

# 表面势垒层厚度对量子阱束缚 电子态的影响\*

徐 至 中

(复旦大学表面物理实验室, 上海, 200433)

1990年11月5日收到, 1991年2月20日修改定稿

采用包络函数方法在四带  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  模型基础上计算了晶格匹配的量子阱  $\text{InP}/\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$  中束缚电子能级及波函数, 讨论了表面势垒层厚度对量子阱中束缚电子能级、波函数以及相应于电子基态能级与重空穴基态能级间的荧光谱峰位置的影响。文中也讨论了在势阱与势垒边界处的不同衔接条件对量子阱中束缚电子能级计算结果的影响。

## (一)

随着分子束外延及金属有机物化学汽相沉积技术的发展, 半导体量子阱中的束缚电子态已得到广泛而深入的研究。但是在过去的研究中, 一般认为量子阱两旁的势垒层都有足够大的厚度, 因此可以忽略表面对量子阱电子能态的影响。本文采用包络函数方法, 以晶格匹配的  $\text{InP}/\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}(110)$  量子阱为例, 仔细考察了临近表面一侧的势垒层厚度对量子阱电子态的影响。发现当表面势垒层厚度小于 10 个原子层时, 量子阱中的束缚电子能级及电子波函数都将发生明显变化。电子能级随表面势垒层厚度的变化与势阱厚度及电子能级的高低有关。势阱厚度越小, 电子能级位置越高, 则随表面势垒层厚度的变化也越大, 也即电子能级对表面势垒层厚度的变化越是灵敏。最近, Brozak 等<sup>[1]</sup>在用隧道迴旋共振方法测量  $\text{GaAs}/\text{AlAs}$  超晶格中电子渡越势垒区的隧道速率时, 考察了势垒区中的电子有效质量对隧道速率的影响。由于处在势阱底部的电子能级离势垒区材料的导带底有较大的距离, 因此势垒区中的体电子有效质量不再适用。他们采用四带  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  模型引进了势垒区中的重整化有效质量, 较好地解释了他们的实验结果。我们计算中也考虑到这一问题, 因此势阱电子包络函数所满足的方程及其在势阱与势垒间边界处的衔接条件也都采用四带  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  模型导出。为了仔细地考察电子有效质量的变化对束缚电子能级的影响, 我们也用 BenDaniel 及 Duke 所提出的边界连续条件<sup>[2]</sup>计算了势阱中的束缚电子能级, 对计算结果进行了分析比较。

## (二)

图 1 示出了  $\text{InP}/\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$  系统电子势阱的示意图。对于空穴势阱也可以

\* 国家自然科学基金资助项目。

画出类似的图形。这里假定表面处势垒高度为无限大。采用包络函数方法，在四带  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  模型基础上<sup>[1]</sup>，如果忽略自旋轨道互作用，电子波函数可以写成

$$\psi = \sum_i F_i u_i, \quad i = s, p_x, p_y, p_z, \quad (1)$$

这里  $u_s, u_{p_x}, u_{p_y}, u_{p_z}$  表示导带及价带在  $\Gamma$  点处的 Bloch 波函数， $F_s, F_{p_x}, F_{p_y}, F_{p_z}$  表示相应各带的包络函数。按标准的  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  微扰方法，并忽略  $k^2$  以上的高次项，可得有关包络函数  $F_i$  的本征方程：

$$\begin{pmatrix} E_c(z) - E & -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial x} & -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial y} & -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial z} \\ -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial x} & E_v(z) - E & 0 & 0 \\ -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial y} & 0 & E_v(z) - E & 0 \\ -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial z} & 0 & 0 & E_v(z) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_s \\ F_{p_x} \\ F_{p_y} \\ F_{p_z} \end{pmatrix} = 0. \quad (2)$$

这里  $E_c(z)$  及  $E_v(z)$  分别表示导带底及价带顶的能量，它们都是量子阱生长方向上的坐标  $z$  的函数：对  $-L_w < z < L_w$  它们分

别表示势阱材料  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  的导带底及价带顶的能量；对  $z < -L_w$  及  $L_w < z < L_w + L_B$  的区域，它们分别表示势垒材料 InP 的导带底及价带顶的能量。在方程 (2) 的导出过程中，已假定在势阱及势垒区的半导体材料中，导带和价带 Bloch 波函数  $u_i$  及导带与价带间的动量矩阵元

$$p = |\langle u_s | \hat{p}_\alpha | u_{p_\alpha} \rangle| (\alpha = x, y, z) \quad (3)$$

