

硫族化合物半导体 CdSe, CdTe 和 SnSe 的电子结构

段文晖 顾秉林 朱嘉麟

清华大学物理系, 北京, 100084

1989 年 1 月 14 日收到

本文在局域密度近似下利用从第一原理出发的标量相对论 (scalar-relativistic) 自洽 LMTO-ASA 方法, 计算了 CdSe, CdTe 和 SnSe 的能带结构. 计算中在高对称间隙点引入“空球”, 晶体势的非球对称分量也得到了适当的考虑. 计算结果与其它非自洽计算结果及实验结果进行了比较和讨论.

PACC: 7125T; 7120; 7280E

一、引 言

20 年来硫系化合物中的 II-VI 和 IV-VI 族化合物半导体一直得到广泛重视. IV-VI 族半导体作为红外辐射的发生和探测器有特别的应用, 某些 IV-VI 族半导体还具有铁电性和超导电性, 这类半导体中的空位杂质现象也是人们感兴趣的焦点^[1-4]. II-VI 族半导体广泛用于光敏探测器和各种可见显示系统, 对于其薄膜性质的研究也开展得很多^[5-7]. 近年来兴起的半导体材料设计工作中, 对硫族化合物及其合金 I-III-IV-()-VI, $A^{I,II}B^{III}C^{VI}$ 等新型材料的研究也得到了迅速发展^[8,9]. 为了预测这些新型材料的宏观性质, 对硫族半导体电子结构进行深入理论分析是很有意义的.

对于半导体材料电子结构研究, 过去主要局限于经验能带方法, 如紧束缚方法 (LCAO) 和经验赝势方法 (EPM) 等^[10,11]. 这些方法的计算依赖于经验确定哈密顿量矩阵元和赝势参量, 具有一定的人为性, 难以应用于新材料的探讨. 作为从第一原理出发的能带计算方法, 线性 Muffin-tin 轨道方法 (LMTO)^[12,13] 在处理各种材料时获得了很大成功. 本文利用 LMTO 方法计算了 II-VI 族半导体 CdSe, CdTe, 和 IV-VI 族半导体 SnSe 的能带结构. 考虑到半导体材料晶体结构的低对称性, 处理中在高对称空隙点引入“空球”^[14], 并考虑了晶体势的 $l=3$ 阶非球对称分量的影响^[15]. 计算结果与实验结果进行了比较, 也与其它方法的理论计算结果进行了比较和讨论. 这对以后设计以这些材料为基底的新材料可能有帮助.

二、理论方法

本文采用基于 Kohn-Sham 局域密度泛函理论的自洽 LMTO 方法计算能带结构^[13]. 其中有效单电子方程中的交换-关联势采用 Vosko, Wilk 和 Nusair 对均匀电子气的多体结果, 把交换-关联势写成定域密度的一个泛函^[14]. 除了自旋-轨道耦合之外的所有相对论效应得到了考虑. 晶体势的 Muffin-tin 近似用原子球近似 (ASA) 代替以简化计算. 在 ASA 近似中, 整个晶体体积用以原子位置为中心的重叠球表示, 重叠的原子球体积之和等于晶体体积, 在原子球内的晶体势采用球对称势近似. 与 Muffin-tin 近似相比, ASA 近似允许晶体势在整个晶胞内都可以有空间上的变化, 但同时导致了几何残缺, 应用 Andersen 为消除这项误差而作的一级修正 (组合修正项)^[12]. 但如果原子球重叠过大, 以上修正仍无法保证计算的正确性. 这个问题在半导体能带计算中尤为明显.

半导体材料一般具有比较开放的晶体结构. 例如在闪锌矿结构 (半导体材料最常见的晶体结构之一) 中 [111] 方向上, 在 $q_1 = (0, 0, 0)$ 和 $q_2 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)a$ 上有原子, 而 $q_3 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)a$, $q_4 = \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)a$ 上没有原子. 这时如果采用相切的原子球, 空间的占据率最大为 34%, 占据率很低, 采用 Muffin-tin 势模型则意味着计算中选取的晶体势至少在 68% 的空间区域内是常数势, 而这显然与真实晶体势差别过大. 如果采用前面所述的 ASA 势模型, 原子球之间的重叠又将太大. 本文应用 Keller^[14] 提出的在高对称间隙点引入“空球”的方法, 这样可以减少原子球的重叠, 也使得所选取的 ASA 势更接近真实的晶体势. 所以氯化钠结构的 SnSe 和闪锌矿结构的 CdSe, CdTe 都可用基元由 4 个原子球组成的面心立方格子描述, 见表 1. “空球”相当于具有核电荷 $Z = 0$ 的原子球.

