第 46 卷 第 10 期 1997 年 10 月
1000-3290/97/46(10)/2066-05

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 46, No. 10, October, 1997

应变超晶格$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$的光学性质*

李开航　黄美纯
（厦门大学物理系，厦门　361005）
（1996 年 10 月 29 日收到；1997 年 3 月 27 日收到修改稿）

用 linear muffin tin orbital 能带方法，计算 Si 衬底上$(ZnS)_n/(ZnSe)_n$(001)超晶格的能带结构，计算中采用外加调整势进行带隙修正. 在得到较准确的能带结构和波函数的基础上，计算该超晶格系统的光学介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$. 结果表明，该超晶格系统的光学性质结合了 ZnS 和 ZnSe 体材料光学性质的特点，在相当宽的能量范围内有较好的光谱响应. 并且该超晶格系统是直接带隙材料，在光电器件应用中有很大潜力.

PACC：7865；7125T；7360

1 引　　言

由于 ZnS 和 ZnSe 的带隙相当宽且在带边有很高的光致和电致发光效率，因而引起科研人员的研究兴趣. 这两种材料及其组成的超晶格材料在可见光到紫外波段的光电器件中有许多应用. 近年来随着高真空沉积技术的发展，在 Si 衬底上外延生长高质量的 ZnS 和 ZnSe 材料已成为可能[1]，这为它们在光电器件中的应用开辟了新的前景. 可以设想，在 Si 衬底上外延生长$(ZnS)_n/(ZnSe)_n$(001)超晶格材料并应用于器件制作，这样的器件有希望将 ZnS 和 ZnSe 优良的光学性质和成熟的硅工艺技术结合起来，有很大的应用潜力. 在器件设计中，能带结构和光学性质知识是十分有用的，因此本文将从第一原理出发，用 linear muffin tin orbital(LMTO)能带方法[2]计算 Si 衬底上$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$(001)的能带结构，在得到较准确的能量本征值和本征波函数基础上，计算该超晶格系统的光学介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$，以研究其光学性质.

2 计算方法

ZnS 和 ZnSe 的晶格常数分别为 0.540 93 和 0.566 86 nm. 在 Si 衬底上外延生长$(ZnS)_n/(ZnSe)_n$(001)短周期超晶格时，由于 ZnSe 和 Si 的晶格常数不匹配，ZnSe 层将发生弹性形变，平行界面的晶格常数与 Si 的晶格常数相同，ZnSe 层垂直晶格常数由弹性模量给出，

$$a_\perp(\mathrm{ZnSe}) = a(\mathrm{ZnSe}) - 2[a(\mathrm{Si}) - a(\mathrm{ZnSe})]\frac{c_{12}}{c_{11}}, \tag{1}$$

* 国家自然科学基金资助的课题.

其中 c_{12}, c_{11}为 ZnSe 体材料弹性模量张量元,采用 c_{12}, c_{11}实验值[3], $c_{12}=4.98\times10^2$ Pa, $c_{11}=8.26\times10^2$ Pa,相应的 $a_\perp(ZnSe)=0.595\,6$ nm. ZnS 和 Si 晶体晶格失配小于 0.3%,本文把 ZnS 和 Si 当作匹配处理,ZnS 层所取的晶格常数和衬底 Si 相同.图 1 给出$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$(001)的原胞结构.上述原胞具有空间四角对称,每个原子最近邻只有 4 个原子,属于开结构,为减小原子球近似带来的误差,需要在间隙区添加空原子球.

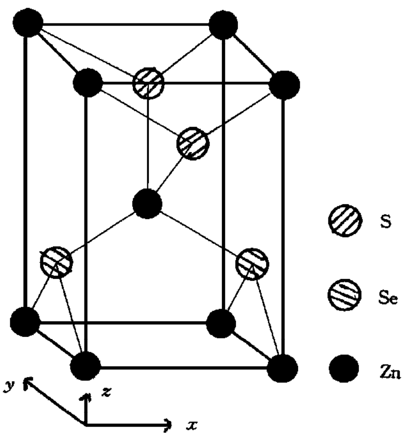

图 1　$(ZnS)_1/(ZnSe)_1(001)$的原胞结构

我们知道,局域密度泛函近似框架下能带计算方法得到的半导体带隙值一般偏小,对能带结果必须进行带隙修正,才能得到正确的能带结构.关于带隙修正,通常用准粒子方法,但因计算量大而难以应用到超晶格原胞中去.关于 LMTO 能带结果的带隙修正,我们采用文献[4]介绍的加调整势方法,在原胞中每个原子球的中心位置加上调整势

