

# 混合半导体的能隙结构

钟 学 富

(中国科学院半导体研究所)

1980年11月25日收到

## 提 要

研究了混合半导体的能隙同化学配比  $x$  的关系。指出了对称性对于形成能隙的线性加弓形结构的重要作用，而弓形参量是无规势的平方量级。由半经验的化学键方法所作的数值估计同实验是符合的。另外说明了无序对能隙的影响。

## 一、引言

混合半导体(为确定起见,设为  $AB_xC_{1-x}$ )的能隙是人们十分关注的一个问题。通过化学配比  $x$  来控制能隙的性质和宽度具有重要的实际意义。对于许多常见的混合半导体,能隙随  $x$  的变化表现出明显的规律性,它们大致都是在对应的纯晶能隙按  $x$  的线性内插值上再叠加一个不大的弓形(对  $x$  的平方依赖关系),即

$$E_g(ABC) = xE_g(AB) + (1 - x)E_g(AC) \\ + x(1 - x)b \quad (1)$$

式中  $b$  称为弓形参量,它定义为  $x = 0.5$  处混合半导体的能隙与对应的线性内插值相差的 4 倍。 $b$  在(1)式的定义中取负值,表示能隙是向下弯的(图 1)。

有趣的是,对于混合半导体这种线性加弓形的结构不独能隙为然,其它的能带参量,例如有效质量、自旋轨道分裂参量随  $x$  的变化也都有类似的情形(但不一定向下弯)<sup>[1-3]</sup>。这就进一步暗示,线性加弓形的结构不是一个偶然的数值关系,而应当有其内在的物理原因。

许多作者试图以虚晶的赝势计算(或者再加上无规势的散射)来解释能隙的上述结构<sup>[4-8]</sup>,但这些结果只是数值方面的,不能一般地说明它产生的原因。而且我们认为,有一个条件,就是晶体的对称性,在这里具有重要的作用,但却几乎没有受到人们的注意。本文的目的就是要从求解混合半导体能量本征值问题的基本方法入手,说明对称性的作用,给这种结构以一般性证明。由此所得的弓形参量的符号和量级与实验是一致的。除此之外,对于无序的影响也顺便给以简单的说明。

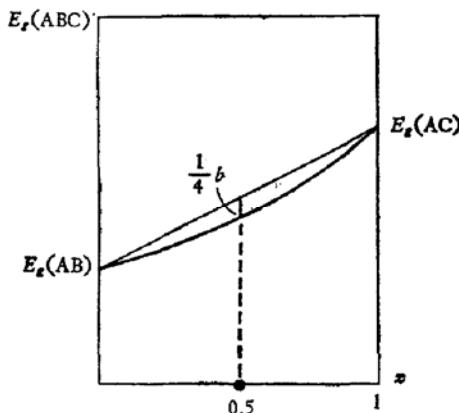


图 1 混合半导体的能隙随  $x$  的变化

## 二、线性加弓形结构的形成条件

考虑一类非常典型的情况，即是两种纯晶以及它们的混晶都具有完全相同的对称格子，并且在  $x$  从 0 到 1 的整个范围内都不发生结构相变。这种情况下，三种晶体布里渊区的形状应当是相似的。例如通常的 III-V 族以及许多 II-VI 族化合物半导体的赝二元合金就都属于这种情形。

假如对三种晶体进行赝势计算，并对混晶采用虚晶近似，那么就应当给它们选择完全相同的平面波的对称组合。在布里渊区的一般点处，三个久期方程必须分别对角化，而且使混晶的久期方程对角化的么正变换，一般说来是与  $x$  有关的，它的根（能量本征值）应以复杂的方式依赖于  $x$ ，谈不上什么线性加弓形。可是在布里渊区的高度对称点处情况却不同了。这时三个久期方程具有相同的对称性，它们可以完全相同的么正变换（而且是与  $x$  无关的）同时对角化。只要属于同一不可约表示的能带分开足够远（这个条件与后面紧束缚方法中要求属于同一不可约表示的能带在一组简并的原子轨道中只出现一次是对的），这个对角化可以是完全的，以致不需要进一步求解低阶的久期方程。因此，对于这种能带，三种晶体的波函数应当具有完全相同的形式，因为它们是相同的平面波的对称组合经相同的么正变换得来的。对这个波函数计算混晶的能量本征值，虚晶哈密顿量为：

$$H(ABC) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + xV_{AB}(\mathbf{r}) + (1-x)V_{AC}(\mathbf{r}) = xH(AB) + (1-x)H(AC)$$