表 1 不同晶体结构的面心立方格子描述

$$(q_1 = (0, 0, 0), q_2 = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)a, q_3 = \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)a, q_4 = \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)a,$$

q_1, q_2, q_3, q_4 表示基元中 4 个原子球的位置)

位置 结构	q_1	q_2	q_3	q_4
氯化钠结构	Na	空球 1	Cl	空球 2
闪锌矿结构	Zn	S	空球 1	空球 2

以上处理是用适当选择范围的球对称势描述晶体势, 但真实的晶体势并不是球对称的, 它可用球谐函数展开

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{\infty} V_n(\mathbf{r}) \sum_{m=-n, \dots, n} a_{nm} Y_{nm} + V_0(\mathbf{r}).$$

对具有反演对称性的晶体, 晶体势的最小阶非球对称分量为 $l = 4$ 阶分量, 可以不考虑非球对称分量的影响. 闪锌矿结构并不具有反演对称性, 真实晶体势的最小阶非球对称分量为 $l = 3$ 阶分量, 这一项在其非球对称分量中起主要作用. 根据对称性, 可以得到这一项的具体形式

$$\Delta V(\mathbf{r}) = V_3(\mathbf{r})i^3(Y_{32}(\mathbf{r}) - Y_{32}(\mathbf{r})).$$

很明显 $\Delta V(\mathbf{r})$ 具有闪锌矿结构的对称性. 可以说, 正是通过这项非球对称势的影响, 电子才感受到四面体键的影响. 计算中 $\Delta V(\mathbf{r})$ 是通过微扰处理引进的.

在本文计算中, 波函数的 Muffin-tin 轨道基包括了 s, p, d Muffin-tin 轨道. 晶体基元中各原子球的相对大小是计算中可选择的参量. 由于在远离离子实的区域内真实晶体势场是比较平坦的, 在 ASA 近似适用范围内 (即原子球之间的重叠不大) 调整原子球的相对大小对计算结果的影响并不大^[19]. 计算中 4 个原子球取等同大小以保证不同的原子球之间重叠最小. 这种选择业已证明对闪锌矿结构和氯化钠结构的化合物都能给出满意的结果^[15, 30].

三、能带结构与讨论

1. CdSe 与 CdTe

CdSe 与 CdTe 都是闪锌矿结构, 相应的晶格常数分别为 $6.05 \text{ \AA}$ 和 $6.478 \text{ \AA}$ ^[17]. 图 1 和图 2 中分别列出 CdSe 和 CdTe 的能带图, 图 3 中给出 CdTe 的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS).