都相同。而这些假定对一般 III-V 族化合物半导体来说都是合理的<sup>[2]</sup>。考虑到只有在量子阱生长方向上(即  $z$  方向上)存在有势场的变化，因此可以假定包络函数  $F_i$  具有下面形式：

$$F_i(\vec{r}) = f_i(z) e^{i(k_x x + k_y y)}, \quad (i = s, p_x, p_y, p_z). \quad (4)$$

把(4)式代入(2)式，则可得关于  $f_i(z)$  的方程：

$$\begin{pmatrix} E_c(z) - E & \frac{\hbar}{m} p k_x & \frac{\hbar}{m} p k_y & -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\hbar}{m} p k_x & E_v(z) - E & 0 & 0 \\ \frac{\hbar}{m} p k_y & 0 & E_v(z) - E & 0 \\ -i\frac{\hbar}{m} p \frac{\partial}{\partial z} & 0 & 0 & E_v(z) - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_s \\ f_{p_x} \\ f_{p_y} \\ f_{p_z} \end{pmatrix} = 0. \quad (5)$$

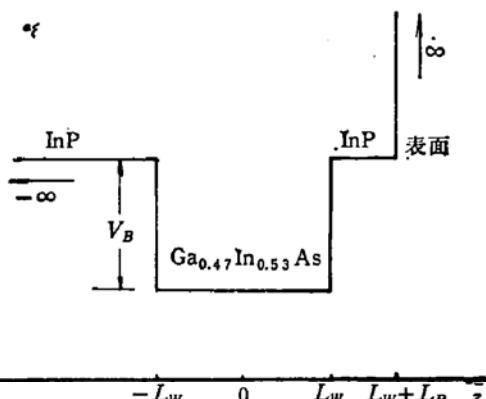


图 1 InP/Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP 系统电子势阱示意图

量子阱生长方向上(即  $z$  方向上)存在有势场的变化，因此可以假定包络函数  $F_i$  具有下面形式：

联立求解(5)式中4个方程,可以求得关于导带电子包络函数  $f_s(z)$  的微分方程:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m^*(E, z)} \frac{d}{dz} + E_s(z) + \frac{\hbar^2(k_x^2 + k_y^2)}{2m^*(E, z)} \right\} f_s(z) = Ef_s(z). \quad (6)$$

这里已引进了重整化有效质量

$$m^*(E, z) = \frac{m^2[E - E_v(z)]}{2p^2}. \quad (7)$$

对于体半导体材料中的导带底电子,它的能量  $E = E_s$ ,因此其相应的体有效质量可表示成

$$m_0^* = \frac{m^2(E_s - E_v)}{2p^2} = \frac{m^2E_s}{2p^2}. \quad (8)$$

把(8)式代入(7)式,可得重整化有效质量与体有效质量间的关系:

$$m^*(E, z) = \frac{E - E_v(z)}{E_s(z)} m_0^*(z). \quad (9)$$

这里当  $-L_w < z < L_w$ ,  $m_0^*(z)$  及  $E_s(z)$  分别表示势阱区材料  $\text{Ga}_{0.43}\text{In}_{0.53}\text{As}$  的导带电子体有效质量及禁带宽度;而对  $z < -L_w$  及  $L_w < z < L_w + L_B$ , 它们分别表示势垒区材料 InP 的各个相应物理量。

根据(6)式,结合  $f_s(z)$  在异质结界面处连续的衔接条件,可以得到另一个衔接条件——要求  $\frac{1}{m^*(E, z)} f'_s(z)$  在界面处连续。根据  $f_s(z)$  及  $\frac{1}{m^*(E, z)} f'_s(z)$  在界面处连续

