

半导体电子态理论简介 (III)

夏建白

(中国科学院半导体研究所)

四、非晶态半导体^[3,4]

非晶态半导体属于无序系统的物质。无序系统包括固溶体、非晶体、准晶体等,它们都不存在晶体的平移对称性。固溶体的特点是结构有序、组分无序。非晶体的特点是短程有序,长程(结构)无序。准晶体的特点是短程有序,长程部分有序,有点群对称性但无平移对称性。无序的分布都是随机的。与有序系统相比,无序系统有一些新的特点,例如局域化。

关于局域化问题,常用紧束缚方法来讨论,哈密顿量

$$H = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle \langle i| + V \sum_{i \neq j} |i\rangle \langle j|,$$

其中 ε_i 是原子态 $|i\rangle$ 的能量, V 是原子间的相互作用能量。对于晶体, ε_i 是常数。如果晶体是三维简单立方,则它的能带(取 $\varepsilon_i = 0$) 为

$$E(\mathbf{k}) = 2V(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

态密度如图 11(a) 所示, $-6V < E(\mathbf{k}) < 6V$ 。

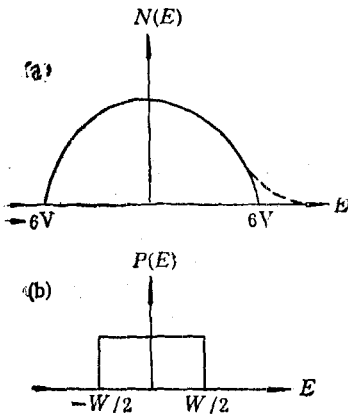


图 11 (a) 三维简单立方晶体的态密度(虚线是带尾态); (b) 原子态能量 ε_i 的随机分布

对于无序体系, ε_i 不是常数,它是随机分布的,分布几率 $P(E)$ 如图 11(b) 所示。如果 $W \gg V$, 则根据微扰论,

$$|\phi\rangle_E = |i\rangle + \frac{V}{E - E_i'} |i'\rangle + \frac{V^2}{(E - E_i'')^2} |i''\rangle + \dots$$

$|i'\rangle$ 是 $|i\rangle$ 的近邻原子, $|i''\rangle$ 是次近邻原子, ……。平均来说,

$$|E - E_i| \sim \frac{W}{4},$$

因此当 W 很大时,波函数按 $(\frac{V}{W})^N$ 衰减,

$$\left(\frac{V}{W}\right)^N \sim \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right),$$

其中 ξ 称为局域化长度,波函数称为局域波函数。这种情形称为局域化。

另一方面,如果 $W \ll V$,波函数可能是扩展态。由于无序,使得原来为 \mathbf{k} 的态经过一段平均自由程 l 以后变为 \mathbf{k}' 态。可以证明

$$\frac{l}{a} = 32\pi \left(\frac{V}{W}\right)^3.$$

因此,存在一个临界的 $(\frac{W}{V})_c$ 。当 $(\frac{W}{V}) > (\frac{W}{V})_c$ 时,波函数为局域态;当 $\frac{W}{V} < (\frac{W}{V})_c$ 时,为扩展态。在一维的情形下,可以证明,无论 W 多么小,波函数都是局域的, $(\frac{W}{V})_c \approx 0$ 。但是,在三维的情形下是否有扩展态,尚待证明。

存在无序时,晶体的能带边上出现带尾,如图 11(a) 所示。存在一个临界 E_c , 当 $|E| > E_c$ 时,波函数都是局域的;在能带中心, $|E| < E_c$ 时,波函数是扩展的。 E_c 称为迁移率边。

非晶态半导体是无序系统的一种特殊形态,也具有以上的一些基本特性。但是,要具体地计算非晶态半导体的态密度,带尾态,氢化、杂质对态密度的效应等还是很困难的。有下列几种计算模型。

1. 有限集团模型: 有人手工构造了一个大约由 200 个原子组成的连续无规网络 (CRN), 用计算机调整使得键长和键角的变化不超过一定范围。这一无规网络就用来模拟非晶态。它可以有各种变化,包含奇数环或不包含奇数环,包含悬键或包含饱和氢键等等。

