

# 混合金属卤化物的超晶格与量子线特征\*

魏建华 解士杰 梅良模

(山东大学物理系 济南 250100)

(2000 年 4 月 13 日收到)

从紧束缚模型出发,发现周期性排列的两种金属卤化物材料可以形成超晶格和多量子阱(线)结构,并进一步研究了这种新型结构的性质随单体材料势垒和势阱宽度的变化规律,发现由金属卤化物形成的周期性结构表现出明显的量子阱(线)特征,对掺杂电荷的约束作用也非常强,从而证明了可以研制和开发基于金属卤化物的多量子阱(线)材料与器件.

关键词:超晶格,量子阱,金属卤化物

PACC:6865,7138,7145

## 1 引 言

超晶格的概念自 1970 年被提出并得以在实际中实现以来<sup>[1]</sup>,由于其丰富的物理内涵和广阔的应用前景,近 30 年来得到了理论和实验上广泛的研究和探讨<sup>[2]</sup>. 半导体超晶格是由两种晶格匹配很好的半导体材料 A 和 B 交替生长成周期性的半导体结构. 根据组成超晶格两种材料的能带的相对位置,超晶格可分成三类<sup>[3]</sup>,材料 A 的禁带完全落在材料 B 的禁带中的超晶格为第一类超晶格,是本文的主要研究对象. 对于这类超晶格,无论对电子或空穴,材料 A 都是势阱,材料 B 都是势垒,势垒的高度相当于两种半导体异质界面中导带、价带之差  $\Delta E_c$  和  $\Delta E_v$ .  $\Delta E_c$  可以简单地认为是两种半导体电子亲和势之差. 决定势阱形状的参数还有势阱宽  $L_w$  和势垒宽  $L_b$ ,即两种半导体的厚度. 上述 4 个参数决定了超晶格的电子状态. 当势阱高度  $V_0 \rightarrow \infty$  时,电子波函数将完全限制在势阱中,这样的势阱称之为量子阱. 量子阱是电子在一个运动方向上受到约束. 如果在两个方向上受到约束,则形成量子线. 如果在三个运动方向上,电子都受到约束,则形成量子点.

虽然超晶格与多量子阱都是周期排列的超薄层异质结构,但有本质不同,当势垒足够厚和足够高时,相邻阱中的电子波函数不发生交叠,电子行为如同单个阱中电子行为的简单总和,这种材料就是多

量子阱材料. 而势垒较薄,高度较低的材料则称之为超晶格,电子在超晶格中仍然能够横向传输,即电子波函数依然是扩展的.

随着超晶格研究的发展,人们开始探讨由非传统半导体材料甚至有机材料组成的量子阱(或量子线、量子点)和超晶格. 原则上,典型准一维体系都可以近似视为一种量子线系统. 如果这种低维系统是由一族晶格常数相近,物理和化学性质相似但能带结构不同的化合物组成,可以设想,把两种同一族的化合物周期排列起来就有可能做成超晶格或多量子线体系. Piaggi 等人证明了两种聚合物周期排列起来(共聚物),可以在不同的条件下分别显示出超晶格和量子线特征<sup>[4]</sup>. 而另一种符合这一条件的化合物族就是近年来作为可调节的准一维单晶系统受到广泛的重视和研究的金属卤化物.

金属卤化物(MX 化合物)由金属  $M$  ( $= Ni, Pd, Pt$ ) 和卤族元素  $X$  ( $= Cl, Br, I$ ) 交替排列形成一维的主链,主链在三维空间平行排列,并由不同形式的配合基相互连接而成,典型材料如  $[Pt(en)_2] [Pt(en)_2X_2] [ClO_4]$  ( $X = Cl, Br, I; en = C_2H_2N_2$ ). 这类材料具有低维、混价、强的电子-声子和电子-电子相互作用等性质,在理论和实际应用上都有十分重要的研究价值<sup>[5-10]</sup>. 除此以外,易调节是其突出特点之一,由两种金属卤化物形成混合金属卤化物是其中很有意义的一种调节方法<sup>[11-16]</sup>. 以前研究的混合卤化物都是两体或者是三体的,没有形成周期性

\* 国家自然科学基金(批准号:59871024)资助的课题.

