

ZnSe/GaAs(100)界面电子结构的计算*

杨仕娥 马丙现 贾 瑜 申三国 范希庆

(郑州大学材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(1997 年 12 月 22 日收到; 1998 年 2 月 23 日收到修改稿)

利用形式散射理论的格林函数方法, 采用紧束缚最近邻近下的 sp^3s^* 模型, 计算了 ZnSe/GaAs(100) 两类界面 (Se/Ga 和 As/Zn 界面) 的电子结构. 分别给出了两类界面的界面带结构和波矢分辨的层态密度及其分波态密度. 计算结构表明, 在 ZnSe/GaAs(100) 两类界面的禁带隙中均无界面态, 而在其价带区均存在三条束缚的界面带和四条半共振带; 通过比较, 分析了两类界面的界面态特征及其来源.

PACC: 7340

1 引 言

随着半导体异质结在技术中的广泛应用, 对半导体界面性质的研究已成为一个重要的课题, 但早期的研究多集中于 IV/III-V 及 III-V/III-V 半导体界面^[1-5]. 近年来, 随着分子束外延 (MBE) 和金属有机物化学汽相沉积 (MOCVD) 技术的迅速发展, 宽带隙的 II-VI/III-V 异质结日益受到重视. 特别是 II-VI 族蓝绿激光二极管的研制成功^[6] 及其在高密光盘和全色显示仪等方面潜在的应用前景, 进一步激发了众多研究者的兴趣. 目前普遍认为, 异质结中的界面电子结构是决定半导体器件的工作性能和寿命的关键因素. 在 II-VI/III-V 异质结中, ZnSe/GaAs 界面因其晶格匹配 (失配度为 0.27%), 热膨胀系数高度相容及成熟的衬底技术而成为人们研究的焦点. 有关这方面的实验很多^[7-13], 而理论研究却很少见, 且多限于带阶的计算^[14,15]. 因此, 从理论上研究 ZnSe/GaAs 界面性质, 尤其是详细描述其电子结构, 对改善半导体激光器的性能和提高其寿命等方面有着重要的指导意义.

Pollmann 等^[2,3,16,17] 的形式散射理论方法, 曾有效地用于半导体表面, 界面及缺陷电子结构的计算. Pollmann 等^[2,3] 用该方法计算过 Ge/GaAs(100) 界面的电子结构, 其结果与 Pickett 等^[1] 用自洽方法计算的结果符合得很好. 该方法不仅能够直接有效的计算由局域微扰势引起的态的变化, 而且其计算量要比集团原子方法 (cluster methods) 和平板方法 (slab methods) 小得多. 本文在形式散射理论的框架下, 采用最近邻的 sp^3s^* 模型, 计算了两类 ZnSe/GaAs(100) 界面电子结构, 分别给出了界面带结构和波矢分辨层态密度及其分波态密度.

* 河南省自然科学基金资助的课题.

2 理论方法

将散射理论方法用于描述两块相互接触的半无限大固体的思想,最早是由 Foo 和 Wong^[18] 提出用来处理线性链的,后来被多次推广用于描述三维体系^[19,20]. 该方法将界面看作两块无穷大晶体受到一个局域的微扰,或者说通过引入一个合适的局域微扰势,将两块无穷大晶体耦合起来,形成异质结. 本文所用的理论方法与研究表面时相似,所不同的是,在处理界面时,未微扰体系包括两块原本无相互作用的,晶格匹配的无限大晶体,因此,为了方便,通常将其中的物理量表示成二分量的形式.

