晶格 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ ($n=2\sim 5$) 的价带带阶 ΔE_v
Tab.1 Valence-band offsets of $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ ($n=2\sim 5$) superlattice (eV)

	2+2	3+3	4+4	5+5
$E_v(\text{ZnS})$	-2.20	-2.10	-2.14	-2.12
$E_v(\text{Si})$	-0.66	-0.65	-0.62	-0.63
ΔE_v	-1.54	-1.45	-1.52	-1.49

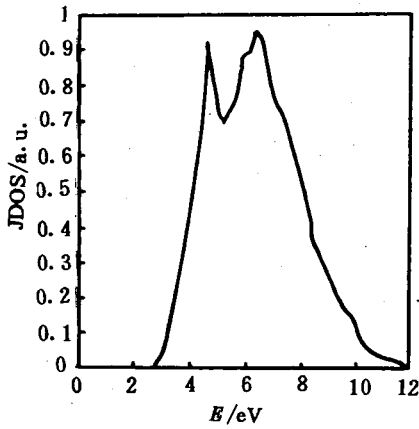


图 3 Si 的联合态密度

Fig. 3 The joint density of states of Si

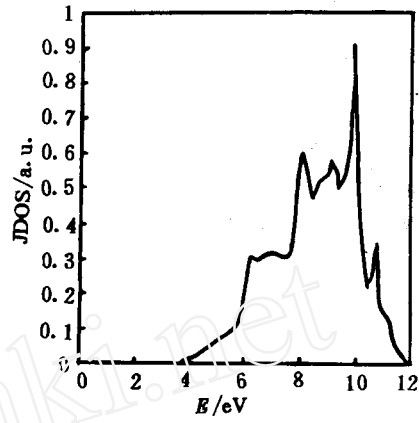


图 4 ZnS 的联合态密度

Fig. 4 The joint density of states of ZnS

计算 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n$ 的联合态密度,以便研究它们的光学性质.为了分别同体材料 ZnS 和 Si 的光学性质相比较,我们还计算了这两种体材料的 JDOS.由于在局域密度泛函框架下的能带计算方法得出的带隙值一般都会偏小,因此须对 ZnS 和 Si 的带隙进行修正.关于带隙修正,我们采取剪刀算符方法^[9],用这种方法较为简单可把导带向上移动,不同 K 点的能移不同,直到带隙值和实验值在主要高对称点处一致为止.用四面体方法计算体材料 ZnS 和 Si 的 JDOS 时,K 空间积分遍及它们的简约布里渊区 (IBZ) 的 89 个 K 网格点,选取更多的 K 点对 ZnS 和 Si 的 JDOS 影响很小.图 3 和图 4 给出 Si 和 ZnS 的联合态密度结果.从图 3 可以看到, Si 在 4.20 eV 处和 6.18 eV 处存在着主吸收峰,而 ZnS 的第一个主要吸收峰在 6.10 eV 处.

在进行 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 超晶格的 JDOS 计算时,我们同样先做带隙修正,对此系统的带隙修正值取为 0.

62 eV,这是根据 ZnS 和 Si 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 5 给出 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 的联合态密度.从图 5 可以看出, $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2$ 和两种体材料的 JDOS 有很大的不同,但两个主要吸收峰 4.0 eV 和 6.0 eV,跟体材料 Si 的 4.20 eV 和 6.18 eV 相对应,吸收形状接近于两个体材料的平均结果.这个结果似乎预示着 $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 超晶格系统能够结合两种体材料的优良光学特性.

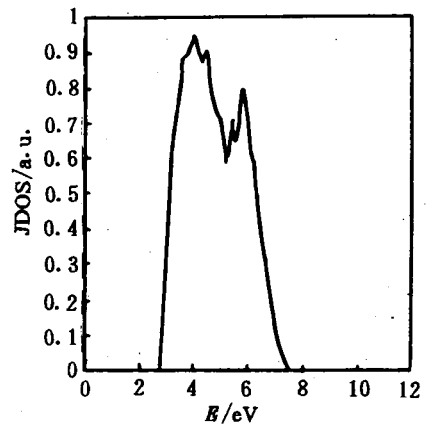


图 5 $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2(110)$ 的联合态密度

Fig. 5 The joint density of states of $(\text{ZnS})_2/(\text{Si}_2)_2(110)$

2 结 语

从以上计算结果可以看出, $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 系统的价带带阶较大,对那些需要高势垒来限制阱内空穴的运动的器件特别适合. $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 系统的联合态密度结合了体材料 Si 和 ZnS 的特点,因而具有良好的光学特性. 可以预计, $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ 超晶格材料在器件开发中将会有很大的应用潜力.

王恩哥研究员对这一问题提出有益建议和讨论,谨此致谢.

参 考 文 献

- 1 Morkoc H et al. Large-band-gap SiC, III-V Zn Se-based semiconductor device technologies, *J. Appl. Phys.*, 1994, 76:1 363~1 398
- 2 Romano L T et al. Atomic rearrangement at the interface of annealed ZnSe films grown on vicinal Si(001) substrates. *Phys. Rev.* 1994, B50:4 416~4 423
- 3 Wang E G, Ting C S. Electronic structure and optical properties of $(\text{ZnS})_n/(\text{Si})_n$ superlattices, *Phys. Rev.*, 1995, B51:9 791~9 800
- 4 Andersen O K. Linear method in band theory, *Phys. Rev.*, 1975, B12:3 060~3 083
- 5 Chritenson N E. Dipole effect and band offsets at semiconductor interfaces, *Phys. Rev.*, 1988, B37:4 528~4 538
- 6 Jepsen O, Andersen O K. The electronic structure of h. c. p ytterbium. *Solid State Commun.*, 1971, 9:1 763~1 767
- 7 Wang R Z, Ke S H, Huang M C. Average bonding-antibonding energy at semiconductor heterjunctions and its application to calculating the valence band offsets. *J. Phys.*, 1992, C4:8 083~8 090
- 8 Aspnes D E, Studna A A. Dielectric function and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev.*, 1983, B27:985~1 009
- 9 Bachelet G B, Schluter M, Baraff G B. As_{Ga} antisite defect in GaAs. *Phys. Rev.*, 1983, B27:2 545~2 547

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

Li Kaihang Huang Meichun Wang Renzhi

(Dept. of Phys.)

Abstract Supercell self-consistent calculation of band structure of $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ ($n=2\sim 5$) has been performed by means of Linear Muffin-tin Orbitals(LMTO) method. The valence-band offsets of such systems are calculated by frozen potential method and their Joint density of states has been computed by tetrahedron method. The results show that the $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ superlattices have a large valence-band offset and their optical properties integrate excellent optical properties of bulk ZnS and that of Si, and predict that $(\text{ZnS})_n/(\text{Si}_2)_n(110)$ superlattices would have a great potential in optoelectronic device applications.

Key words Band structure calculation, Superlattices, Valence-band offsets, Joint density of states