2. 重复的无序元胞法: 用计算机组成一个大元胞,大元胞内是无序的,大元胞的边界设计得可以将大元胞周期地排列起来。它的优点是可以用计算晶体能带的方法计算,例如平面波基展开等。

3. 集团加 Bethe 格子的模型: 因为非晶态半导体是短程有序,长程无序,所以取一个模型,它的中心是一个小的晶体集团,这集团边界上的悬键用 Bethe 格子饱和。Bethe 格子保持了与金刚石或闪锌矿结构相同的配位数 4, 但是没有闭合环(见图 12)。Bethe 格子在实际空间中是无法实现的,但它部分反映了非晶态的特性(没有闭合环)。

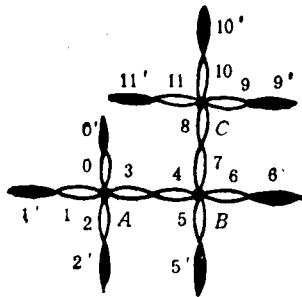


图 12 Bethe 格子模型

对于理想的 Bethe 格子,可以用格林函数方法计算它的态密度。设 0 为中心原子的一个键(见图 12),利用 Dyson 方程,可以写出 G_0, G_1, \dots 的方程 ($G_n = \langle n|G|0 \rangle$),

$$EG_0 = 1 + V_1 G_1 + V_1 G_2 + V_1 G_3 + V_2 G_0',$$

$$\begin{aligned} EG_1 &= V_1 G_0 + V_1 G_2 + V_1 G_3 + V_2 G_1', \\ EG_2 &= V_1 G_0 + V_1 G_1 + V_1 G_3 + V_2 G_2', \\ EG_3 &= V_1 G_0 + V_1 G_1 + V_1 G_2 + V_2 G_4, \\ &\dots \end{aligned}$$

引入传输函数 T ,

$$T = \frac{G_0'}{G_0} = \frac{G_1'}{G_1} = \frac{G_2'}{G_2} = \frac{G_4}{G_3} = \dots$$

可以证明,

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2EV_2} \{ -[E(2V_1 - E) - V_2^2 + 3V_1^2] \\ &\quad \pm \{ [E(2V_1 - E) - V_2^2 + 3V_1^2]^2 \\ &\quad - 4EV_2^2(E - 2V_1)^2 \}^{1/2} \}, \end{aligned}$$

$$G_0 = - \frac{(2V_1 + V_2 T - E)}{(3V_1 + V_2 T - E)(-V_1 + V_2 T - E)}.$$

图 13 画出了完整 Bethe 格子、有悬键的 Bethe 格子以及有氢饱和键的 Bethe 格子的态密度^[14]。图上可定性地看到带尾态,悬键、氢键产生的隙间态等。

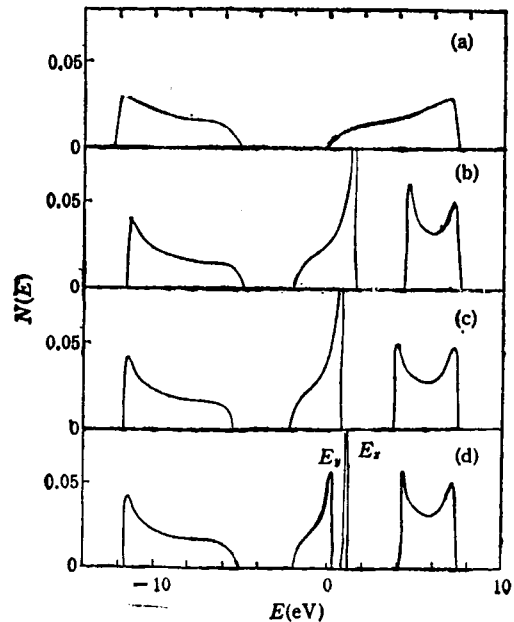


图 13 Bethe 格子的态密度
(a) 完整格子; (b) 有悬键; (c) 有饱和键;
(d) 同时有悬键和饱和键

五、半导体超晶格和量子阱^[15-18]