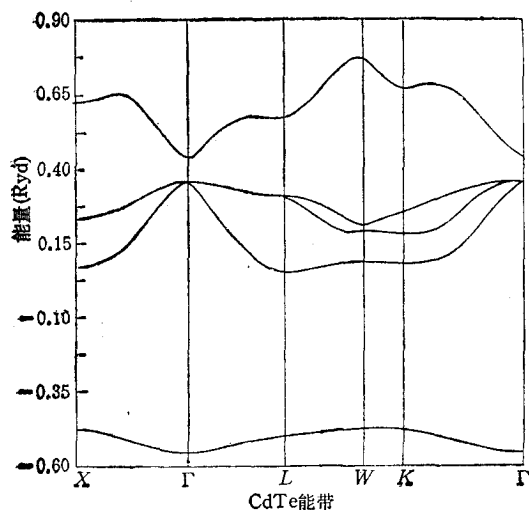


图1 CdSe 的能带图

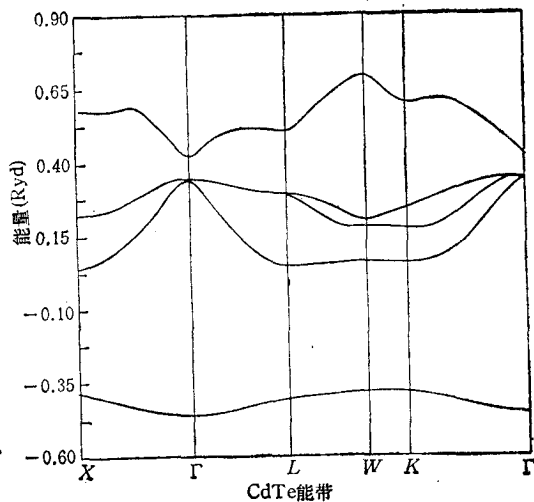


图2 CdTe 的能带图

可以看到 CdSe 和 CdTe 都是直接能隙半导体, 导带底与价带顶都在 k 空间的 Γ 点. Γ 点的电子和空穴 (包括“重”空穴和“轻”空穴两种有效质量不同的空穴) 对材料的电

导性质起决定性的作用. 从图 3 可以看出, 最低的一条价带是窄带, 宽度约为 1.0eV , 几乎完全由 Te 的 s 分波组成, 距第 1 条价带有一个相当大的能隙(约 7.0eV). 第 2 条价带主要是 Cd 的 s 分波和 Te 的 p 分波混合而成. 第 3, 4 条价带混合在一起, 比较宽, 其中 Te 的 p 分波起了主要作用. CdSe 与 CdTe 的能带结构极为相似, 主要的差异在于最低价带与上面价带之间的能隙大小上, 这主要是由于 Se 和 Te 的 s 波电子相对于 p 波和 d 波电子的能量差不同而导致的.