$$V(r)=V_0\frac{r_0}{r}\exp\left[-\left(\frac{r_0}{r}\right)^2\right],\tag{2}$$

其中 V_0 和 r_0 为调节参数.调整势加入到晶体势中,参与自洽计算,不断调整势 V_0 和 r_0,使计算的 Γ, X, L 点带隙值和实验一致为止.LMTO 方法计算常见体材料时,使用的 V_0 和 r_0 为调节参数可参见文献[5].对于$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$(001)超晶格,没有现成的实验带隙值可供比较,我们采用文献[6]的处理方法,先算出体材料各个原子球的势参数,然后移植到超晶格原胞的相应原子球中去.文献[6]用此方法修正应变超晶格$(Ge)_n/(Si)_n$ 的 LMTO 能带结构,得到和实验一致的结果.因此我们把 ZnS 和 ZnSe 体材料调整势 V_0 和 r_0 参数移植到超晶格原胞中去,进行带隙修正.

在得到$(ZnS)_n/(ZnSe)_n$(001)的能带结构基础上,计算该系统的光学介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$[7],

$$\varepsilon_2(\omega)=\frac{4\pi^2e^2}{m^2\omega^2}\sum_{n,n'}\int\frac{2\mathrm{d}\mathbf{K}}{(2\pi)^3}\left|\boldsymbol{e}\cdot\mathbf{P}_{nn'}(\mathbf{K})\right|^2\delta(E_{n'}(\mathbf{K})-E_n(\mathbf{K})-\hbar\omega),\tag{3}$$

其中

$$\boldsymbol{e}\cdot\mathbf{P}_{nn'}(\mathbf{K})=\langle\Psi_{n'}^k|\boldsymbol{e}\cdot\mathbf{P}|\Psi_n^k\rangle\tag{4}$$

为偶极子跃迁矩阵元,与 LMTO 波函数和能量本征值有关.LMTO 方法中,偶极子跃迁矩阵元具体表达式可参见文献[8,9].

根据(3)式计算半导体材料的 $\varepsilon_2(\omega)$还涉及到动量空间积分.这里采用四面体方法[10],在简约布里渊区中取网格点,把简约布里渊区分割为很多小四面体,知道了每个小四面体对积分的贡献,所有小四面体贡献之和即为所求积分.每个小四面体上的矩阵元取小四面体四个顶点的平均值.

为了和体材料 ZnS 和 ZnSe 的光学性质相比较,我们还计算了这两种材料的光学介

电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$.

3 计算结果与结论

我们用 LMTO 能带方法计算 ZnS 和 ZnSe 的能带结构,在计算中,根据上述介绍的加调整势方法进行带隙修正.图 2 给出 ZnSe 的 LMTO 能带结构,图中实线为加调整势算出的能带结果,虚线为未加调整势算出的能带结果.调整势参数由 ZnSe 在主要对称点的带隙值定出.从图 2 可以看出,加入调整势后,对最高三个价带产生影响很小,对导带有明显影响,各个导带在不同 K 点的上移值不同,但导带底的 Γ, X, L 点能量高低次序不变.在得到较准确的 ZnS 和 ZnSe 能量本征值与本征波函数的基础上,根据(3)式计算它们的光学介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$.图 3 和图 4 给出 ZnS 和 ZnSe 的 $\varepsilon_2(\omega)$的理论计算结果,用实线表示;同时还给出它们的实验值,用虚线表示.从图 2 和图 3 可看出,它们的主要吸收峰 E_1 和 E_2 的能量位置和实验值基本一致、峰值高度与实验值相差很小、吸收形状基本一致,说明 ZnS 和 ZnSe 的 $\varepsilon_2(\omega)$的理论计算值和实验值符合得很好.结果表明,添加调整势后,LMTO-ASA 方法得到的 ZnS 和 ZnSe 能量本征值和本征波函数基本准确,用来计算 $\varepsilon_2(\omega)$,结果还是可靠的.