该方法具体的步骤是,首先我们定义一个未微扰体系的哈密顿 H_0 . 然后需引入一套合适的基矢组来表示 H_0 的本征态. 本文采用 Vogl 等^[21] 给出的经验紧束缚哈密顿来描述体材料,相应的波函数用原子轨道基矢展开. 第三步引入一个界面耦合势 U 作为体系所受到的局域微扰. 总哈密顿

$$H = H_0 + U \quad (1)$$

的本征值可由下面的 Dyson 方程求得:

$$G = G_0 + G_0 U G, \quad (2)$$

其中

$$H_0 = \begin{bmatrix} H_0^A & 0 \\ 0 & H_0^B \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$G_0 = \begin{bmatrix} G_0^A & 0 \\ 0 & G_0^B \end{bmatrix}. \quad (4)$$

这里 $G_0^{A(B)} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} [E + i\epsilon - H_0^{A(B)}]^{-1}$ 分别表示无穷大周期性固体 A 或 B 的单电子格林函数. 界面态由下式确定:

$$D(E) = \det \| 1 - G_0 U \| = 0. \quad (5)$$

计算时,取层轨道表象,布洛赫函数为

$$\Phi_q^{am\nu A}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_j e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_j + \mathbf{\lambda}_\nu^m)} \phi_\alpha^A(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j - \mathbf{\lambda}_\nu^m). \quad (6)$$

以上定义及其中符号的意义与作表面计算^[16]时相似,即其中 $\mathbf{r}_j$ 表示界面二维原胞倒格矢, $\mathbf{\lambda}_\nu^m$ 是表示二维原胞中原子位置的矢量, N_2 为二维格子中的布喇菲格点数, m, α, ν 分别表示界面原子的层数、原子轨道和界面原胞中的不同原子;二者唯一的区别是,对于界面,多了一个表示两种不同材料的指标 A. 耦合后材料 A 中第 m 层的态密度可表示为

$$N_m^A(\mathbf{q}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \sum_{\alpha\nu} \langle \phi_q^{am\nu A} | G | \phi_q^{am\nu A} \rangle. \quad (7)$$

材料 B 中的层态密度也有类似的形式.

产生界面的微扰可用下面的矩阵表示:

$$U = \begin{bmatrix} U_A & 0 & 0 & 0 \\ 0 & V_A & U_{AB} & 0 \\ 0 & U_{BA} & V_B & 0 \\ 0 & 0 & 0 & U_B \end{bmatrix}. \quad (8)$$

因为在最近邻近下,产生界面只涉及 4 个原子层,故该矩阵为 4×4 的形式,其中子矩阵的大小由二维原胞中轨道的数目决定.对于我们用 sp^3s^* 模型处理半导体(100)界面的情况,子矩阵都是 5×5 的. U_A 表示移去材料 A 中的一层原子,故其与在表面中的形式相同,即

$$U_A = u_A I, \quad (9)$$

其中 I 是一个 5×5 的单位矩阵, u_A 是个趋向无穷大的常数; U_B 表示移去材料 B 中的一层原子,形式与 U_A 相同.子矩阵 V_A 和 V_B 表示由于电荷转移引起的界面层在位矩阵元的变化.非对角子矩阵 U_{AB} 和 U_{BA} 表示界面层的耦合,计算时取对应矩阵元的算术平均值,其具体形式见参考文献[3].

3 计算结果

ZnSe/GaAs 异质结中 **Se/Ga(100)** 界面原子的几何构形如图 1(a) 所示,其中 y 和 z 为结晶学坐标轴,二维原胞由虚线标出;每个原胞中只包含一个原子,对应的布里渊区如图 1(b) 所示.计算中采用 Vogl 等^[21]给出的经验紧束缚哈密顿(ETBH),描述体带的紧束缚参量列在表 1 中.