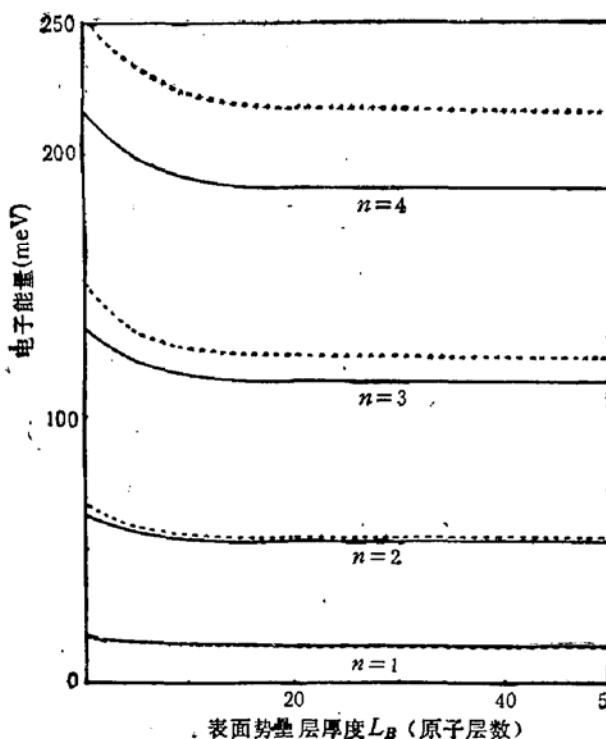


图2 厚度为100原子层的势阱中各个束缚电子能级随表面势垒层厚度的变化情况。虚线表示采用BenDananiel及Duke边界衔接条件计算得到的结果

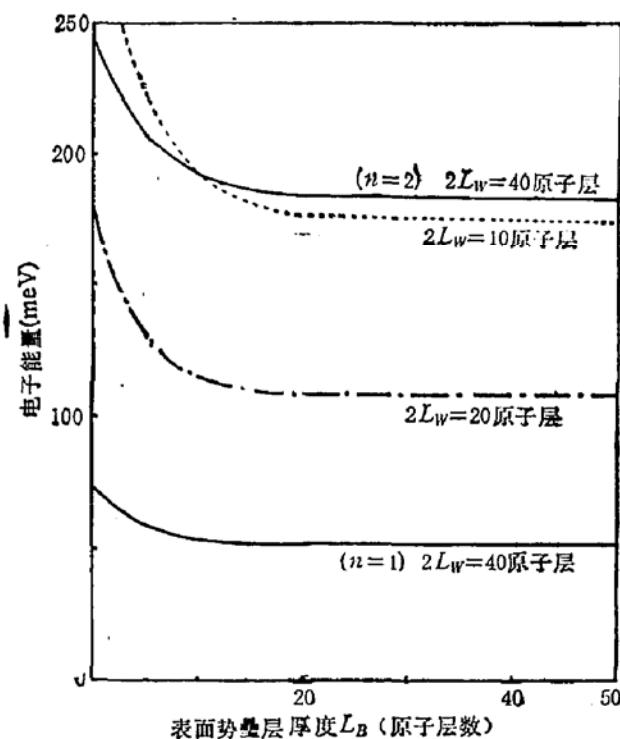


图3 厚度分别为40、20、10个原子层的势阱中,束缚电子能级随表面势垒层厚度的变化情况。实线、点划线、虚线分别表示厚度为40、20、10个原子层的势阱中的变化关系