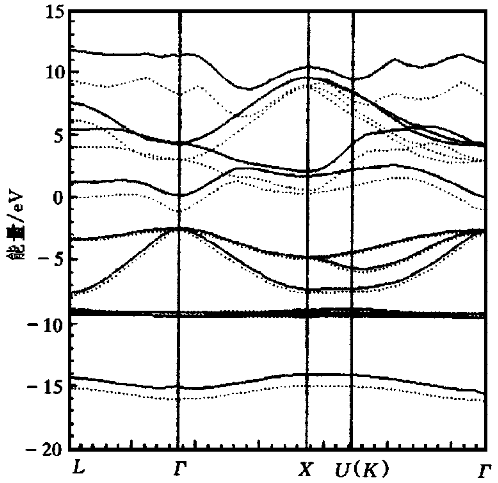

图 2 ZnSe 的 LMTO 能带结构

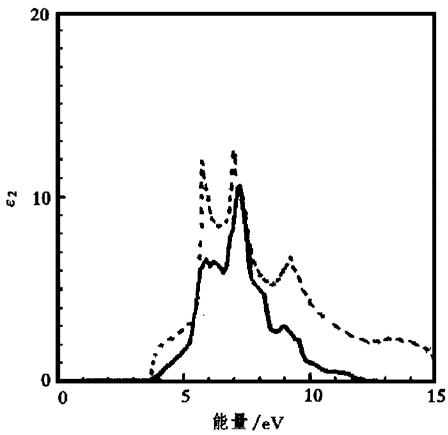

图 3 ZnS 的光学介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$

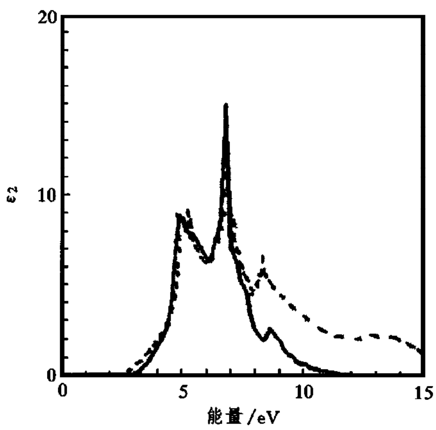

图 4 ZnSe 的光学介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$

在计算$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$的光学性质时,先计算它们的能带结构.我们把ZnS和ZnSe体材料调整势V_0和r_0参数移植到超晶格原胞中去,进行带隙修正.图5给出$(ZnS)_1/(ZnSe)_1(001)$的能带结构.从图5可看出,$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$是直接带隙材料,价带顶和导带底都在Γ点,带隙值为3.29 eV,仍然是宽带隙材料.考虑到四角晶系的各向异性,我们分别计算z方向和x方向偏振的$\varepsilon_2(\omega)$.由于超晶格对称性比体材料低,用四面体方法在动量空间求积分时,简约布里渊区中取的K点数要比体材料多.图6给出$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$的$\varepsilon_2(\omega)$理论计算结果,实线表示z方向偏振的$\varepsilon_2(\omega)$,虚线表示x方向偏振的$\varepsilon_2(\omega)$.从图6看出,沿z方向偏振的$\varepsilon_2(\omega)$,跟体材料ZnS和ZnSe的$\varepsilon_2(\omega)$相比,发现形状有很大差别,但接近两种材料的平均结果.$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$的第一主吸收峰在5.92 eV,与ZnS的E_1主吸收峰5.93 eV相对应;$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$的第二、第三主吸收峰在6.73和7.00 eV,与ZnSe的E_2主吸收峰6.60 eV相对应;$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$的第四主吸收峰在7.13 eV,与ZnS的E_2主吸收峰7.15 eV相对应.$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$在相当宽的能量范围内有较高的光谱响应,结合了两种体材料光学性质的特点,因而具有优良的光学性质.对于其他层数的$\varepsilon_2(\omega)$的计算结果也得到相似的结论.

