

掺杂超晶格——Si-nipi 结构中的电子态

王恩哥 黄和鸾

(辽宁大学物理系, 沈阳)

1984年7月16日收到

本文在紧束缚近似的基础上, 考虑了 Ando 处理二维多体问题时采用的 Hohenberg-Kohn-Sham 局域密度泛函理论, 计算了一种具有锯齿形式的新型材料 Si-nipi 多层结构系统的电子基态和激发态。计算结果表明, 在同样的掺杂浓度和外界激发下, Si-nipi 材料比 GaAs-nipi 材料的有效能隙更窄, 低亚导带间能量间隔随自由载流子浓度 $n^{(2)}$ 变化的速率是 GaAs-nipi 材料相应值的 1/2。当选择 $n_D = n_A = 1.85 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $d = 400 \text{\AA}$ 以及 $d_n = d_p = 40 \text{\AA}$ 时, 可使有效能隙 $E_g^{\text{eff, Si}}$ 在 0.1—0.2eV 之间变化。从理论上证明了, Si 掺杂超晶格可成为一种具有可变载流子浓度和可变能隙的新型人造材料。

一、引言

近几年来, 由于掺杂超晶格(即 nipi 多层周期结构材料)具有许多独特性质^[1], 这方面的理论和实验研究已经引起了人们的极大兴趣。在这种 nipi 超晶格中, 由分别固定在 n 层和 p 层的电离施主杂质和电离受主杂质产生的掺杂势, 使导带底部的电子态与价带顶部的空穴态相差了半个超晶格周期, 在实空间形成间接能隙, 并且电子态和空穴态的重迭很小, 因而它具有这样一些独特性质: (1) 电子-空穴的复合寿命可以超过未掺杂本征半导体相应值的许多倍。这种性质使得掺杂超晶格即使在很低的外界激发下, 也会由热平衡状态变到电子和空穴浓度有很大偏离的亚稳态。(2) 随着电子和空穴浓度的变化, 使电离杂质得到补偿, 从而引起有效能隙 E_g^{eff} 在 0— E_g^0 之间变化。

1981 年 Ploog^[2]等人首次用分子束外延技术制成了 GaAs-nipi 超晶格, 并在随后的一些报道中^[3-5], 利用共振喇曼散射和 Shubnikov-de-Hass 测量, 观察到了此系统的二维亚带结构和它的可调性。但是已有的掺杂超晶格的研究工作都还只限于 GaAs-nipi 材料^[1]。我们在紧束缚近似下, 考虑了由 Ando 在 Hohenberg-Kohn-Sham 局域密度泛函理论^[6,7]的基础上, 提出的二维多粒子体系交换关联效应^[8], 计算了 Si-nipi 系统的电子结构, 目的是找出使该系统在实空间的有效带隙为 0.1—0.2eV 时的最佳条件。计算结果表明, 该最佳条件是 $d_n = d_p = 40 \text{\AA}$, $d = 400 \text{\AA}$; $n_D = n_A = 1.85 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 。如果我们能够证明在此情况下, 光吸收系数和载流子寿命增大, 而隧道电流很小, 则有可能用此材料做红外探测器。由于 Si 的工艺比较成熟, 因此这是一种很有发展前途的新型人造材料。

二、理论与结果

我们讨论这样一个理想的 Si-nipi 结构: 在本征衬底 Si 上交替掺杂生长 n 型和 p 型

薄层。如图 1 中(a)、(b)所示,浓度为 n_D 的施主杂质和浓度为 n_A 的受主杂质分别均匀地分布在厚度是 d_n 的 n 型层和厚度是 d_p 的 p 型层内,它们被厚度为 d_i 的 Si 本征层所隔开。于是这个多层结构在迭加方向的周期为 $d = 2d_i + d_n + d_p$ 。我们选择 $2d_i \gg d_n$ (及 d_p), 并且只考虑补偿型($n_D = n_A$, $d_n = d_p$) 结构, 可得一般情况下的单电子薛定谔方程

$$\begin{aligned} [H_0 + v_{(x)} + v_H(n^{(2)}, p^{(2)}, z) \\ + v_{xc}(n^{(2)}, p^{(2)}, z)] |n, \nu, \mathbf{k}\rangle \\ = E_n^{\nu}(\mathbf{k}) |n, \nu, \mathbf{k}\rangle. \end{aligned} \quad (1)$$