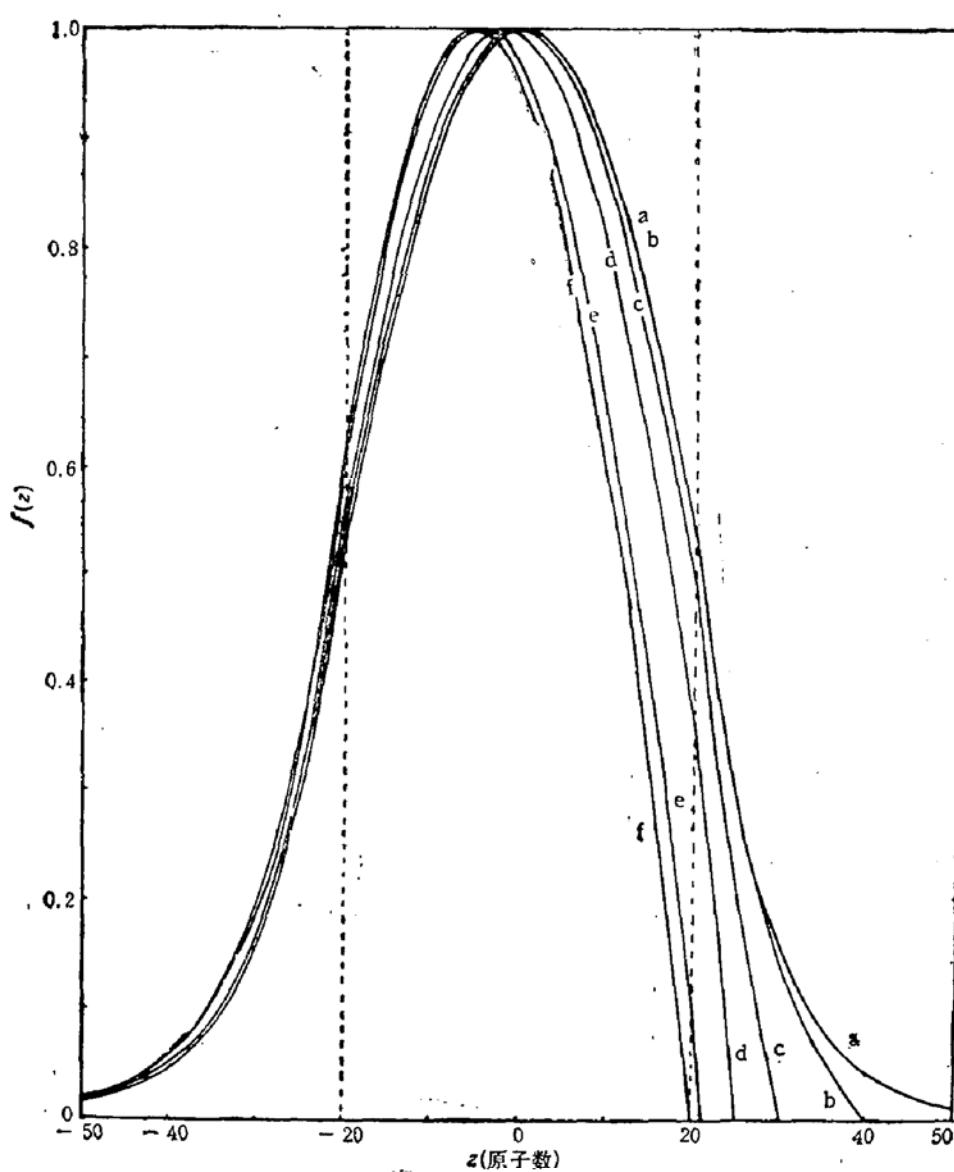


图 4 厚度为 40 原子层的势阱中的基态电子包络函数。 $a, b, c, d, e, f$  分别表示不同表面势垒层的厚度： $L_B = 50, 20, 10, 5, 1, 0$  原子层

的条件以及

$$\begin{cases} f_i(-\infty) = 0 \\ f_i(L_w + L_B) = 0 \end{cases} \quad (10)$$

表 1 InP 及  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  的体电子有效质量、价带顶能级  $E_g$ 、禁带宽度  $E_g$  以及它们的点阵常数  $a$  和导带底的不连续值 (band offset)  $V_B$

材 料	$m_a^*$	$E_g(\text{eV})$	$E_g(\text{eV})$	$a(\text{\AA})$	$V_B(\text{eV})$
InP	0.08	-1.16	1.41	5.866	0.25
$\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$	0.041	-0.814	0.814		

[注] ①  $E_g$  值的能量零点取在势阱材料  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  的导带底。

②  $m_a^*$  的单位是自由电子的静止质量  $m_e$ 。

③  $V_B$  的数据摘自文献[2],  $m_a^*$  及  $E_g$  的数据摘自文献[3],  $a$  的数据摘自文献[4]。

对方程(6)进行求解，即可得到量子阱中各个束缚电子能级及相应的包络函数  $f_s(z)$ 。对于量子阱 InP/Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP (110)，我们所采用的数据如表 1 所列。它们分别摘自文献[2]、[3]及[4]。