所以立即看出混晶的能量正好是两种纯晶能量的线性内插值。这里的误差唯一来自晶格常数，除非两种纯晶的晶格完全匹配（因而三种晶体具有统一的晶格常数），否则线性关系不会是十分严格的。不过对于通常的混合半导体，由于晶格常数差别不大，这个误差不会十分显著，而且后面我们将要给出一个理由，说明这个误差实际上会受到抵消的。

虚晶的赝势计算只给出能隙的线性项，弓形部分则必须从微扰论出发由无规势的散射来说明（在组态平均的意义下，无规势的一级矩阵元为零，只产生二级的能量修正，因而带有  $x(1-x)$  的因子<sup>[10]</sup>）。然而如果采用紧束缚的方法，则我们可以看到，线性项和弓形项将同时从本征值问题的求解中自然产生。

写出组态相关的紧束缚基函数

$$|\Psi_{K_i}(\mathbf{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}_n} \varphi_i^{\{AB\}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$$

这里  $\varphi^{AB}$ 、 $\varphi^{AC}$  是两种元胞的定域波函数，取  $\varphi^{AB}$  或  $\varphi^{AC}$  由所在元胞为 AB 或 AC 决定。由基函数构造紧束缚矩阵，然后取组态平均（这就是紧束缚的虚晶近似），容易证明，在“双元胞近似”下，紧束缚矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle \overline{\Psi_{K_i}(\mathbf{r})} | H | \overline{\Psi_{K_i}(\mathbf{r})} \rangle &= x \int \varphi_i^{AB*}(1) H_c \varphi_j^{AB}(1) d\tau + (1-x) \int \varphi_i^{AC*}(1) H_c \varphi_j^{AC}(1) d\tau \\ &+ \sum_{l=1}^p e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}_{il}-\mathbf{R}_i)} \left[ x^2 \int \varphi_i^{AB*}(1) H_c \varphi_j^{AB}(1l) d\tau + (1-x)^2 \right. \\ &\times \left. \int \varphi_i^{AC*}(1) H_c \varphi_j^{AC}(1l) d\tau + x(1-x) \int \varphi_i^{AB*}(1) H_c \varphi_j^{AC}(1l) d\tau + x(1-x) \right] \end{aligned}$$

$$\times \left[ \varphi_i^{AC^*}(1) H_c \varphi_i^{AB}(1l) d\tau \right] \quad (2)$$

这里定域波函数括号中的数字表示它所在的元胞的编号。 $\varphi(1)$  表示它属于第一个元胞， $\varphi(1l)$  则表示它属于第一个元胞的第  $l$  个近邻， $H_c$  称为双元胞哈密顿量，它依赖于两边的波函数，只取它们所在的两个元胞的同名原子势。例如(2)式最后一个积分的  $H_c$  就等于  $-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{AC}(1) + V_{AB}(1l)$ 。 $P$  则是需要计算交叠积分的近邻元胞的总数。这个公式只含  $x$  的平方，它很容易改写为：