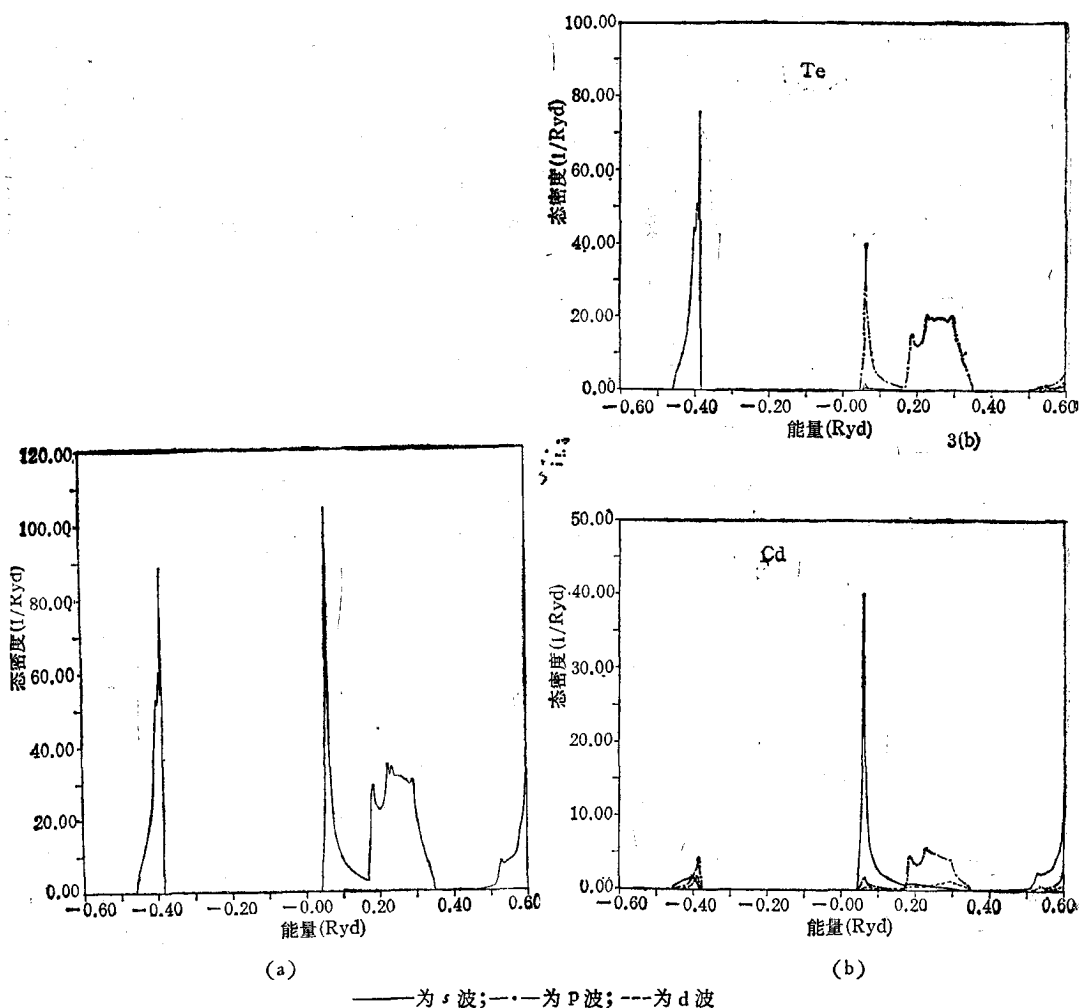


图 3 CdTe 的 TDOS(a) 和 PDOS(b)

表 2 中给出布里渊区高对称点上 CdTe 的能量本征值, 并与其它理论计算和实验结果进行了比较(为了与他人结果比较, 能量单位作了换算, 下同).

表 2 中第一列是没有考虑非球对称势影响时我们的计算结果, 第二列是引入非球对称势后的计算结果. 考虑了非球对称势后导带能量更接近实验值, 但价带能量基本不变. 这从非球对称势的具体形式也可看出, 它的作用将使高阶 Muffin-tin 轨道得到填充, 即对导带的影响更大一些.

表 2 CdTe 的能带结构
(以价带顶为零点, 单位为 eV)

	本文 LMTO	本文引入非球 对称势后 LMTO	LCAO ^[10]	OPW ^[18]	NL-EPM ^[11]	实验
Γ_1	-11.13	-10.99	-10.1		-11.07	
Γ_{15}	0.0	0.0	0.0	0.0	$\begin{cases} -0.89 \\ 0.0 \end{cases}$	
Γ_5	0.88	1.01		2.8	1.59	1.8—1.9 ^c
Γ_{15}	5.09	5.14		5.8	$\begin{cases} 5.36 \\ 5.61 \end{cases}$	6.1—6.3 ^c
X_1	-10.04	-9.99	-9.7		-9.12	-8.8±0.3 ^b
X_3	-4.19	-4.13	-3.7		-5.05	$\begin{cases} -5.1±0.2^a \\ -4.7±0.2^b \end{cases}$
X_5	-1.78	-1.76	-1.4		$\begin{cases} -1.98 \\ -1.60 \end{cases}$	-1.8±0.2 ^a
X_7	2.77	3.03		4.2	3.48	
X_9	2.81	3.29			3.95	
L_1	-10.32	-10.25	-9.8		-9.64	
L_3	-4.3	-4.20	-3.5		-4.73	
L_5	-0.70	-0.72	-0.7		$\begin{cases} -1.18 \\ -0.65 \end{cases}$	$\begin{cases} -0.9±0.3^a \\ -0.7±0.2^b \end{cases}$
L_{15}	1.97	2.15			2.82	
L_3	5.49	5.68			6.18	
$X_1^c - X_7^c$	-4.55	4.79		5.2		5.1 ^c
$X_3^c - X_5^c$	0.04	0.26		-0.1		0.5 ^c
$L_1^c - L_3^c$	2.67	2.87		3.8		3.5—3.6 ^c
$L_5^c - L_7^c$	3.52	3.53		3.0		3.3—3.4 ^c

^a 见文献[19,20]; ^b 见文献[21,22]; ^c 见文献[18]

除了最低价带的能量值之外,计算得到的价带能量与实验值基本符合.最低价带的能量偏低主要是由于计算中引入了“冻芯”近似^[13],Cd 的 4d 电子置入“冻芯”之内,视为原子实.实验上表明 Cd 的 4d 电子与 Te 的 s 电子能量相差不大,对最低价带应产生影响.更准确的 LMTO 计算应分为两个能量区间进行^[13],在一个能量区间内计算 Te 原子的 s 带和 Cd 原子的 4d 带,另一个区间进行更高价带的计算,最后把两个结果搭配起来.事实上,最低价带与上面价带能量相差很大,对电导性质几乎没有影响,精确计算意义不大.