其中 H_0 是本征半导体 Si 的哈密顿量, $v_{(x)}$ 是掺杂势, v_H 是哈特里近似下自由载流子的库仑势, v_{xc} 是密度泛函理论的自由载流子交换关联势, $E_n^{\nu}(\mathbf{k})$ 和 $|n, \nu, \mathbf{k}\rangle$ 分别是对应掺杂后第 n 带劈裂的第 ν 个亚带上的电子能量和波函数。我们只讨论低亚导带的电子态, 在紧束缚近似下, 可将波函数写成

$$|c, \nu, \mathbf{k}\rangle = A_{SL} \sum_{l_x} e^{ik_x l_x d} |c, \nu, \mathbf{k}_\perp, l_x\rangle. \quad (2)$$

(A_{SL} 是归一化常数)。在第 l_x 周期内的电子波函数 $|c, \nu, \mathbf{k}_\perp, l_x\rangle$ 满足方程

$$[H_0 + v_{l_x}(x) + v_H(n^{(2)}, z) + v_{xc}(n^{(2)}, z)] |c, \nu, \mathbf{k}_\perp, l_x\rangle = E_c^{\nu}(\mathbf{k}_\perp) |c, \nu, \mathbf{k}_\perp, l_x\rangle \quad (3)$$

式中

$$v_{l_x}(x) = \begin{cases} \frac{2\pi n_D^{(2)} e^2}{\epsilon} \left[|z - l_x d| - \frac{d}{4} \right], & |z - l_x d| \leq \frac{d}{2}, \\ 0, & |z - l_x d| > \frac{d}{2}, \end{cases} \quad (4)$$

$$v_H(n^{(2)}, z) = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon} \int_{z_0}^z n_{(z')}^{(2)} dz', \quad (5)$$

$$v_{xc}(n^{(2)}, z) = c \left(\frac{e^2}{\epsilon} \right) \left[\frac{4\pi}{3} \cdot \frac{d_n}{n^{(2)}(z)} \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

为了能够使这个复杂问题的讨论得到简化, 本文把 n 区的 $n_{(z)}^{(2)}$ 视为常量。于是从(3)式得到一般情况下的电子能量

$$E_c^{\nu}(\mathbf{k}_\perp) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}_\perp^2}{2m_c} - \frac{\pi(n_D^{(2)} - n^{(2)})e^2 d}{2\epsilon} + \alpha_{(n^{(2)})} + \epsilon_c^{\nu}, \quad (7)$$