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{K_i}(\mathbf{r}) | H | \Psi_{K_j}(\mathbf{r}) \rangle = & x \left[ \int \varphi_i^{AB^*}(1) H_c \varphi_i^{AB}(1) d\tau + \sum_{l=1}^P e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_{il} - \mathbf{R}_i)} \right. \\ & \times \left. \int \varphi_i^{AB^*}(1) H_c \varphi_i^{AB}(1l) d\tau \right] \\ & + (1-x) \left[ \int \varphi_i^{AC^*}(1) H_c \varphi_i^{AC}(1) d\tau + \sum_{l=1}^P e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_{il} - \mathbf{R}_i)} \int \varphi_i^{AC^*}(1) H_c \varphi_i^{AC}(1l) d\tau \right] \\ & + x(1-x) \sum_{l=1}^P e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{R}_{il} - \mathbf{R}_i)} \left[ \int \varphi_i^{AB^*}(1) H_c \varphi_i^{AC}(1l) d\tau \right. \\ & - \left. \int \varphi_i^{AB^*}(1) H_c \varphi_i^{AB}(1l) d\tau + \int \varphi_i^{AC^*}(1) H_c \varphi_i^{AB}(1l) d\tau \right. \\ & - \left. \int \varphi_i^{AC^*}(1) H_c \varphi_i^{AC}(1l) d\tau \right] \end{aligned} \quad (3)$$

看得出来，第一和第二个方括号分别只含元胞 AB 和 AC 的定域波函数及原子势。除了晶格常数略有不同之外，它们与在对元胞近似下写出的纯晶 AB 和 AC 的紧束缚矩阵元没有区别。我们将它们分别记为  $H_{ii}(AB)$  和  $H_{ii}(AC)$ 。最后一项与  $x(1-x)$  成比例，我们用  $B_{ii}$  来表示和数，这样就得到一个简洁的表达式

$$H_{ii}(ABC) = xH_{ii}(AB) + (1-x)H_{ii}(AC) + x(1-x)B_{ii} \quad (4)$$

这是一个矩阵方程，它正是线性加弓形的结构。假如原子轨道是非简并的（例如只是  $s$  态）， $i, j$  都只有一个可能值，紧束缚矩阵直接就是紧束缚能量，那么无论在布里渊区的哪一点混晶的能量本征值都是一个线性加弓形，这里对称性的条件是隐含在推论的过程中的，因为必须混晶具有和两种纯晶同样的对称格子，我们才能把  $H(AB)$ ,  $H(AC)$  解释为对应的纯晶的紧束缚矩阵。对于一般原子轨道有简并的情况，则(4)式只在布里渊区的高度对称点处才能产生能量本征值的线性加弓形。这时三个紧束缚矩阵可以被一个不含  $x$  的么正变换同时对角化（为了满足矩阵方程，第四个矩阵  $B_{ii}$  也要被同时对角化），而且仅当这个对角化是完全的，即对于在这些简并的原子轨道中只出现一次的能带，以致不需要解较低阶的久期方程时，(4)式才能导致能量本征值的线性加弓形关系。这就说明，能隙的线性加弓形结构对于像混合半导体这类具有较复杂的能带的材料并不是一般的规律，而是只有在布里渊区的高度对称点处才发生的例外情况。不过因为通常实验上观察的正是这些位于高度对称点处的带边能隙，所以它们是十分重要的。

当然，由紧束缚方法的证明只限于双元胞近似，如果考虑到对这个近似的修正，那就会导致紧束缚矩阵中出现  $x$  的三次幂。不过，对双元胞近似的修正只有较远的近邻才比

较显著,而它们对交叠积分的贡献总的来说是比较小的,所以这个修正不会使能隙发生根本的畸变,例如变成如  $x^3$  决定的 S 形。

和赝势计算一样,这里也有一个晶格常数引起的误差问题。(4) 式中  $H(AB)$  和  $H(AC)$  的晶格常数都是属于混晶的,因而一般说它们并不严格等于对应的纯晶的紧束缚矩阵。但是我们注意,赝势或紧束缚的计算都是基于给混晶取定一个几何上周期排列的格子(拓扑有序),而根据 Phillips 等人的一个分析<sup>[9]</sup>,混晶中的键态是趋向双模的,同种元胞之间的距离有各自朝对应的纯晶数值接近的趋势。如果考虑这样产生的无序,那就还应当修正上面的紧束缚公式。尽管实际上进行这个修正很困难,但是我们却可以看出修正的方向是要减少  $H(AB)$ 、 $H(AC)$  与对应的纯晶的紧束缚矩阵的差别。因为,例如  $H(AB)$  只包含 AB 元胞之间的交叠积分,无疑应当采用更接近纯晶 AB 的晶格常数才符合实际。所以我们看出,由拓扑无序而来的修正只会弥补认定  $H(AB)$  和  $H(AC)$  为对应的纯晶的紧束缚矩阵的误差,或者说,两种误差是互相抵消的。