### (三)

图 2 及图 3 中的实线示出了平面波矢  $k_x = k_y = 0$  时，势阱中束缚电子能级与表面势垒层厚度间的变化关系。(图 2 中的虚线表示采用 Ben Daniel 及 Duke 边界衔接条件计算得到的结果。在下文中将会详细讨论。)这里我们都用原子层数来表示势阱或势垒层的厚度。对于 InP 及 Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As，(110)面的面间距为  $d = \frac{\sqrt{3}}{4} a = 2.074\text{ \AA}$ ，所以  $n$  个原子层的厚度即等于  $nd\text{ \AA}$ 。从图中可以看出：(1) 当表面势垒层厚度小于 10 个原

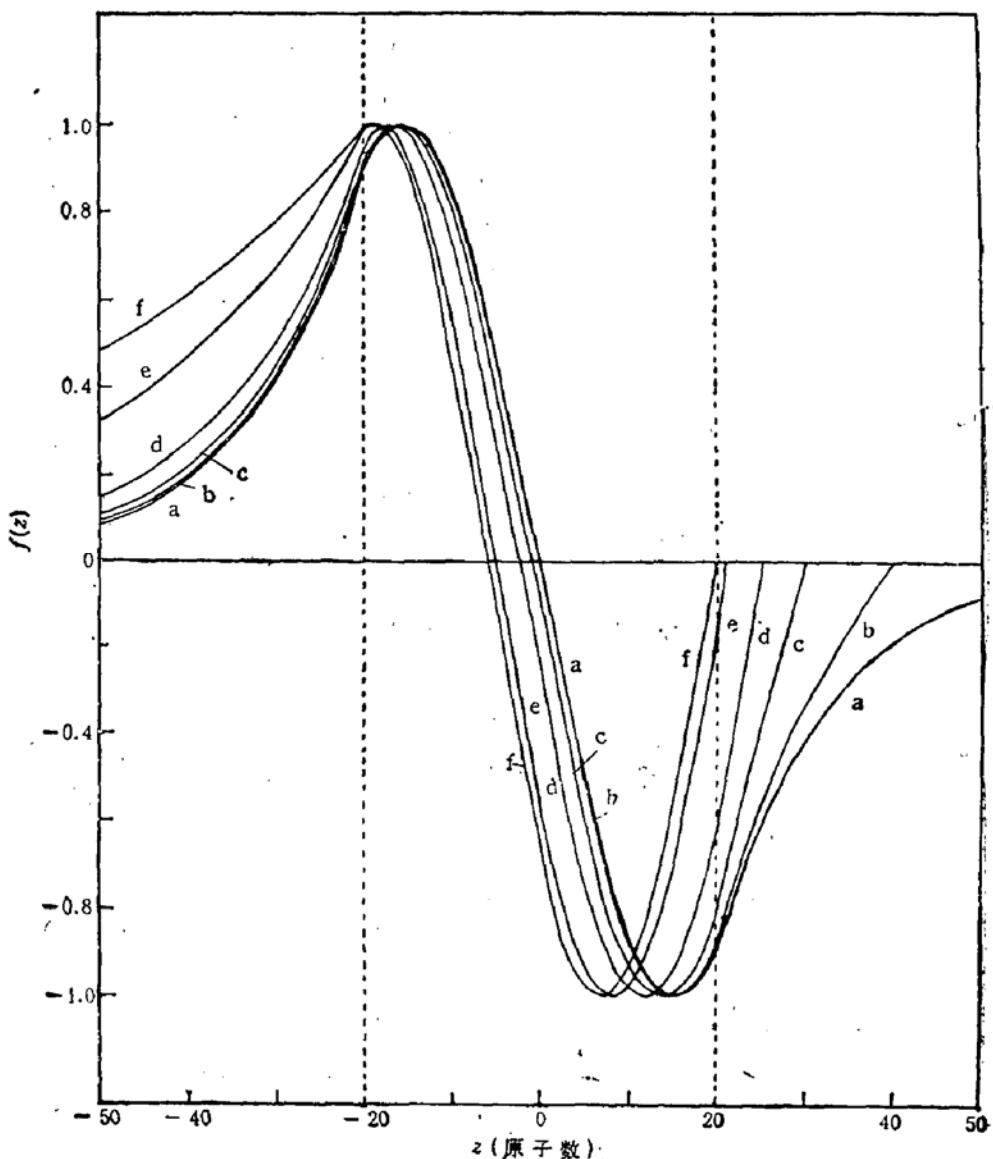


图 5 厚度为 40 原子层的势阱中的激发态电子包络函数。 $a, b, c, d, e, f$  分别表示表面势垒层厚度  $L_B = 50, 20, 10, 5, 1, 0$  原子层