排列. 根据对两体和三体化合物的研究, 形成周期性的结构在工艺上并没有困难, 却有可能做成一种新型的超晶格或多量子线系统. 从能带结构上来看, 不同的金属卤化物相互结合在一起有可能分别形成第一类和第二类超晶格, 在第二类超晶格中有可能分别形成交错型和错位型两种, 如图 1 所示. 而由聚合物形成的超晶格材料(共聚物)由于两种单体的费密面相同, 所以只能形成第一类超晶格. 如果可以实现这一点, 由金属卤化物族形成的超晶格和量子阱将具有可控的物理化学特性, 不仅可以为超晶格和量子阱理论提供很好的研究对象, 同时还可以扩大超晶格和量子阱材料的应用范围. 本文正是基于这种

思想, 探讨形成这种新型超晶格和原子阱材料的可能性, 并对其性质进行初步研究.

## 2 模型与计算

类似于 Piaggi 对共聚物体系的研究, 本文采用紧束缚模型. 相对于量子化学方法而言, 紧束缚模型在计算大尺寸体系上的优势是很明显的. 但对于一维的量子线体系, 紧束缚近似有待改进. 我们的研究对象是由两种金属卤化物形成的周期性混合卤化物, 可以简单表示成  $[-(MX)_l-(MX')_m-]_n$ , 在紧束缚下, 描述这样一个体系的 Hamiltonian 量可以写为

$$H = \sum_i (H_i + H_{i,c}), \quad (1)$$

其中  $H_i$  为单体  $i$  的 Hamiltonian 量

$$H_i = \sum_{n,s} [-t_{0,i,m} + \alpha_{i,m}(u_{i,m+1} - u_{i,m})] \cdot (C_{i,m,s}^+ C_{i,m+1,s} + \text{H.c.}) + \sum_{n,s} [(-1)^n e_{0,i,m} - \gamma_{i,m}(u_{i,m+1} - u_{i,m-1})] C_{i,m,s}^+ C_{i,m,s} + \frac{1}{2} \sum_n k_{i,m} (u_{i,m+1} - u_{i,m})^2, \quad (2)$$

其中  $t_0$  为均匀晶格结构最近邻格点的电子跃迁积分;  $M, X$  原子分别占据偶、奇格点, 其基团的在位能相差  $2e_0$ ;  $\alpha, \gamma$  ( $\gamma = \gamma_M, \gamma_X$ ) 分别为格点上和格点间的电子-声子耦合参量;  $u_n$  为格点相对于均匀结构的偏离;  $C_{n,s}^+, C_{n,s}$  为自旋  $s$  的电子在格点  $n$  上的产生和湮没算符;  $k_{MX}$  为  $M, X$  原子基团间弹性力常数. 在这里电子-电子相互作用被简单地忽略掉, 其影响会在以后的工作中考虑.

$H_{i,c}$  反映了不同单元  $i$  和  $i+1$  之间的耦合. 我们认为, 这种耦合主要发生在两单体的衔接的最近邻原子之间即异质结上, 在紧束缚近似下, 这种耦合可写为

$$H_{i,c} = \sum_s [-t_{0,c} + \alpha_c(u_r - u_l)] (C_{r,s}^+ C_{l,s} + \text{H.c.}) + \sum_s [e_{0,d} - \gamma_c(u_r - u_l)] C_{l,s}^+ C_{r,s} + \frac{1}{2} k_c (u_r - u_l)^2, \quad (3)$$

其中各符号的物理意义与单体中类似,  $l$  和  $r$  分别为第  $i$  个异质结处左右格点指标. 对每一单体, 取各自所对应的参数值, 如表 1 所示. 界面耦合参数取为

$$r_{0,c} = \beta(t_{0,1} + t_{0,2}); \quad \alpha_c = \beta(\alpha_1 + \alpha_2);$$