超晶格实际上是一种人造的晶体材料,它

具有平移对称性。在 x, y 方向具有与原来晶体相同的周期性, 在 z 方向, 它具有比原来晶体长得多的周期,

$$L = (m + n)a,$$

其中 a 是原子层厚度, m, n 分别是 A, B 材料的原子层数。它的一个元胞里包含了 $2(m+n)$ 个原子。对于薄层超晶格 $m+n < 10$, 可以用通常的能带计算方法计算。一般超晶格 $m+n \sim 100$, 通常的能带计算方法就不再适用。

1. 有效质量方法

电子的有效质量方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + \Delta V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}),$$

其中 m^* 是电子的有效质量, $\Delta V(\mathbf{r})$ 是微扰势。对超晶格来说, 如果每一种材料足够厚 (>10 原子层), 则它的内部受边界影响较小 $\Delta V(\mathbf{r}) = 0$, 但在边界处 $\Delta V(\mathbf{r}) \neq 0$, 关键是这两种材料的有效质量方程在边界上如何衔接起来。

有效质量方程中的能量是相对于带边而言的。因此对图 14 中的 GaAs 导带 (用 1 标记)

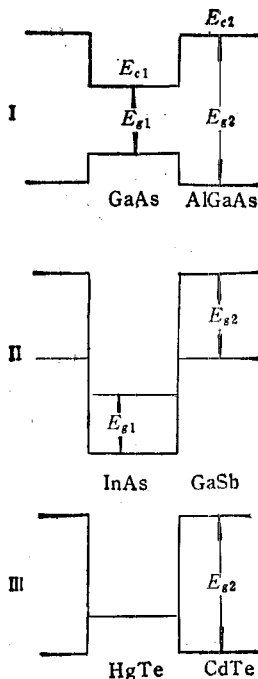


图 14 三类超晶格的能带不连续

$$-\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \nabla^2 \phi_1(\mathbf{r}) = (E - E_{c1}) \phi_1(\mathbf{r}),$$

对 AlGaAs 导带 (用 2 标记)

$$-\frac{\hbar^2}{2m_2^*} \nabla^2 \phi_2(\mathbf{r}) = (E - E_{c2}) \phi_2(\mathbf{r}).$$

一般 $E_{c1} \neq E_{c2}$, 这里 $E_{c2} > E_{c1}$. 为了用统一的方式写有效质量方程, 引入有效势,

$$V(z) = \begin{cases} 0 & \text{在 GaAs 内,} \\ V_1 = E_{c2} - E_{c1} & \text{在 AlGaAs 内.} \end{cases}$$

这时超晶格的有效质量方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(z) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}).$$

这里的有效势已经不同于原来方程中的微扰势了, 相当于 Kronig-Penney 势。

另一个问题就是两种材料中的波函数 ϕ_1 和 ϕ_2 如何在边界上连接。由于两种材料中电子的有效质量不同 ($m_1^* \neq m_2^*$), 通常的波函数边界条件

$$\phi_1 = \phi_2$$

和

$$\frac{d\phi_1}{dz} = \frac{d\phi_2}{dz}$$

不再适用, 因为这时会导致粒子流密度不守恒。因此, 要用流密度守恒条件代替以上的边界条件。但实际上, 如果两种材料中有效质量参量相差较小, 粒子主要集中在量子阱内, 一般取势垒的有效质量等于势阱的有效质量, 这样就可以利用以上的边界条件。

能带顶(或底)相对位置之差称为能带的不连续 (offset), 理论上很难计算, 主要是通过先假设一个不连续值 ΔE_c 或 ΔE_v , 再将理论计算的量子能级与光谱或其它实验比较来确定。对 GaAs-AlGaAs 超晶格, 最初的光吸收实验确定 $\Delta E_c / \Delta E_v = 85/15$, 后来较精确的实验与理论比较, 确定为 $\Delta E_c / \Delta E_v = 60/40$ 。

能带的不连续可以有几种情形^[27], 见图 14, 分别称为第一、二、三类超晶格。第一类超晶格的电子和空穴约束在同一种材料中, 所以有较强的光吸收和发光。第二类超晶格的电子和空穴约束在不同材料中, 光跃迁几率较小, 对