子层时，随着表面势垒层厚度的减小，各个电子能级都逐渐上升。（2）势阱厚度越小，电子能级上升幅度越大。（3）激发态能级上升幅度大于基态能级的上升幅度。

图4、5分别示出了势阱厚度 $2L_w = 40$ 原子层时， $k_x = k_y = 0$ 处的基态电子波函数及激发态电子波函数随表面势垒层厚度 $L_B$ 的变化情况。随着表面势垒层厚度的减小，波函数峰值都逐渐向体内一侧移动；波函数在体内一侧势垒中的衰减速率逐渐减慢。而且激发态波函数衰减速率的减慢比基态波函数明显得多。

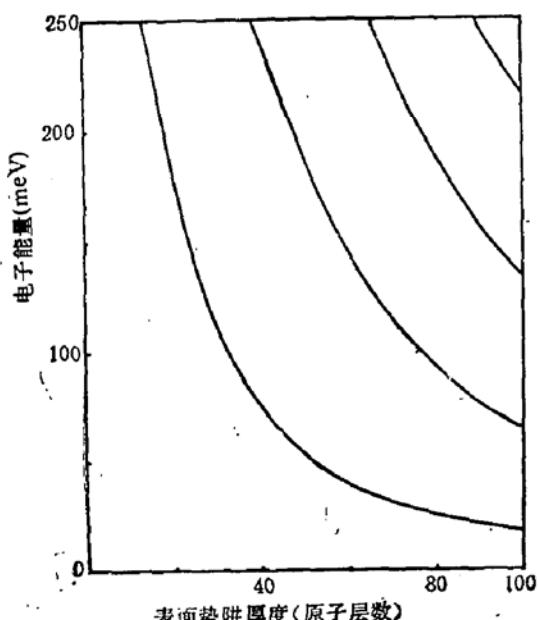


图6 表面势阱的电子能级与势阱厚度的关系

图6示出了表面势垒层厚度 $L_B = 0$ 的表面势阱中的束缚电子能级与势阱厚度间的关系。从图中可以看到，当表面势阱厚度小于12—13原子层时，势阱中不再存在电子的束缚能级。随着势阱厚度的增加，电子束缚能级从势垒区的导带底开始迅速由大变小。这种生长在InP衬底上的 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 薄层中的电子束缚能级有可能成为InP导带电子的表面陷阱。改变 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 薄膜的厚度，可以控制这种表面电子陷阱的能级位置。

#### (四)

为了考察表面势垒层厚度变化对量子阱的光发射谱峰位置的影响，我们也计算了重空穴势阱的束缚态能级。因为在四带 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 模型下，重空穴不存在色散关系<sup>④</sup>，因此必须考虑重空穴价带与更远的能带间的耦合。如果只考虑 $k_x = k_y = 0$ 处的重空穴势阱的束缚态能级，其包络函数的微分方程可表示成<sup>⑤</sup>：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dz} \frac{1}{m_h^*(z)} \frac{d}{dz} + E_v(z) \right] f_h(z) = Ef_h(z), \quad (11)$$

这里，

$$m_h(z) = \begin{cases} m_{h\omega}^* & -L_\omega < z < L_\omega \\ m_{hB}^* & z < -L_\omega \text{ 及 } L_\omega < z < L_\omega + L_B \end{cases}$$

$$E_v(z) = \begin{cases} 0 & -L_\omega < z < L_\omega \\ \Delta E_v & z < -L_\omega \text{ 及 } L_\omega < z < L_\omega + L_B \end{cases}$$

式中 $m_{h\omega}^*$ 及 $m_{hB}^*$ 分别表示势阱及势垒材料中的重空穴体有效质量， $\Delta E_v$ 是势阱及势垒材料的价带不连续值（Band Offset）。相应于(11)式的边界衔接条件应是 $f_h(z)$ 及 $\frac{1}{m_h^*(z)} f'_h(z)$ 在异质结界面处的连续。对于量子阱 InP/Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP，势阱材料 $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$ 的重空穴体有效质量 $m_{h\omega}^*$ 正好与势垒材料 InP 的重空穴体有效质量 $m_{hB}^*$

<sup>④</sup> 例如，见 D. S. Roulston, J. Phys. C, 1973, 6, 1333.