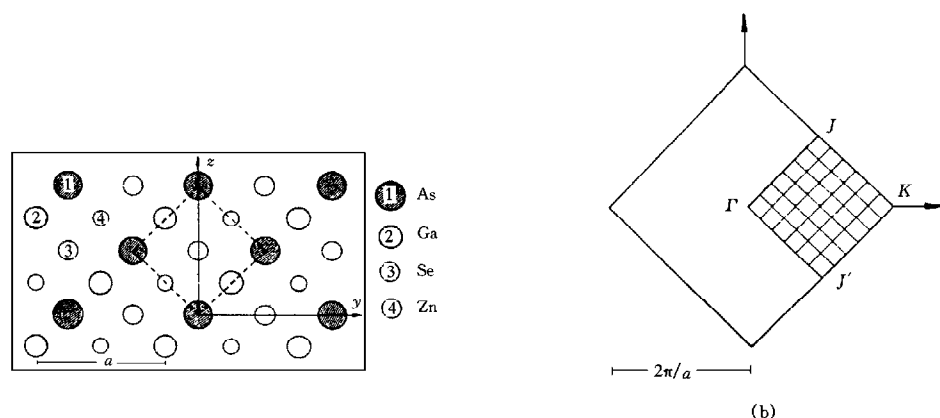


图 1 (a)是 **ZnSe/GaAs** 异质结中 **Se/Ga(100)** 界面两侧各两层原子的俯视图,1,2,3,4 分别表示 As, Ga, Se 和 Zn 原子,虚线连接的方框为界面原胞;(b)是与(a)对应的界面布里渊区,方格部分为简约布里渊区

3.1 界面带结构

为了区分不同类型的界面态,在图 2 中给出了 **ZnSe** 和 **GaAs** 的界面投影带结构.为了保持理论的一致性,在图 2 的计算中,采用了 Harrison 等^[22]的计算结果,取 **ZnSe/GaAs**

的价带带阶 $\Delta E_v = 1.42 \text{ eV}$, 计算时取 GaAs 的价带顶为能量零点. 带阶取不同值时对其计算结果的影响, 将在后面讨论.

表 1 GaAs 和 ZnSe 的紧束缚作用参量(eV^{-1})

	$E(s, a)$	$E(p, a)$	$E(s, c)$	$E(p, c)$	$E(s^*, a)$	$E(s^*, c)$	$V(s, s)$
GaAs	-8.3431	1.0414	-2.6569	3.6686	8.5914	6.7386	-6.4513
ZnSe	-11.8383	1.5072	0.0183	5.9928	7.5872	8.9928	-6.2163

	$V(x, x)$	$V(x, y)$	$V(sa, pc)$	$V(sc, pc)$	$V(s^*a, pc)$	$V(s^*c, pa)$	ΔE_v
GaAs	1.9546	5.0779	4.4800	5.7839	4.8422	4.8077	
ZnSe	3.0054	5.9942	3.4980	6.3191	2.5891	3.9533	-1.42