和波函数方程

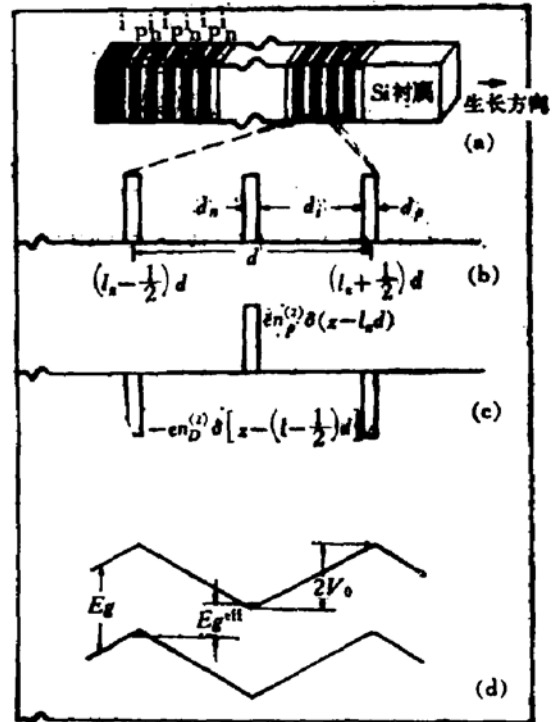


图 1 理想模型下的 Si-nipi 结构

(a) Si-nipi 多薄层结构; (b) 掺杂剖面; (c) 空间电荷分布; (d) 掺杂超晶格在实空间导带边和价带边的变化。

$$\frac{\hbar^2}{2m_c} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_c^\nu(x)}{\partial x^2} - [\nu_{ix}(n^{(2)}, x) - \varepsilon_c^\nu] \varphi_c^\nu(x) = 0. \quad (9)$$

(这里 $\nu_{ix} = \nu_{ix}(x) + \nu_H + \nu_{xc}$) 及边界条件

$$\begin{aligned} \varphi_c^\nu(x)|_{x=0} &= 0 \quad (\nu = 1, 3, 5, \dots), \\ \frac{\partial \varphi_c^\nu(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} &= 0 \quad (\nu = 0, 2, 4, \dots). \end{aligned} \quad (10)$$

我们对以 Si($m_c = 0.44m_0, \varepsilon = 11.7^{[9]}$) 为衬底生长的 Si-nipi 掺杂超晶格材料, 选取不同设计参数计算了电子的基态和激发态。

1. 基态情况。此时 $n^{(2)} = 0$, 这样 (8) 式中与自由载流子有关的库仑势和交换关联势为零。利用 $E_g^{\text{eff}} = \varepsilon_c^0 + \varepsilon_v^0 + E_g^0 - 2V_0$, 取 Si 的 $E_g^0 = 1.107\text{eV}^{[9]}$, 对于 $E_g^{\text{eff}} > 0$ 的情况, 当 n 区内完全电离的最大施主杂质浓度为 $n_D^{(2)}$ 时, 对应不同 d 值, 表 1 给出低亚导带能量 ε_{CG}^ν 的数值。

表 1

$d(\text{\AA})$	8×10	2×10^2	4×10^2	8×10^2	2×10^3	4×10^4
$n_D^{(2)}(\text{cm}^{-2})$	3×10^{13}	1.5×10^{13}	5×10^{12}	3×10^{12}	1.5×10^{11}	5×10^{11}
$\varepsilon_{CG}^0(\text{meV})$	170	107	52	37	23	11
$\varepsilon_{CG}^1(\text{meV})$	387	244	118	84	53	26
$\varepsilon_{CG}^2(\text{meV})$	541	340	165	117	75	36
$\varepsilon_{CG}^3(\text{meV})$	681	428	208	147	94	45
$\varepsilon_{CG}^4(\text{meV})$	805	506	246	174	111	53
$\varepsilon_{CG}^5(\text{meV})$	922	580	282	199	127	61

由表 1 可知, 对应周期 d 较小, 二维施主杂质浓度 $n_D^{(2)}$ 很大的一组值, 低亚导带的能量较高; 而对应相反的一组值, ε_{CG}^ν 下降很快。

2. 激发态情况。这时 $n^{(2)} \neq 0$ 要考虑电子系统的多体相互作用, 于是应具体求解 (8) 和 (9) 式。

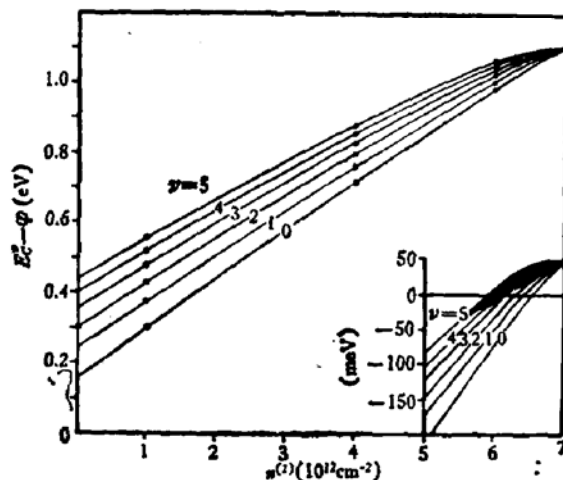


图 2 当 $n_D = n_A = 1.75 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 时, E_C^ν 与 $n^{(2)}$ 的关系。其中取最高亚价带的能量值 $\varphi (= \varepsilon_v^0)$ 为零点能