<sup>⑤</sup> 例如，见 J. P. Maitre, J. Phys. C, 1973, 6, 1333.

相等<sup>[3]</sup>,  $m_{h\omega}^* = m_{hB}^* = 0.5$  (自由电子静止质量). 因此,  $f'_h(z)/m_h^*(z)$  在界面处连续的衔接条件就简单地变成为要求  $f'_h(z)$  在界面处连续. 根据文献 [2], InP 与  $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$  间的价带不连续值  $\Delta E_v = 0.346 \text{ eV}$  表 2 给出了相应于电子基态能级与重空穴基态能级间跃迁的光发射谱峰的计算结果. 从表中可以看到, 对于厚度较小的势阱 ( $2L_w < 20$  原子层), 它的光发射谱峰  $\hbar\omega$  随表面势垒层厚度  $L_B$  的减少有较大的变化.

表 2 相应于电子基态与重空穴基态间跃迁的光发射谱峰  $\hbar\omega(\text{meV})$ 

表面势垒层厚度 $L_B$ 势阱厚度 $2L_w$	50	20	10	5	1	0
100	829.40	829.42	829.72	830.51	831.95	832.45
40	873.99	874.19	876.37	882.03	893.94	898.45
20	949.90	950.76	957.74	974.78	1014.61	1031.23
10	1068.25	1071.41	1087.12	1118.48	—	—

## (五)

采用什么样的边界衔接条件是包络函数方法应用于异质结系统时需要解决的关键问题之一. 早期 BenDaniel 及 Duke<sup>[6]</sup>采用  $f_s(z)$  与  $\frac{1}{m^*(z)} f'_s(z)$  在界面处连续的衔接条件.

这里  $m^*(z)$  是异质结界面两边半导体材料的体电子有效质量. 最近, G. Brozak 等<sup>[1]</sup>指出, 由于势阱中的电子能级离势垒区半导体材料的导带底距离较远, 因此在势垒区中直接采用体电子有效质量会引进较大的误差. 因此他们采用四带  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  模型导出了新的边界衔接条件, 即要求  $f_s(z)$  及  $\frac{1}{m^*(E, z)} \times$

$f'_s(z)$  在界面处连续的衔接条件. 这里的  $m^* \times (E, z)$  即如(7)或(9)式所决定. 为了比较这两种边界衔接条件对势阱电子束缚能级的影响, 我们也采用 BenDaniel 及 Duke 的边界衔接条件, 计算了势阱电子的束缚能级. 图 7 示出了用两种不同边界衔接条件计算得到的势阱电子基态能级随表面势垒层厚度  $L_B$  的变化关系, 它们分别用实线和虚线表出. 从图中可以看到, 采用这两种衔接条件, 对基态能级的数值实际并没有什么影响. 但是对于

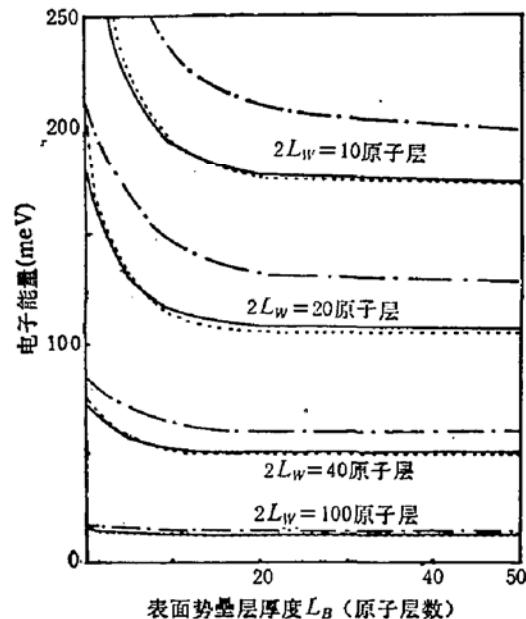


图 7 在不同边界衔接条件下计算得到的势阱电子基态能级与表面势垒层厚度间的关系. 实线及虚线分别表示采用 Brozak 等及 BenDaniel 和 Duke 边界衔接条件计算得到的结果. 点划线表示采用  $f_s(z)$  及  $f'_s(z)$  在界面处连续的边界衔接条件计算得到的结果