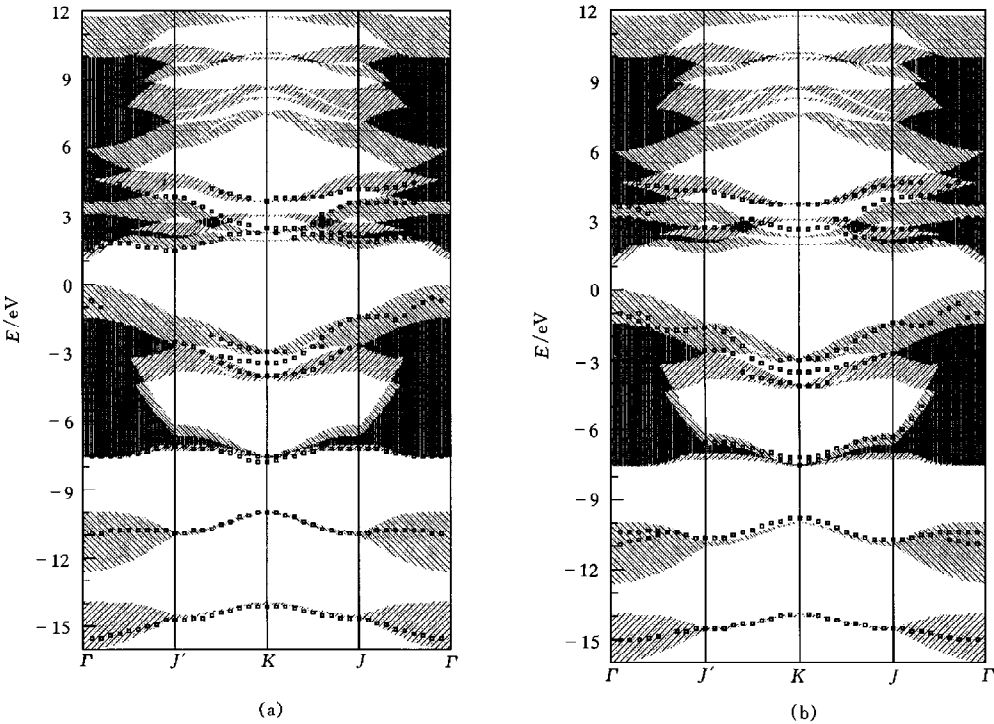


图 2 为 ZnSe/GaAs(100)界面的界面带结构 (a)对应于 Se/Ga 界面;(b)对应于 As/Zn 界面 图中用右斜线表示 ZnSe 的投影带;左斜线表示 GaAs 的投影带;灰色阴影表示二者的交叠部分

从图 2 中可以看出,两类界面在界面投影带的禁带隙中均无界面态,而在价带区均有三条束缚的界面带和四条明显的半共振带,且所有的界面带均位于界面投影带的带边附近.这是由于 ZnSe 和 GaAs 晶格匹配较好,且具有相似的电子结构,或者说二者形成界面的耦合作用可视为微扰.对 Se/Ga 界面,束缚的界面态均位于界面投影带带边的下方,而 As/Zn 界面的束缚态则位于界面投影带带边的上方,这主要是由于以上四类原子的原子势的强弱不同造成的,按电负性来量度,有 $\text{Zn} < \text{Ga} < \text{As} < \text{Se}$, 因此,相应于界面和体内键的强弱顺序为 $\text{Zn}-\text{As} < \text{Ga}-\text{As} < \text{Zn}-\text{Se} < \text{Ga}-\text{Se}$, 也就是说,界面 Ga—Se 键比

两种材料体内的 Ga—As 键和 Zn—Se 键都要强,而界面 Zn—As 键比两类体键都要弱.另外,图 2 中所有界面带的色散曲线均紧邻着体带边,即界面带的色散关系与对应的体带相似.实际上,这些界面带均来源于其相邻的体带,例如,对 Se/Ga 界面,位于 -14 — -15 eV 之间的界面带显然是来自 ZnSe 的 s 态电子的贡献,而 As/Zn 界面中位于 -9.8 — -11 eV 之间的界面带则是来自 GaAs 的 s 态电子的贡献.

3.2 波矢分辨的层态密度及其分波态密度

为了进一步分析界面态的特征及其来源,在图 3 中分别给出了 Se/Ga 界面和 As/Zn 界面在二维布里渊区高对称点 K 点的层态密度及其分波态密度,其中的虚线和实线分别对应于耦合前和耦合后的体系.为了清楚起见,对态密度图形作了 0.1 eV 的洛伦兹展宽.由于角分辨的层态密度与角分辨的光发射谱相对应,故其计算结果可以直接与实验值进行比较.

在图 3(a)和(b)中,分别给出了位于 Se/Ga 和 As/Zn 界面两侧各两层的层态密度.首先,在图 3 中可以看出与图 2 中完全一致的特征:即对两类界面,在价带区均有三个束缚态和四个半共振态;Se/Ga 界面的层态密度相对于耦合前完整晶体的层态密度向低能方向移动,而 As/Zn 界面的层态密度则向高能方向移动.以上两类界面中束缚态的位置与大块晶体中的受主和施主杂质态的特征相类似.这是因为在界面上每个 Se—Ga 键有 2.25 个电子,为施主键,而 As—Zn 键则只有 1.75 个电子,为受主键.其次是同一界面两侧层态密度移动的幅度,从图中容易看出,阴离子(As 和 Se)态密度的位移较小,而阳离子(Ga 和 Zn)态密度的位移则较大.这主要是由于阴离子有较强的离子势,故其是决定束缚态位置的主要因素,这一特征也可用电子数模型(electron counting)加以解释,以 Se/Ga 界面为例,在 Se—Ga 键中,Se 提供 6 个价电子,而 Ga 只提供 3 个价电子,故 Se 在该键中起主导作用.另外,图 3 中所有的界面束缚态都是高度局域的,而半共振态在界面一侧局域,在界面另一侧则较为扩展的.以上特征与 Pollmann 等^[2,3]所得的结果是相似的.