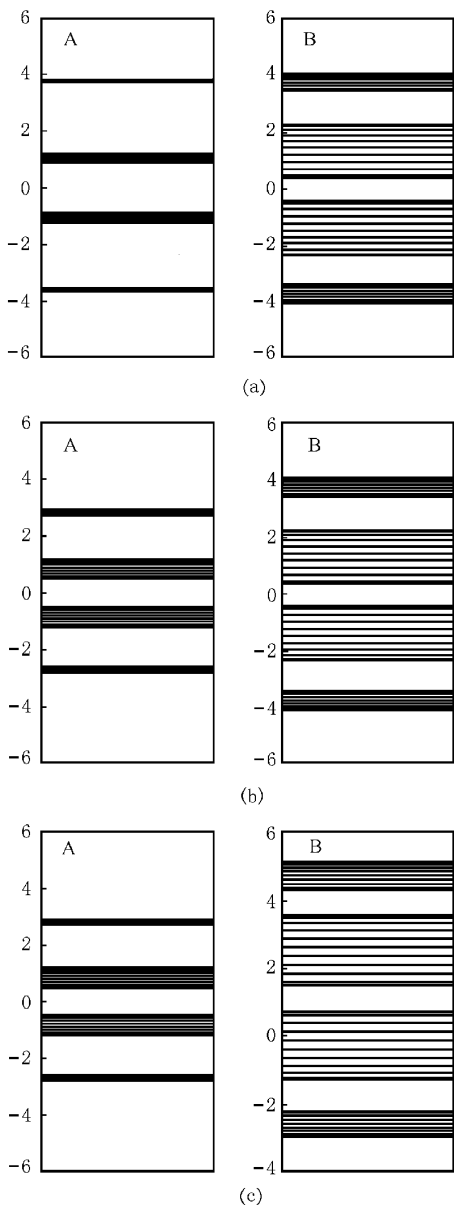


图 1 不同金属卤化物的能带结构

$$k_c = \beta(k_{MX,1} + k_{MX,2}); \quad \gamma_c = \beta(\gamma_1 + \gamma_2), \quad (4)$$

其中  $\beta$  为异质结处的耦合因子,其大小反映了界面耦合的强弱.

表 1 PtX 单体的参数值

	$t_0$ /eV	$\alpha$ /(eV/nm)	$e_0$ /eV	$\beta_M$ /(eV/nm)	$K$ /(eV/nm <sup>2</sup> )
PtCl	1.54	23.8	0.924	1.60	391
PtBr	1.30	21.7	0.520	1.52	503

在 Wannier 轨道  $|n\rangle$  下,电子波函数可写为

$$\Psi_{\mu,ns} = \sum_n Z_{n,\mu,ns} |n\rangle.$$

哈密顿量(1)式的本征方程为

$$\begin{aligned} &[-t_{0,m} + \alpha_n(u_{n+1} - u_n)]Z_{n+1,\mu,ns} \\ &+ [-t_{0,m} + \alpha_n(u_n - u_{n-1})]Z_{n-1,\mu,ns} \\ &+ [(-1)^n e_{0,m} - \gamma_n(u_{n+1} - u_{n-1})]Z_{n,\mu,ns} \\ &= \epsilon_{\mu} Z_{n,\mu,ns}. \end{aligned} \quad (5)$$

由系统的总能量最小,得平衡条件:

$$\begin{aligned} u_n = & \frac{1}{2}(u_{n+1} + u_{n-1}) - \frac{\alpha_n}{k_{MX,m}} \sum_{\mu,ns}' Z_{n,\mu,ns} \\ & \cdot (Z_{n-1,\mu,ns} - Z_{n+1,\mu,ns}) + \frac{\gamma_{n+1}}{2k_{MX,m}} \\ & \cdot \sum_{\mu,ns}' (Z_{n+1,\mu,ns} Z_{n+1,\mu,ns} + Z_{n-1,\mu,ns} Z_{n-1,\mu,ns}), \end{aligned} \quad (6)$$

其中  $\epsilon_{\mu,ns}$  为电子本征能量,  $\sum_{\mu,ns}'$  为对电子的占据态求和.

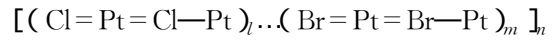
联立方程(5)和(6),使系统的总能量达到极小,即可获得对应某一静态位形的电子能谱、电子波函数和系统总能量.

### 3 结果与讨论

根据超晶格理论,当组成超晶格的两种单体材料一定时,决定材料电子行为的将主要是势阱和势垒的宽度,特别是势垒的宽度.如果势垒较窄,电子可以很容易地穿过势垒,使得相邻势阱内的电子波函数发生重叠,系统表现出的就是超晶格的特性,电子可以在整个链上巡游.如果势垒较宽,相邻势阱内的电子波函数不能相互重叠,系统表现出的是多量子阱(线)的特征,电子被定域在势阱之内.即  $[(MX)_l - (MX')_m - ]_n$  系统的性质会随  $l$  和  $m$

的不同而调节.