可以看出,计算给出偏低的能隙,普遍认为这是局域密度近似带来的必然结果^[23,24].采用非局域经验赝势法(NL-EPM)给出较准确的能隙值和导带能量,但作为一种经验方法,它依赖于赝势参量的经验选择.从材料设计的角度考虑,探索新材料首先要有从第一原理出发的计算方法与之配合,LMTO 计算具有普遍性.

表 3 中给出 CdSe 和 CdTe 的电荷填充与转移情况.

可以看到两个空球内转移进了数目不小的电荷,且两个空球并不等价,空球的引入对

表3 CdSe, CdTe 电荷填充与转移

	CdSe				CdTe			
	Cd	Se	空球 1	空球 2	Cd	Te	空球 1	空球 2
n_s	0.625	1.776	0.228	0.183	0.774	1.709	0.245	0.182
n_p	0.581	3.714	0.285	0.199	0.745	3.334	0.320	0.220
n_d	0.145	0.040	0.141	0.081	0.164	0.050	0.161	0.097
电荷转移(Q_c)	-0.649	-0.470	0.654	0.463	-0.317	-0.907	0.726	0.499

计算是必不可少的。为了简单地估计原子间的有效电荷转移,应用了有效电荷概念^[15]

$$Q_{c\text{有效}} = Q_c + 2Q_{Em2} - Q_{Em1},$$

$$Q_{a\text{有效}} = Q_a + 2Q_{Em1} - Q_{Em2},$$

式中 $Q_{c\text{有效}}$ 表示阳离子得到的有效电荷; $Q_{a\text{有效}}$ 表示阴离子得到的有效电荷; Q_c , Q_a , Q_{Em1} , Q_{Em2} 分别表示 4 个原子球内的电荷得失。

得到两种材料的有效电荷分布分别为 $\text{Cd}^{1.62}\text{Se}^{6.38}$, $\text{Cd}^{1.95}\text{Te}^{6.05}$ 。CdSe 和 CdTe 基本上都是共价键性的,但离子键性也占一定比重,尤其在 CdSe 中。

2. SnSe

SnSe 是 IV-VI 族化合物中立方晶系和正交晶系材料的分界线。它处于氯化钠结

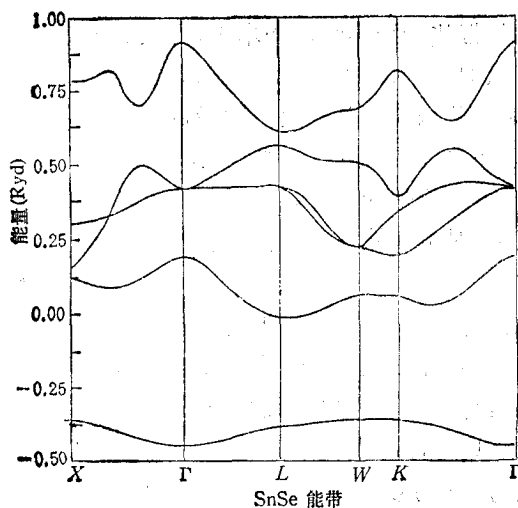


图4 SnSe 的能带图

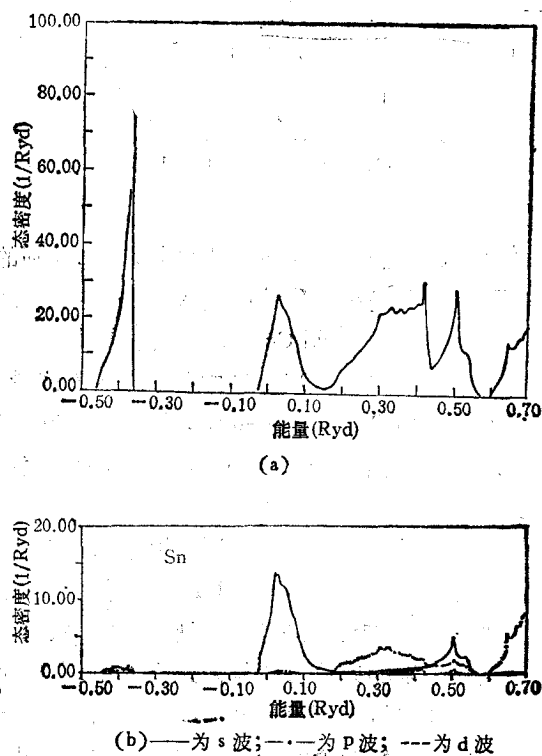


图5 SnSe 的 TDOS (a)和 PDOS(b)