### 三、弓形项的一些性质

能隙的线性项比较简单,因此我们只考查弓形项的性质,主要是符号和大小量级。

由无规势散射产生的弓形项是通过二级微扰的修正写进能量本征值的,大小自然是无规势的平方量级,而符号则可从下面的简单分析来判断。因为带顶的能量修正主要是来自和下面能态的耦合,能量分母是正的,所以修正项也取正值。反之,带底的能量修正则主要来自和上面能态的耦合,能量分母是负的,所以修正项也应取负值。两者的效果都是缩小带隙,因而决定了弓形参量的符号也为负。

在紧束缚方法中给出的弓形项大小和符号似乎不明显,不过这也只消稍加分析即可看出。注意(3)式,这一项是由一部分附加的交叠积分组成,所以它的作用只是进一步展宽能带,由它贡献的一部分弓形参量应取负值。形式上论证这点则需指出矩阵  $B$  和矩阵  $H(AB)$ 、 $H(AC)$  具有同样的对称性,它们是同时对角化的,所以本征值谱应当具有相同的结构。在  $H(AB)$ 、……的能级  $E_i(AB)$ 、……取正值,使能带向上展宽时,对应的  $B_i$  也取正值,使能带向上展宽,反之亦然,所以总的效果是缩小带隙。

为了估计它的大小,我们来进行下面的计算。将  $B_{ii}$  四个积分中的  $H_c$  具体写出,它们是:

$$\begin{aligned} H_C^1 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{AB}(1) + V_{AC}(1l) & H_C^2 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{AB}(1) + V_{AB}(1l) \\ H_C^3 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{AC}(1) + V_{AB}(1l) & H_C^4 &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{AC}(1) + V_{AC}(1l) \end{aligned} \quad (5)$$

显然,  $H_C^1 - H_C^2 = V_{C-B}(1l)$ ,  $H_C^3 - H_C^4 = -V_{C-B}(1l)$ ,  $H_C^4 - H_C^2 = V_{C-B}(1) + V_{C-B}(1l)$ , 这里  $V_{C-B}(1l)$  表示一位于元胞 (1l) 中 B 或 C 原子处大小等于  $V_C(\mathbf{r}) - V_B(\mathbf{r})$  的势场。将这些关系代入  $B_{ii}$  的表达式,并命  $\varphi_i^{AC} = \varphi_i^{AB} + (\varphi_i^{AC} - \varphi_i^{AB})$ , 经过简单的代数运算即可得到

$$B_{ij} = - \sum_{l=1}^p e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_i)} \left\{ [(\varphi_i^{AC*}(1) - \varphi_i^{AB*}(1))H_C^2(\varphi_j^{AC}(1l) - \varphi_j^{AB}(1l)) + \varphi_i^{AB*}(1)V_{C-B}(1)(\varphi_j^{AC}(1l) - \varphi_j^{AB}(1l)) + (\varphi_i^{AC*}(1) - \varphi_i^{AB*}(1))V_{C-B}(1l)\varphi_j^{AB}(1l)]d\tau \right\} \quad (6)$$

式中各项定域波函数之差  $\varphi^{AC} - \varphi^{AB}$  可以这样处理，即是将它们相互作微扰展开。因为  $\varphi^{AB}$  和  $\varphi^{AC}$  分别是由定域势  $V_{AB}$  和  $V_{AC}$  产生的，而  $V_{AB}$  和  $V_{AC}$  的差别并不大，于是我们可以写：

$$\varphi_i^{AC} = \varphi_i^{AB} + \sum_m \frac{\langle \varphi_i^{AB} | V_{C-B} | \varphi_m^{AB} \rangle}{E_i - E_m} \varphi_m^{AB} \quad (7)$$