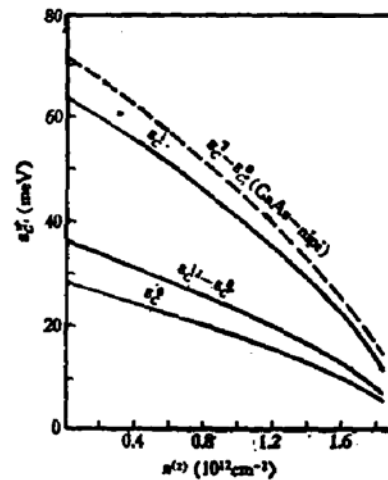


图 3 当 $n_D = n_A = 8 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 时, 低亚导带能级和能级分裂随 $n^{(2)}$ 的变化

图 2 给出了亚导带的变化情形。由图中我们明显看到, 当 $n^{(2)}$ 增加到 $6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 左

右时, 较高亚导带能量趋于重叠。图 3 给出了 ε_c^0 、 ε_c^1 和 $\varepsilon_c^1 - \varepsilon_c^0$ 随 $n^{(2)}$ 的变化曲线(图中实线)。为了比较同时也画出了 GaAs-nipi 材料 $\varepsilon_c^1 - \varepsilon_c^0$ 随 $n^{(2)}$ 的变化曲线(图中虚线)。图 4 为 E_g^{eff} 与 $n^{(2)}$ 的关系。

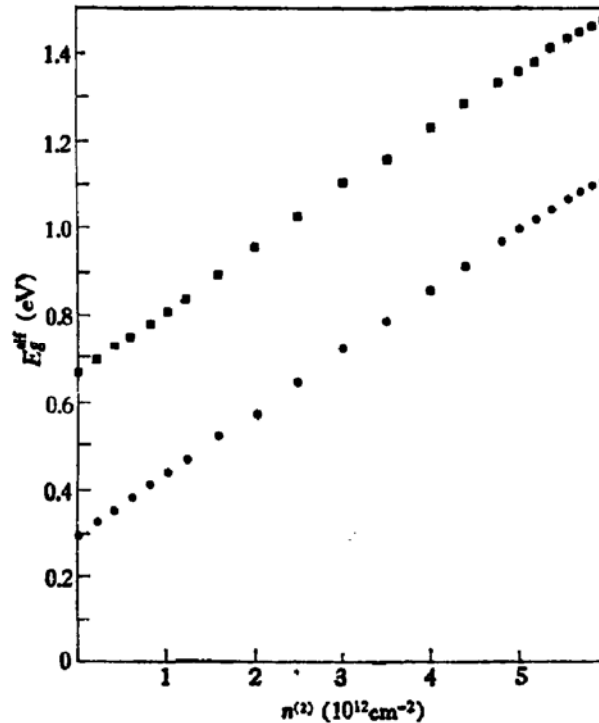


图 4 当 $n_D = n_A = 2.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时, $E_g^{\text{eff, Si}}$ 和 $E_g^{\text{eff, GaAs}}$ 随 $n^{(2)}$ 的变化曲线. (GaAs: $m_c = 0.067m_0$, $\varepsilon = 11.7$, $E_g^0 = 1.47 \text{eV}$)