第二类中的 InAs-GaSb, 当材料宽度较窄时, 都是束缚态; 当材料宽度大于一定值时, 在两个禁带之间的能量处会出现扩展态, 这时发生由绝缘体向金属态的转变。

超晶格电子有效质量波函数可以写为

$$\psi_c(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{r}_\parallel + ik_z z} u_{k_z}(z),$$

其中 $u_{k_z}(z)$ 是 z 方向的周期函数, 周期为 L 。它可以展开成平面波的叠加^[19],

$$u_{k_z}(z) = \sum_n C_n e^{inKz},$$

$$K = \frac{2\pi}{L}.$$

由于我们关心的是量子阱中最低的几个量子态, 这些态在空间的变化是缓慢的, 因此只需要在展开级数中取几项, 例如 7—9 项 ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 4$) 就能得到很精确的结果。

将电子波函数代入有效质量方程, 就可计算得到超晶格中电子量子能级和波函数。能量本征值是

$$E_n(\mathbf{k}_\parallel, \mathbf{k}_z) = E_n(k_z) + \frac{\hbar^2 k_\parallel^2}{2m^*},$$

其中 n 代表第 n 个量子能级, k_z 是在 z 方向的波矢,

$$-\frac{\pi}{L} < k_z < \frac{\pi}{L}.$$

对一般的超晶格, 能量在 k_z 方向的色散是很小的,

$$E_n(k_z) \approx E_n(0).$$

\mathbf{k}_\parallel 是平行方向的波矢。因此对应每一子能级有一个子带。这个子带是二维的。可以证明, 二维能带的态密度是常数,

$$N(E) = \left(\frac{a}{2\pi}\right)^2 \frac{2\pi k dk}{dE}$$

$$= \frac{m^* a^2}{2\pi \hbar^2} = \text{常数}.$$

因此, 超晶格的电子态密度像一系列的台阶^[15], 台阶的起点分别在 E_1, E_2, \dots 。

空穴的情形比较复杂。价带顶是四重简并的。电子有效质量方程中的动能项 $-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2$ 将被一 4×4 的矩阵代替。空穴的有效质量波

函数具有四个分量,

$$\sum_n \begin{pmatrix} a_n e^{inKz} \\ b_n e^{inKz} \\ c_n e^{inKz} \\ d_n e^{inKz} \end{pmatrix}$$

$$\psi_h(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_\parallel \cdot \mathbf{r}_\parallel + ik_z z}$$

如果 $\mathbf{k}_\parallel = 0$, 则哈密顿量中的动能项化简为

$$H_k = \frac{\hbar^2}{2m_0} \begin{pmatrix} P_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & P_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & P_2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & P_1 \end{pmatrix},$$

其中

$$P_1 = -(r_1 - 2r_2) \frac{\partial^2}{\partial z^2},$$

$$P_2 = -(r_1 + 2r_2) \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

这时空穴有效质量方程可简化为两个独立的方程,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V(z) \right] \psi_h(\mathbf{r}) = E \psi_h(\mathbf{r}),$$

其中 m^* 分别对应于重、轻空穴的有效质量,

$$m_{hh}^* = \frac{m_0}{r_1 - 2r_2}, \quad m_{lh}^* = \frac{m_0}{r_1 + 2r_2}.$$

当 $\mathbf{k}_\parallel \approx 0$ 时, 这时动能哈密顿量 H_k 中的非对角项不等于零, 也就是重、轻空穴之间有耦合。耦合的结果使能量本征值不能写成

$$E_n(k_z) + \frac{\hbar^2 k_\parallel^2}{2m^*}$$

的形式。也就是空穴子带不是抛物的, 并且不是各向同性的。

用有效质量方程可以计算超晶格的各种特殊效应。

(1) 激子效应

当光照射到超晶格上, 价带中的电子便跃迁到导带上。这时电子和价带中的空穴间有库仑相互作用, 能形成一种束缚态, 称为激子。在超晶格中的激子由于在 z 方向上的运动被限制, 因此是二维激子。可以证明二维激子的效应比三维激子更明显^[16, 20]。

(2) 电场效应^[21]