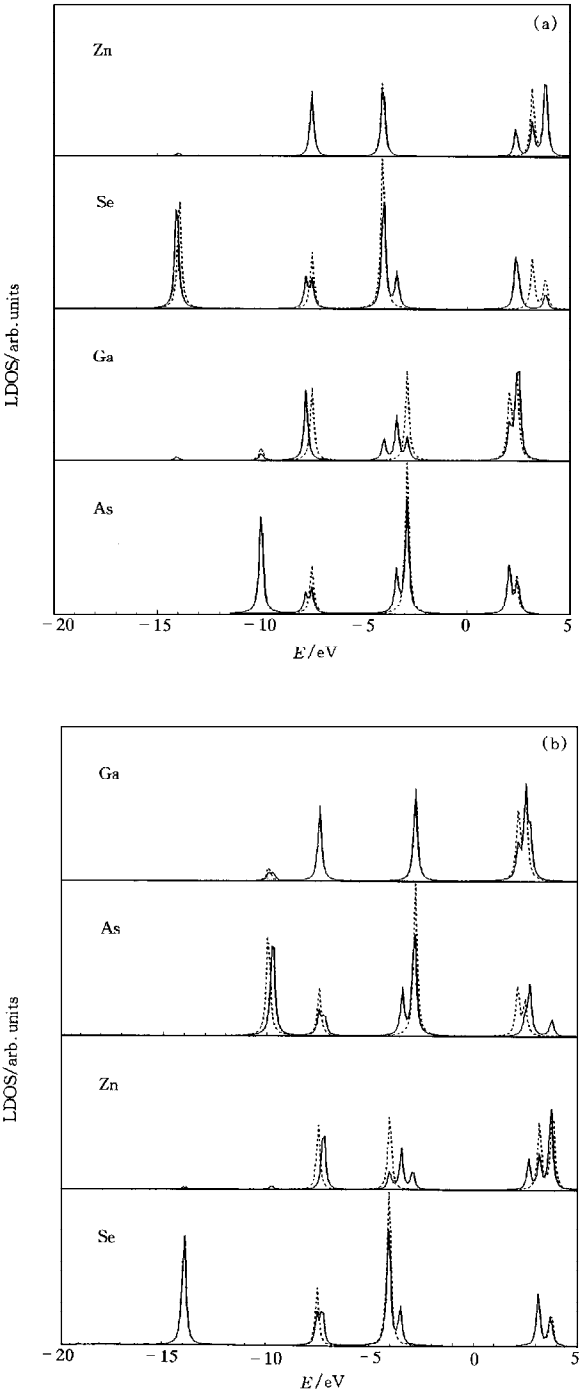
在图 3(c)和(d)中,分别给出与(a)和(b)中的界面层相对应的分波态密度.对 Se/Ga 界面,比较图 3(a)和(c)可以看出,价带区的四个半共振态主要体现 Se 和 Ga 的 p 态电子特征,由峰的相对高度可知,位于 -10 和 -2.9 eV 左右的半共振态主要来自 GaAs 的贡献,而位于 -7.5 和 -4.0 eV 左右的半共振态则主要来自 ZnSe 的贡献.位于低能区 -14 eV 左右的束缚态主要是 Se 的 s 态电子向 Ga 的 p 态转移的结果,位于 -7.8 eV 左右的界面态主要来自 Ga 的 s 分波和 Se 的 p 分波的贡献,而位于高能区 -3.4 eV 左右的界面态则体现了二者 p 态电子的特征.图 3(b)和(d)所示的 As/Zn 的界面态也有类似的特征.另外,ZnSe/GaAs(100)两类界面的界面态,主要体现的是阴离子(Se 和 As)的价电子特征,这与上面的结论也是一致的.