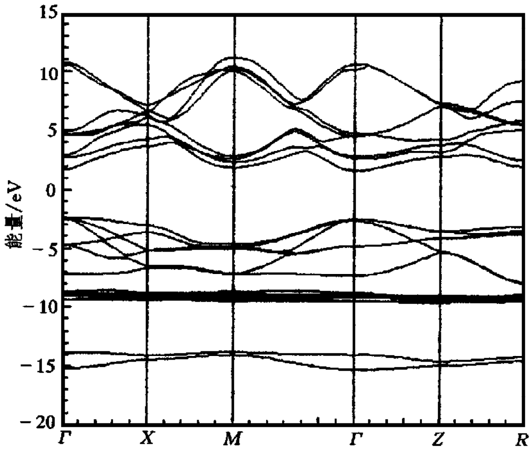

图5　$(ZnS)_1/(ZnSe)_1(001)$的LMTO能带结构

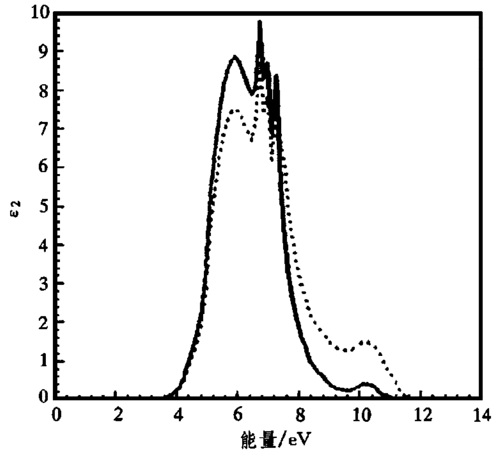

图6　$(ZnS)_1/(ZnSe)_1$的光学介电函数虚部$\varepsilon_2(\omega)$

用LMTO能带方法计算Si衬底上$(ZnS)_1/(ZnSe)_1(001)$的能带结构,得出该系统为直接带隙材料,仍是宽带隙材料.该超晶格系统结合了ZnS和ZnSe光学性质的优点,在相当宽的能量范围内有较好的光谱响应,因此可以预计在Si衬底上外延生长$(ZnS)_n/(ZnSe)_n(001)$超晶格材料,并应用于光电器件制作,这样的光电器件将会有很大的应用潜力.

[1]　L. T. Romano *et al.*, *Phys. Rev.*, **B52**(1995), 11201.
[2]　O. K. Andersen *et al.*, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
[3]　O. Madelung *et al.*, Landolt-Bornstein, New Series(Springer, Berlin, 1982), p. 126.
[4]　N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 5753.

[5] M. Cordona *et al.*, *Phys. Rev.*, **B38**(1988), 1806.
[6] M. Schmid *et al.*, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 14579.
[7] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids (Pergamon, New York, 1975), p. 154.
[8] M. Alouani *et al.*, *J. Phys.* E, **16**(1986), 473.
[9] C. Koenig and M. A. Khan, *Phys. Rev.*, **B27**(1983), 6129.
[10] O. Jepsen and O. K. Andersen, *Solid State Commun.*, **9**(1971), 1763.
[11] J. L. Freeouf, *Phys. Rev.*, **B7**(1973), 3810.

THE OPTICAL PROPERTIES OF STRAINED SUPERLATTICE $(ZnS)_1/(ZnSe)_1(001)$

LI KAI-HANG HUANG MEI-CHUN
(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen* 361005)
(Received 29 October 1996; revised manuscript received 27 March 1997)

ABSTRACT

The linear muffin tin orbitals method was adopted to calculate the band structures of the strained superlattice $(ZnS)_1/(ZnSe)_1(001)$ grown on the Si substrate. In our calculation the external adjusted potential was used to overcome the problem of too small a band gap in it. On the basis of relatively accurately calculated band structure and wave function for this system, we calculated the imaginary part of dieletric function of the superlattice system. The results showed that the optical properties of $(ZnS)_1/(ZnSe)_1(001)$ grown on the Si substrate consisted of the optical properties of bulk ZnS and of bulk ZnSe, and they have rather good optical response over a wide range of photon energy; futhermore, the superlattices are direct band gap materials. Thus the superlattices will become the promising materials for optoelectronic device applications.

PACC: 7865; 7125T; 7360