构,是亚稳态,室温下它处于扭曲的氯化钠结构.为了简单起见,只计算了氯化钠结构的 SnSe,晶格常数为 $5.99 \text{ \AA}$ [17].图 4 是计算得到的能带结构,图 5 给出相应的总能态密度和分波能态密度.

从能带和态密度可以看出,最低的价带几乎完全由 Se 的 s 分波构成;第 2 条价带主要由 Sn 的 s 分波构成,但其中包含了 Se 的 P 分波的作用;另外 3 条价带则包含了 Se, Sn 的各个分波的贡献,其中 Se 的 P 分波贡献最大.总的说来,与 CdTe 的情形一样,硫族元素的 s 电子对最上面的价带几乎没有什么影响.

从能带图可以进一步了解 SnSe 的性质. SnSe 是窄带直接能隙半导体,其导带底与价带顶都在 k 空间的 L 点.电导性质主要受到 L 点电子和空穴的影响.在 ΓK 方向价带上有一个卫星峰(几乎在 ΓK 的中点),卫星峰的能量 $\Sigma_{\max} = -0.18 \text{ eV}$.卫星峰相应的空穴有效质量约为 L 点相应空穴的有效质量的一半,其迁移率也有明显差别,对电导的贡献不容忽视.

表 4 SnSe 的能带结构
(以价带顶为零点,单位为 eV)

	本文 LMTD	实 验		本文 LMTD	实 验
Γ_1	-13.86		L'_1	-12.92	0.94 ^[24]
Γ_2	-5.10		L_1	-8.06	
Γ_{15}	-2.02		L_3	-1.95	
Γ_{15}	4.79		L'_1	0.0	
X_1	-12.66		L_1	0.57	
X'_1	-5.95		L'_1	1.36	
X_4	-5.58		$\Sigma_{\max}$	-0.18	
X_5	-3.64				
X_3	2.98				

表 5 价带谱峰位比较
(相对于价带顶,单位为 eV)

SnSe 峰	结 合 能	
	计算	实验 ^[25]
1'	0.95	1.0
1	2.11	2.3
2	7.41	7.3

表 6 SnSe 的电荷填充与转移

	Sn	E_{m1}	Se	E_{m2}
n_s	1.490	0.392	1.809	0.392
n_p	0.771	0.486	3.527	0.486
n_d	0.104	0.226	0.091	0.226
Q_v	-1.635	1.104	-0.593	1.104

在表 4 中给出布里渊区高对称点的能量本征值, 没有见到其他作者对这种材料能带结构的自治理论计算, 也没有直接的能隙实验值可以比较. 在表 5 中用计算的价带能态密度与 X 射线光电发射谱^[25]进行了峰位比较, 发现符合得很好, 这表明计算给出了正确的价带结构. 表 6 中给出电荷的填充与转移情况. 类似前面的方法, 可以得到有效电荷分布为 $\text{Sn}^{3.47}\text{Se}^{6.53}$, Se 得电子, Sn 失电子, 这与它们的泡利电负性是一致的.