本文研究的主要材料是  $[(PtCl)_l - (PtBr)_m - ]_n$ ,其结构可以简单示意为



它具有第一类超晶格的能带结构,如图 1(a)所示,其中  $E_{g1} = 2.5$  eV,  $E_{g2} = 1.5$  eV,这样窄带隙材料 PtBr 就成为电子和空穴的势阱, PtCl 为电子和空穴的势垒.首先研究了异质结对系统性质的影响,计算了  $[(PtCl)_8 - (PtBr)_8]$  的  $\beta$  分别为 0.05, 0.5 和 1.0 时系统的位形和电子密度分布,发现  $\beta$  很小,即界面耦合较弱的时候,两单体能够基本上保持其原来的性质,只在异质结的地方出现了一些过渡特征,但随着  $\beta$  的增加,异质结对电荷的约束越来越明显,当  $\beta = 1.0$  时,在异质结附近出现了明显的缺陷态,检查此时的电子态,结果在费密面附近发现了电子的定域态,如图 2 所示.在系统的振动谱中也发现了定域的振动模,如图 3 所示.这说明在强耦合下,系统的性质会在异质结处发生突变.实际系统中,异质结除了决定于两单体的材料外,还会受到合成工艺的影响,所以在实际应用中,应该对异质结给予足够的重视.在下面的计算中,取界面耦合参数  $\beta = 0.5$ ,这样既考虑到了异质结的影响,也避免了明显的界面缺陷.

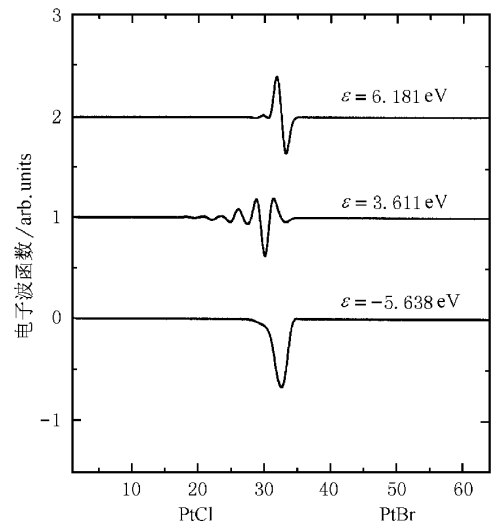


图 2  $\beta = 1.0$  时  $[(PtCl)_8 - (PtBr)_8]$ —费密面附近的电子定域态

对电子而言,系统的超晶格和量子线特征主要通过导带底的电子态表现出来,因此通过考察这条能级的电子态随  $[(PtCl)_l - (PtBr)_m - ]_n$  系统中  $l$  和  $m$  即势阱和势垒的宽度的变化情况,来研究这

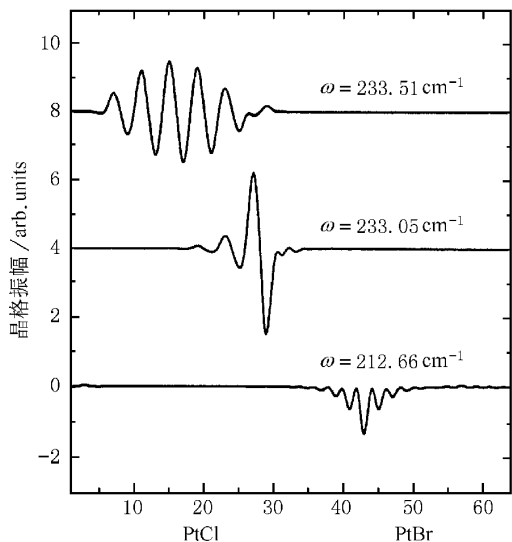


图3  $\beta = 1.0$  时  $-(\text{PtCl})_l-(\text{PtBr})_l-$  晶格振动定域模

种结构的超晶格和量子线特征. 首先保持  $l = m$ , 即保持势阱和势垒的宽度始终相等. 图 4 给出  $[(\text{PtCl})_l-(\text{PtBr})_l-]_n$  系统的带隙随  $l$  的变化规律. 可以看到, 系统的带隙介于两种单体的带隙之间, 且随势阱(势垒)宽度的增加而有所减小, 当  $l$  从 1 增大到 10 时, 系统的禁带宽度从 1.493 eV 减小到 1.398 eV, 减小了 6%. 这说明势阱(垒)的宽度对系统带隙有一定的调节, 但影响不大.