将这式代回 (6) 就立即看出，弓形项的大小正好是无规势的平方量级，这和前面的结论是一致的。

#### 四、弓形参量的简单估计

因为弓形参量只是无规势的平方量级，所以通常能隙的弯曲量并不太大（和整个能隙宽度相比），这个结论和实际是吻合的。下面我们还要用一种半经验的化学键方法来对弓形参量进行更具体的估计。

这种方法的实质是以电子在共价轨道上的势能来代替原子势的矩阵元。其根据是，在共价轨道附近，原子势交叠最大，因而降低最多，结果形成一个价电荷集中的区域，这个区域通常也是键轨道的对称中心，所以可以用电子在这个区域（共价半径处）的势能来代表原子势的矩阵元。我们由这个方法估计无规势的大小，然后令弓形参量与无规势的平方成比例。我们有：

$$V_{B-C} = \frac{Z_B}{r_B} - \frac{Z_C}{r_C} \quad (8)$$

其中  $Z_B$  和  $Z_C$  是原子价， $r_B$ 、 $r_C$  则是原子 B、C 在晶体 AB 和 AC 中的共价半径。而弓形参量

$$b \sim V_{B-C}^2 \quad (9)$$

在粗略估算的时候可以取能隙弯曲最大的混合半导体（实际是 ZnSTe）定出比例系数。不过共价半径的数值必须足够精确。我们采用了改进的 Van Vechten 共价半径（见附录），结果如表 1 所示，与实验值基本上是符合的。

看得出来，对于 III-V 族混合半导体，计算值系统偏低。这显然是由于采用了平均能隙较大的 II-VI 族混合半导体来定比例系数的缘故。假如稍微严格一点，在比例系数中考虑到平均能隙的差别，自然还

表 1 混合半导体能隙的弓形参量

晶 体	计算值 $-b$ (eV)	实验值 <sup>[6,7]</sup> $-b$ (eV)
GaAsP	0.15	0.21, 0.26
InAsP	0.15	0.21
GalnSb	0.28	0.43
GaInAs	0.31	0.33, 0.56
GalnP	0.30	0.4, 0.88
InAsSb	0.80	$\geq 0.58$
GaAlAs	$\sim 0$	$\sim 0$
ZnTe	0.30	0, 0.6
ZnSe	1.325	1.28
ZnTe	2.89	2.40, 3.00

可得到系统的改进。不过由于实验数据本身的精度，这未必有很大的意义，我们也只把这个结果看作上面分析的一个一般性的佐证。实际上，影响计算精度的因素还很多，除了带宽之外，混晶中不同类型的元胞间的电荷转移，对原子势场的屏蔽（注意我们只用了裸势）以及下面将要提到的原子间的统计关联，都有可能影响结果的准确性，这些自然不能都用上面的简单方法处理。我们想要强调的只有一点，即弓形参量基本上只是无规势的平方量级。

## 五、无序对能隙结构的影响

上面从赝势和紧束缚两种方法的角度分析了混晶的能隙结构，如我们看到的，这两种方法并不等价。赝势的虚晶计算一般只能给出线性项，而紧束缚方法则本身就包含着弓形。除此之外，还需要指出的是，紧束缚方法能直接把原子间的关联包括到本征值问题的计算中，因而可以由它来考查无序对能隙结构的影响。

前面写出的双元胞近似下的紧束缚公式只适用于完全无序的情况。假如考虑统计关联，即混晶中出现某程度的有序化，那么紧束缚公式就必须修改。修改的方式显然应该是这样，即由于同类型元胞互相靠近的机率增大，异种元胞之间的交叠积分应当减少，经组态平均后，弓形项（由异种元胞之间的交叠积分组成）便自然减弱了。具体计算中它可由引入适当的统计权重因子来实现，这里不打算详谈。一个极端的情况是超晶格，它可以认为是原子间的关联达到了极强。这时异种元胞之间的交叠积分只有两种元胞交界的单层内才存在，因而总贡献趋于零，也就是弓形项将会消失，能隙的结构变成一个简单的线性内插的关系。