四、结 论

本文是从微观第一性原理出发来研究半导体材料的性质. 计算给出了材料的能带结构, 并由此分析了材料的电导性质, 计算结果与实验基本相符. 目前在能带计算中广泛应用的自洽 APW, KKR 等方法都是用球对称的 Muffin-tin 势或 ASA 势代替真实的晶体势. 这样的近似对于密排过渡金属是相当好的, 可以给出满意的结果. 但半导体材料具有较低的对称性, 晶体势的非球对称分量影响较大. 计算表明, 这一影响必须考虑. 要完全考虑这一项的影响, Christensen 提出的赝 Muffin-tin 轨道概念可能是十分有用的^[27]. 本文计算给出了偏低的能隙, 这是交换-关联势的局域密度近似引起的^[23,24]. 这也是以局域密度泛函理论为基础的能带计算方法在半导体能带计算应用中有待改进的重要方面. Louie 等人^[28], Padijen 等人^[29]试图用准粒子理论解决这个问题, 计算复杂而结果并不理想. 此外, 更完善的计算还应该考虑自旋轨道相互作用. 在研究半导体的光学输运性质(如有效质量、迁移率等)时, 这项的影响较大. 此时应该采用完全相对论的 LMTO-ASA 方法.

- [1] Physics of IV-VI Compounds and Alloys, ed by S. Rabi, Gordon and Breach, Oxford, (1974).
- [2] K. Johnson, *Phys. Rev.*, **B5**(1972), 831.
- [3] P. Enders, *Phys. Stat. Sol.*, **B120**(1983), 735.
- [4] T. Suski, *Mater. Sci.*, **V11**(1985), 3.
- [5] R. H. Bube, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, ed. by M. Aven & J. S. Prener, North-holland, Amsterdam, (1967).
- [6] T. Amand, J. Collet, 18th International Conference on the Physics of Semiconductors, Stockholm, Sweden, (1986), p. 1453.
- [7] M. A. Berding, A. Sher, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **V5**(1987), 3009.
- [8] G. Mula *et al.*, *Prog. Cryst. Growth & Charact. (GB)*, **V10**(1987), 217.
- [9] E. R. de Gil *et al.*, *Prog. Cryst. Growth & Charact. (GB)*, **V10**(1984), 15.
- [10] W. A. Harrison, Electronic Structure and the Properties of Solids, Freeman, San Francisco, (1980), p. 150.
- [11] J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev.*, **B14**(1976), 556.
- [12] O. K. Andersen, *Phys. Rev.*, **B12**(1975), 3060.
- [13] H. L. Skriver, The LMTO Method Springer, Berlin, (1984).
- [14] J. Keller, *J. Phys. C*, **4**(1971), L85.
- [15] A. Svane, Mössbauer Isomer Shifts and the Electronic of Solids. Doctor Thesis, University of Aarhus, (1985).
- [16] S. H. Vosko *et al.*, *Can. J. Phys.*, **58**(1980), 1200.
- [17] Handbook on Semiconductors, VI, ed. by W. Paul, Amsterdam, North-Holland, (1980).
- [18] I. M. Tsidilkovski, Band Structure of Semiconductors Pergamon, Oxford, (1982).
- [19] R. Pollak *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **29**(1973), 1103.
- [20] L. Ley *et al.*, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 600.
- [21] W. D. Grobman *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **29**(1973), 1508.
- [22] D. E. Eastman, *Phys. Rev.*, **B9**(1974), 3473.
- [23] L. J. Sham, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1888.

- [24] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 1884.
- [25] R. B. Shalvoy *et al.*, *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 2021.
- [26] P. B. Littlewood, *J. Phys. C*, **13**(1980), 4855.
- [27] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B29**(1984), 5547.
- [28] S. Louie *et al.*, International Journal of Quantum Chemistry Symposium, (1987), p. 31.
- [29] P. Pajen *et al.*, International Journal of Quantum Chemistry Symposium, (1987), p. 45.
- [30] G. B. Bachelet, N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 879.

ELECTRONIC STRUCTURE OF CHALCOGEN COMPOUNDS CdSe, CdTe AND SnSe

DUAN WEN-HUI GU BING-LIN ZHU JIA-LIN

Department of Physics, Qinghua University, Beijing, 100084

(Received 14 January 1989)

ABSTRACT

The electronic structure of CdSe, CdTe and SnSe are studied using the first-principle scalar-relativistic LMTO-ASA method in the local-density approximation. In the calculation, extra "empty" spheres are introduced on high-symmetry interstitial sites in zinc-blende crystal structure and NaCl crystal structure, and a correction for the leading non-spherical component of the crystal potential is incorporated. The calculated results are compared with the experiment and other non-selfconsistent calculation.

PACC: 7125T; 7120; 7280E