垂直电场 F 对电子 (空穴) 产生附加势 $\pm eFz$, 使量子阱倾斜了。可以证明, 当电场

较小时,量子阱中还是有准稳的束缚态存在;当电场较大时,电子能隧道穿透量子阱,产生隧道电流。

(3) 磁场效应

如果磁场沿 z 方向,则磁场使电子在平行于界面的平面内做回旋运动,但不影响它在 z 方向上的运动。因此,能量的本征值

$$E_n(k_z, m) = E_n(k_z) + \left(m + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega_c,$$

其中 $\omega_c = \frac{eH}{m^*c}$,

原来的抛物子带分裂成一系列的量子磁能级。空穴的情形比较复杂。

(4) 维数效应^[22]

一般的超晶格是二维的,电子在 x, y 方向上的运动是自由的,在 z 方向的运动受到限制。现在国外已经用腐蚀等方法制造出一维(甚至零维)超晶格。电子只在 z 方向上的运动是自由的,称为一维超晶格。在一维超晶格中,电子形成了一系列的一维子带,

$$E_n(k_z) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}.$$

它的态密度

$$N(E) = \frac{a}{2\pi} \frac{dk_z}{dE} \\ = \frac{a}{2\pi\hbar} \frac{1}{\sqrt{2m^*E}} \propto \frac{1}{\sqrt{E}}.$$

在 E_1, E_2, \dots 处,态密度是发散的,光谱线将更尖锐。

有效质量方程虽然能解决很多问题,但也有一些不足之处。它在处理两种材料性质相差较大的超晶格时有一定的困难,例如有效质量差别较大,导带极小不在同一位置,第二、三类超晶格等。

2. 赝势方法^[23]

前面已经讲过,超晶格的元胞太大,包括了 $2 \times (m+n)$ 个原子,一般的赝势方法不再适用。因为波函数按平面波展开,

$$\phi(r) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_{p,q,r} C_{p,q,r} e^{i(pK_x x + qK_y y + rK_z z)},$$

其中

$$K_x = K_x, \quad K_y = \frac{2\pi}{a}, \quad K_z = \frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{(m+n)a},$$

由于 K_z 比 K_x, K_y 小 $(m+n)$ 倍,在一个固定能量球内, r 的数目要比 p, q 的数目大 $(m+n)$ 倍,因此如果取 $p = q = N$ (例如 4), 则 $r = (m+n)N$, 总的平面波数目为 $(m+n)N^3$ 。

由于我们感兴趣的是在量子阱中的最低的几个量子态,在对 z 方向的平面波展开中,可以只取最低的几项 $r = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, 就能得到收敛性很好的结果^[23]。赝势方法能够克服有效质量方法的不足,得到更为精确的结果。例如波函数,有效质量方法得到的是包络函数,而赝势方法则能得到真实的波函数。

半导体电子态理论是一门与技术应用密切相联系的基础学科,它的研究不仅加深了人们对凝聚态自然规律的认识,同时还将对光电、电子技术的发展产生深远的影响。我国许多大学和研究所都开展了这方面的研究,如用自洽休克尔集团方法或原子轨道线性组合方法对表面电子态,表面弛豫、重构以及吸附现象等的研究;用紧束缚格林函数方法对深杂质态波函数的研究;用无规网络方法对非晶态半导体的研究;用自洽 $X\alpha$ 散射波集团方法对过渡元素深杂质能级的研究等。

[14] 夏建白, 半导体学报, 4(1983), 516.

[15] 徐仲英, 葛惟银, 物理, 15(1986), 311.

[16] 黄昆, 物理, 15(1986), 329.

[17] 王迅, 物理, 16(1987), 397.

[18] 黄昆, 物理, 17(1988), 385.

[19] 汤惠, 黄昆, 半导体学报, 8(1987), 1.

[20] Bang-Fen Zhu and Kun Huang, *Phys. Rev.*, 36(1987) 8120.

[21] 夏建白, 黄昆, 物理学报, 37(1988), 1.

[22] 夏建白, 黄昆, 半导体学报, 8(1987), 563.

[23] 夏建白, A. Baldereschi, 半导体学报, 8(1987), 574.