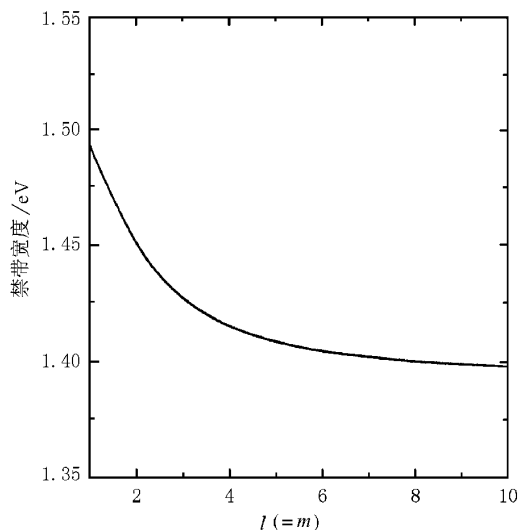


图 4  $[(\text{PtCl})_l-(\text{PtBr})_l-]_n$  系统的带隙随  $l$  的变化规律

图 5 给出  $l = 1, 3, 6, 10$  时导带底的电子波函数, 可以看到, 在  $l$  较小时, 导带底的电子态扩展在整个链上, 说明电子可以穿过势垒, 形成扩展态, 费密面附近的电子能态显示出能带的特征, 这是典型

的超晶格特性.

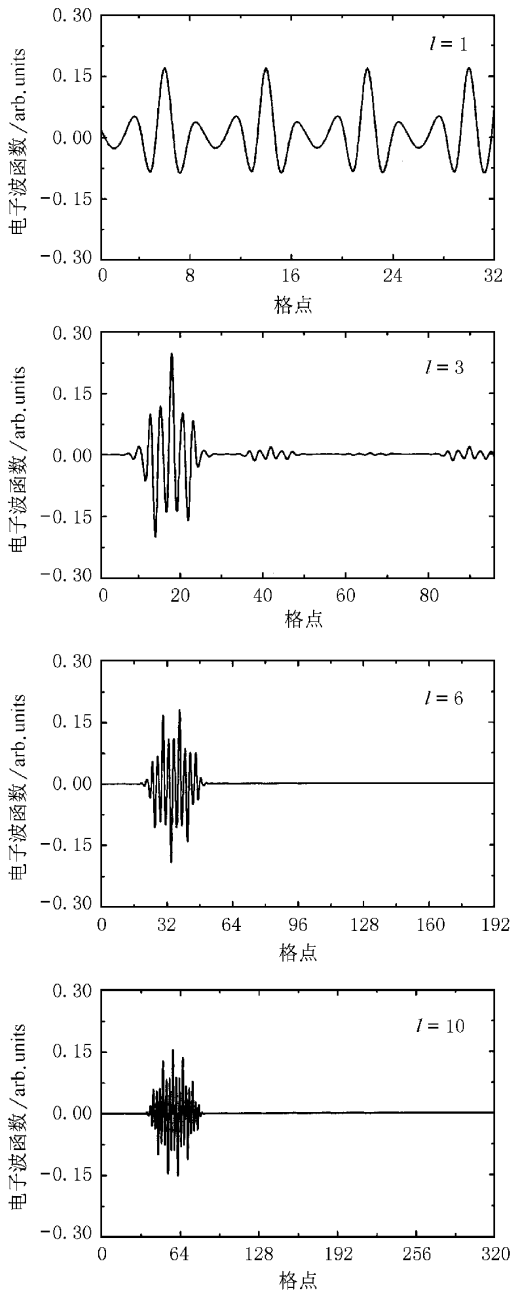


图 5  $l = 1, 3, 6, 10$  时  $[(\text{PtCl})_l-(\text{PtBr})_l-]_n$  导带底的电子波函数

随着  $l$  的增加, 电子隧穿的概率越来越小, 并在某个临界值之后, 被约束在势阱之内, 费密面附近的能态的是一条条的能级, 此时系统表现为多量子阱(线)的特征. 这就证明了混合金属卤化物材料的确可以形成超晶格和量子线结构, 从而进一步扩大了金属卤化物的实际应用范围.