从无规势散射的角度来看，上面对于超晶格的推论也是显然的。因为系统已经完全有序化，不同的波矢  $\mathbf{K}$  标记的布洛赫态之间没有矩阵元，因而能量的二级修正也等于零<sup>[10]</sup>。

## 附录 Van Vechten 共价半径的改进

化学中常常采用的是 Базанов 的共价半径，它只给每种元素的原子一个共价半径的数值，因而不能充分反映晶体中键轨道的差别，也不能准确满足共价半径的相加性原则。Van Vechten 曾经提出一种 AB 型晶体共价半径的计算方法<sup>[11]</sup>，它能体现出同一原子在不同的晶体中形成的共价轨道的差别。具体公式是：

$$r_\alpha = \frac{1}{2} d(d_\alpha/d_{\text{av}})$$

其中  $d_\alpha$  是原子  $\alpha$  组成的晶体的最近邻原子间距， $d$  是与  $\alpha$  同一周期的 IV 族元素的金刚石结构晶体的最近邻原子间距（用它来体现离子实的大小）， $d_{\text{av}}$  是一些晶体的最近邻原子间距的几何平均（用它来减少个别晶体晶格常数的偶然涨落的影响）。这些晶体的选择办法是，例如 GaP 是由第二周期的 P 和第三周期的 Ga 组成的，于是就取由一个第二周期的元素和一个第三周期的元素组成的各种晶体（如 AlAs、MgSe、CuCl, …）的最近邻原子间距进行平均。Van Vechten 的共价半径对相加性原则而言，误差大约是 6—7%，最多不超过 15%。它的明显缺点是没有区别晶体的键型，在 AB 型化合物中常见的有闪锌、纤

维锌和 NaCl 三种结构。前两种是四面体键，后者却不是。如果把它们一起进行几何平均，误差是很大的。因此我们稍稍改进了他的计算方法，即对不同键型的晶体分别进行平均，并且对 NaCl 型晶体依几何平均的大小成比例地放大  $d$  的值（这是为了照顾 NaCl 型晶体键长的区别）。由此所得的一套共价半径误差就大为减小。对计算的 88 种晶体，一般只在 1--2% 的范围，只有离子实差别特大的 BeTe 为 4.5%，所以就共价半径的相加性而言，我们这套改进后的数值是最好的。计算采用的晶格常数来自[12]。

感谢黄昆先生的指教以及和夏建白等同志的有益的讨论。

### 参 考 文 献

- [1] J. Van Vechten et al., *Phys. Rev. Letters*, **29**, 140(1972).
- [2] H. Hill, *J. Phys. C*, **7**, 516(1974).
- [3] Berolo Woolley and Van Vechten *Phys. Rev.*, **B8**, 3795(1973).
- [4] D. Richardson, *J. Phys. C*, **4**, L289(1971).
- [5] D. Richardson and R. Hill, *J. Phys. C*, **5**, 821(1974).
- [6] R. Hill, *J. Phys. C*, **7**, 521(1974).
- [7] Van Vechten and Bergstresser, *Phys. Rev.*, **B1**, 3351(1970).
- [8] V. R. Schulze et al., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **75**, 493 (1976).
- [9] C. Y. Fong, W. Weber and J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, **B14**, 5387(1976).
- [10] A. E. Asch and G. L. Hall, *Phys. Rev.*, **132**, 1047(1963).
- [11] J. Van Vechten, *Phys. Rev.* **182**, 891(1969).
- [12] Crystal Data. Determinative Table (1973).

## On the Gap Structure of Mixed Semiconductors

Zhong Xuefu

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

### Abstract

The dependence of energy gaps of mixed semiconductor on chemical concentration  $X$  is investigated. It is shown that the symmetry plays an important role in forming the “linearity plus bow” structure of the gaps and that bowing parameters are in the order of square random potential. The numerical estimate by a semiempirical method of chemical bonding agrees with the experimental results. The effect of disorder on the gaps is also explained.