激发态能级却有较大的影响,如图 2 所示。图中的虚线表示采用 BenDaniel 及 Duke 边界衔接条件计算得到的结果。从图中可以看到,激发态能级越高,产生的误差也越大。图 7 中的点划线表示近似地认为势垒区中的有效质量与势阱区中的有效质量相同,即采用  $f_s(z)$  及  $f'_s(z)$  在界面处连续的边界衔接条件计算得到的结果。由图可见,即使对于基态能级,这种衔接条件也会引进较大的误差。阱厚越小,基态能级越高,所产生的误差也越大。

### (六)

采用包络函数方法,在四带  $\vec{k} \cdot \vec{p}$  模型基础上,计算了量子阱  $\text{InP}/\text{Ga}_{0.4}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{InP}$  的束缚电子能级及波函数。详细地研究了表面势垒层厚度对不同势阱厚度的量子阱中的束缚电子基态及激发态的电子能级和波函数的影响。计算结果表明:(1)当表面势垒层厚度大于 10 个原子层时,束缚电子能级及波函数变化不大,可近似看作两边势垒层厚度均为无限大的量子阱。当表面势垒层厚度小于 10 个原子层时,随着表面势垒层厚度的减小,电子能级明显上升,电子包络波函数的峰值向内移动,它在另一侧势垒区中的衰减速率逐渐变慢。(2)势阱厚度越小,束缚电子能级及波函数随表面势垒层厚度的变化也越大。(3)与基态相比,表面势垒层厚度的变化对激发态的电子能级及波函数有较大的影响。激发态能级位置越高,这种影响也越大。

采用 BenDaniel 及 Duke 边界衔接条件也对重空穴势阱的束缚能级进行了计算,同时给出了相应于电子基态能级与重空穴基态能级间的光发射谱峰随表面势垒层厚度的变化情况。

最后,我们也考察了不同边界衔接条件对量子阱中的束缚电子能级计算结果的影响。发现:(1) Brozak 等的边界衔接条件(考虑重整化有效质量的效应)和 BenDaniel 及 Duke 边界衔接条件对基态能级的计算结果变化不大,但对激发态能级的计算结果却有较大的影响。因此,对激发态能级的计算必须考虑重整化有效质量的效应。(2)简单的  $f_s(z)$  及  $f'_s(z)$  在界面处连续的衔接条件(即忽略势垒区及势阱区中电子有效质量的差别)对基态及激发态电子能级的计算均会产生比较大的误差。

### 参 考 文 献

- [1] G. Brozak, E. A. de Andrade e Silve, L. J. Sham, F. DeRosa, P. Miceli, S. A. Schwarz, J. P. Harbison, L. T. Florez and S. J. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, 64 471(1990).
- [2] D. V. Lang, M. B. Panish, F. Capasso, J. Allam, R. A. Hamen, A. M. Sergent and W. T. Tsang, *J. V.-S. T.*, B5 1215(1987).
- [3] T. P. Pearsall, *GaInAsP alloy semiconductors* (John Wiley & Sons, New York) 1982, p. 456.
- [4] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. D. Dow, *J. Phys.: Chem. Solid.*, 44 365(1983).
- [5] G. Bastard, *Phys. Rev.*, B25 7584(1982).
- [6] D. J. BenDaniel and C. B. Duke, *Phys. Rev.*, 152 683(1966).

## Effects of Surface Barrier's Thickness on Electronic States in Quantum Wells

Xu Zhizhong

(Surface Physics Laboratory, Fudan University, Shanghai, 200433)

### Abstract

Using the envelope-function method, the electronic bound state energy levels and wave functions in the lattice matched quantum wells InP/Ga<sub>0.47</sub>In<sub>0.53</sub>As/InP are calculated on the four bands  $\vec{k}, \vec{p}$  model. The effects of the surface barrier's thickness on the electronic bound state energy levels, wave functions and the photoluminescence spectra associated with the transitions between the electronic ground energy level and the heavy hole ground energy level are discussed. The effects of the different boundary conditions on the calculated results of the electronic bound state energy levels in the quantum wells are studied.