3.3 带阶对界面态的影响

异质结的带阶是界面研究中的主要问题之一.计算带阶的方法很多,不同方法算得的结果不尽相同,甚至相差很大.为了探讨带阶对界面态的影响,我们分别采用了实验值^[22] $\Delta E_0 = 1.10$ eV 及自洽计算值^[22] $\Delta E_0 = 1.59$ eV 重复了上面的计算.

计算结果表明,带阶不影响界面态的基本特征,即在界面投影带中,采用不同带阶值算得的界面带的数目及其与体带的相对位置关系基本保持不变.但界面带及 ZnSe 的体带

随带阶变化均有一定的平移,半共振带有的发生平移,有的则保持不动.以 Se/Ga 界面 K 点的层态密度为例,图 3(a)中位于 -14 eV 左右的界面态及 -7.5 和 -4.0 eV 左右的半共振态的平移量恰好等于带阶差,当 $\Delta E_0 = 1.10\text{ eV}$ 时,分别平移至 -13.7 , -7.2 和



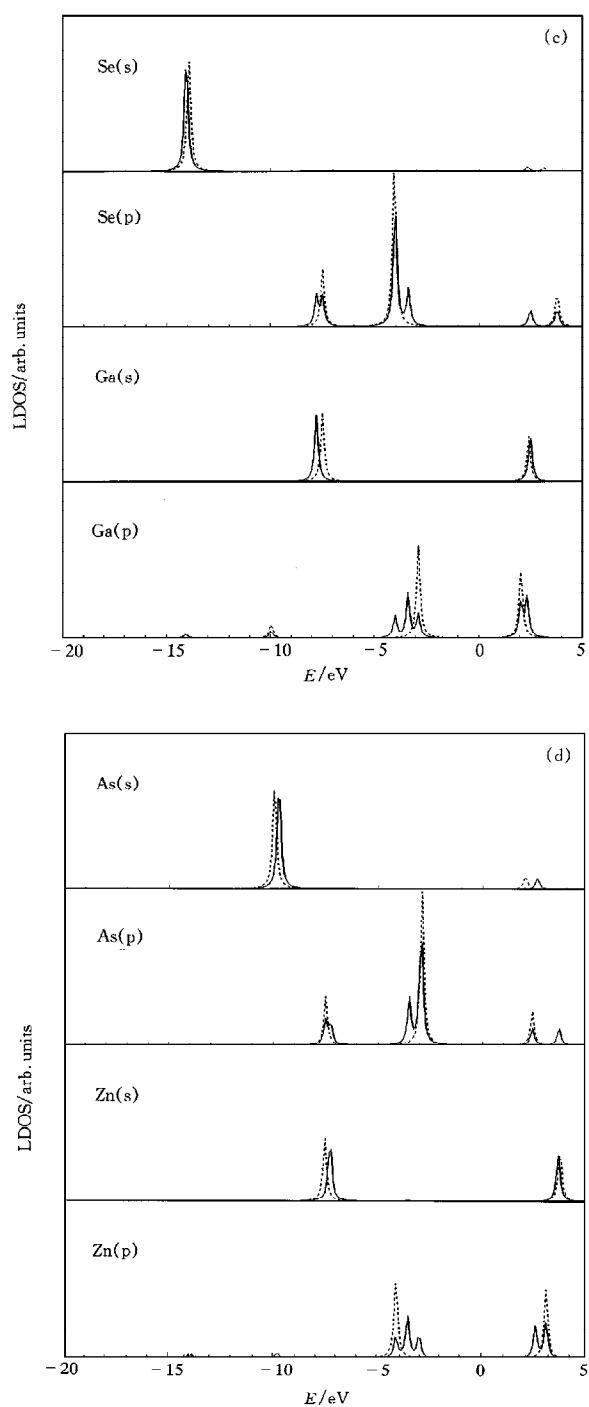


图3 表示 $\text{ZnSe/GaAs}(100)$ 界面两侧各两层波矢分辨的层态密度 (K 点) 及其分波态密度 (LDOS) (a) 和 (c) 对应于 Se/Ga 界面; (b) 和 (d) 对应于 As/Zn 界面; 虚线为相应的体的层态密度

-3.7 eV 左右;位于 -7.8 和 -3.4 eV 左右的界面态移动较小(约为 0.1 eV);而位于 -10 和 -2.9 eV 附近的半共振态则始终保持不动. 这一特征再次表明, 上述能级移动较大的三个态主要来自 ZnSe 的贡献, 它们可能是由于形成界面时界面层的 Se 与第二层的 Zn 之间的背向键中电子结构发生变化而引起的;保持不动的两个半共振态主要来自 GaAs 的贡献, 它们可能也是来源于界面附近 As—Ga 键中电子结构的变化;而另外的两个界面态则是界面层通过形成的 Se—Ga 键相互耦合的结果.