■ $E_g^{\text{eff, GaAs}}$, ● $E_g^{\text{eff, Si}}$

讨论这些结果, 我们得到 Si-nipi 掺杂超晶格材料: (1) 在调制方向形成亚带 ε_n^v ($v = 0, 1, \dots$) 结构, 并且亚带间隙随 v 的增大变窄。(2) 对选定的 n_A 、 n_D 、 d_i 、 d_n 、 d_p , 亚带随自由载流子浓度 $n^{(2)}$ 的变化可调。当 $n^{(2)}$ 接近某一阈值时, 低亚导带上原来处于束缚态具有分立能量的电子, 变为具有连续能量的自由电子。这一变化过程在几个 meV 的能量范围内完成。(3) 低亚导带分裂随 $n^{(2)}$ 的变化比 GaAs-nipi 的相应值缓慢得多, 由此我们可预料到, 当调整外界激发条件时, Si-nipi 材料的吸收系数, 隧道电流等物理量的变化比较平稳。(4) 在同样的掺杂浓度和外界影响下, Si-nipi 材料比 GaAs-nipi 材料的有效能隙更窄。这表明对目前 Si 分子束外延高掺杂浓度很困难的情况下, 采用低掺杂浓度以达到同样窄能隙的目的, 是一个可喜的现象。(5) 调整设计参数, 当选择 $n_D = n_A = 1.85 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $d = 400 \text{\AA}$ 及 $d_n = d_p = 40 \text{\AA}$ 时, $E_g^{\text{eff, Si}}$ 的数值能够在 0.1—0.2 eV 之间变化(见表 2)。如若证明此时其它条件满足, 则有可能用 Si-nipi 做红外探测材料, 这将导致实现超大规模集成器件。

表 2

$n^{(2)} (\text{cm}^{-2})$	0	0.2×10^{12}	0.4×10^{12}	0.6×10^{12}
$E_g^{\text{eff, Si}} (\text{eV})$	0.101	0.130	0.157	0.186

可以预料,由于 Si-nipi 材料的自由载流子浓度和有效能隙的可调性,必会导致隧道电流、吸收系数、载流子寿命等物理量的一系列变化. 我们将在以后的文章中讨论这些问题.

作者曾与中国科学院上海技术物理所袁诗鑫同志和中国科学院物理所王鼎盛同志做过有益讨论,得到许多启示和帮助,特此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] K. Ploog and G. H. Döhler *Adv. Phys.*, **32**, 285(1983).
- [2] K. Ploog, A. Fischer and H. Künzel, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 400(1981).
- [3] K. Ploog, H. Künzel, J. Knecht, A. Fischer and G. H. Döhler, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 870(1981).
- [4] H. Künzel, G. H. Döhler, P. Ruden and K. Ploog, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 852(1982).
- [5] J. C. Maan, Tn. Englert, Ch. Uihlein, H. Künzel, K. Ploog and A. Fischer, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B1**, 289(1983).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136B**, 864(1964).
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140A**, 1133(1965).
- [8] T. Ando, *Phys. Rev.*, **B13**, 3468(1976).
- [9] H. F. Wolf, *Silicon Semiconductor Data* (中译本), 35, 国防工业出版社(1975).

Electron States in Doping Superlattice — Si-nipi Structure

Wang Enge and Huang Heluan

(Department of Physics, Liaoning University)

Abstract

On the basis of the Tight Binding Method, the electronic ground states and the electronic excited states in a new type of Si-nipi multithin layers system with a zigzag-shaped potential, taking account of Hohenberg-Kohn-Sham local-density functional formalism which had been used in the problem of two-dimensional many-body by Ando are calculated. Numerical results show that the effective energy gap of the Si-nipi material is much narrower than that in GaAs-nipi material, and its rate which the lower conduction subbands separation as a function of free carrier concentration $n^{(c)}$ changes is one half of the corresponding value of GaAs-nipi material. When choose $n_D = n_A = 1.85 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $d = 400 \text{Å}$ and $d_n = d_p = 40 \text{Å}$, the effective energy gap $E_g^{\text{eff, Si}}$ may be changed between 0.1—0.2eV. As a theoretical consequence, Si doping superlattice practically represents a new artificial material with tunable carrier concentration and tunable effective band gap.