4 结 论

利用散射理论的格林函数方法, 采用最近邻的 sp^3s^* 模型, 计算了 ZnSe/GaAs(100) 界面的电子结构. 通过分析界面带结构, 层态密度及分波态密度, 我们发现: 在 Se/Ga 和 As/Zn 两类界面的禁带隙中均无界面态, 而在其价带区均存在三条束缚的界面带和四条半共振带.

- [1] W.E. Pickett *et al.*, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 815.
- [2] J. Pollmann and Sokrates T. Pantelides, *Solid State Commun.*, **30**(1978), 621.
- [3] J. Pollmann and Sokrates T. Pantelides, *Phys. Rev.*, **B21**(1980), 709.
- [4] C.A. Swarts *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **19**(1981), 551.
- [5] A. Madhukar and S. das Sarma, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**(1986), 1120.
- [6] M.A. Hasse *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **59**(1991), 1272.
- [7] Z. Yang *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**(1996), 2973.
- [8] G. Bratina, T. Ozzello and A. Franciosi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B14**(1996), 2967.
- [9] Zhonghai Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 82.
- [10] A.D. Raisanen *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 3301.
- [11] D. Li, J.M. Gonsalves and N. Otsuka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1990), 449.
- [12] L.H. Kuo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 2413.
- [13] D-W. Tu and A. Kahn, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A2**(1984), 511.
- [14] M.D. Pashley, *Phys. Rev.*, **B40**(1989), 10481.
- [15] Alexander Kley and Jorg Neugebauer, *Phys. Rev.*, **B50**(1994), 8616.
- [16] J. Pollmann and Sokrates T. Pantelides, *Phys. Rev.*, **B18**(1978), 5524.
- [17] Jia Yu, Fan Xi-qing, Ma Bing-xian, *Acta Physica Sinica.*, **46**(1997), 1999 (in Chinese).
- [18] E. Foo and H. Wong, *Phys. Rev.*, **B10**(1974), 4819.
- [19] D.N. Lowy and A. Madhukar, *Phys. Rev.*, **B17**(1978), 3832.
- [20] J. Pollmann. and S.T. Pantelides, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15**(1978), 1450.
- [21] P. Vogl, H.P. Hjalmarson and J.D. Dow, *J. Chem. Phys. Solid.*, **44**(1983), 365.
- [22] Xia Jian-bai, Zhu Bang-fen, *Semiconductor Superlattices Physics*, (Shanghai Science and Technology Press, 1995), 23 (in Chinese).

ELECTRONIC STRUCTURE OF THE ZnSe/GaAs(100) INTERFACES^{*}

YANG SHI-E MA BING-XIAN JIA YU SHEN SAN-GUO FAN XI-QING

(*Materials and Physics Reseach Laboratory of Zhengzhou University, Zhengzhou 450052*)

(Received 22 December 1997; revised manuscript received 23 February 1998)

ABSTRACT

We present results of a theoretical calculation of the electronic structure of the two polar ZnSe/GaAs(100) interfaces. The bulk electronic structure is described by the nearest neighbor tight binding formalism. Using the scattering theoretical method, we have obtained wave vector-resolved interface layer densities of states and the interface band structure. For both Se/Ga and As/Zn interfaces, there exist no interface states in the fundamental gap, but there are three interface bands and four semi-resonance bands in the valence-band region. Finally, we study the nature and origins of these bands by analysing orbital-resolved layer densities of states.

PACC: 7340

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Henan Province, China.