电荷被约束在势阱之内从而失去其巡游的性质, 这种现象 Piaggi 称之为电荷约束(charge confin-

ment),他们认为电荷约束态类似于电子的定域态<sup>[4]</sup>.但我们的计算发现,电荷约束态既没有在能带中形成分离能级,也没有在电子的光吸收谱和红外谱及喇曼共振谱中导致吸收峰和共振峰的出现,

不具有定域态的性质,所以电荷约束态和定域态还是有着本质的区域.图6给出  $l$  分别为 1, 3, 6, 10 时系统的光吸收谱.

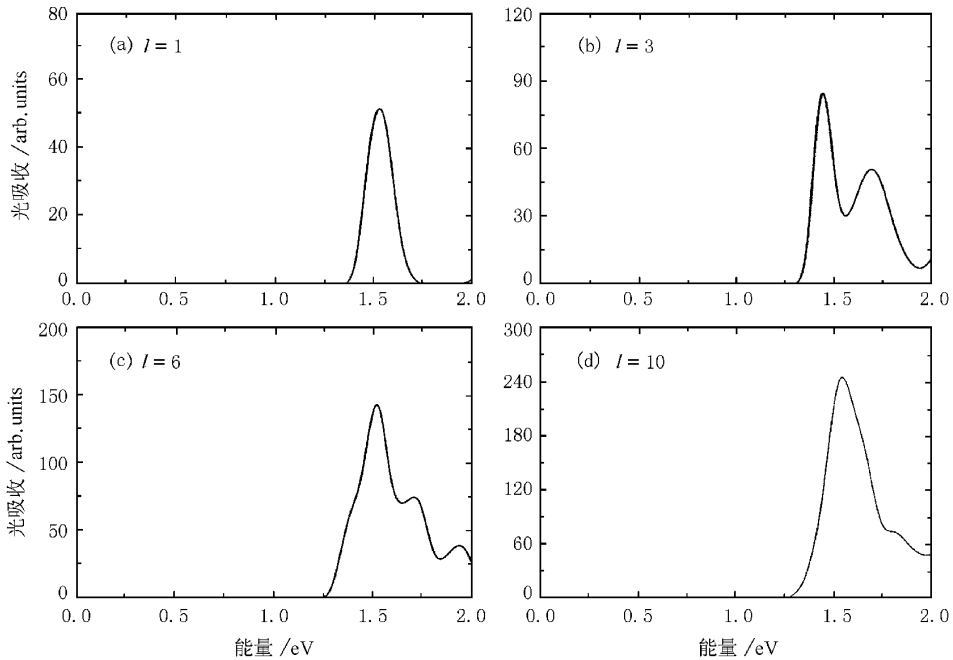


图6  $l=1, 3, 6, 10$  时  $[-(\text{PtCl})_l-(\text{PtBr})_l-]_n$  系统的光吸收谱

金属卤化物中的电子-晶格相互作用要比聚合物中强得多,表现为二聚化的幅度比聚合物大( $\text{PtCl}$  中二聚化约为  $0.038 \text{ nm}$ ,而聚乙炔中约为  $0.004 \text{ nm}$ ),对电子的束缚作用也较强.所以由金属卤化物形成的超晶格和量子阱材料会具有完全不同于共聚物的特点,如果仔细地观察图5中的电子态就会发现这一点.可以看到,即使在势垒和势阱都较窄的时候,导带底的电子态在势垒和势阱之间出现的分布也不是均匀的,而在势阱内的概率要大一些,证明即使是窄势阱,它对电荷的约束也是很强的,这正是金属卤化物强电子-晶格相互作用的反映.所以两种金属卤化物组成周期性结构的量子阱特性尤为明显,是很好的量子阱材料.

为了更好地描述基于金属卤化物的量子阱的特征,本文计算了  $[-(\text{PtCl})_{10}-(\text{PtBr})_{10}-]_n$  在负电荷掺杂时的性质,图7给出系统掺杂一个和两个电子时的能谱,计算发现系统在掺杂一个电子的时候,形成一个负电极化子,在禁带中分离出两条定域能级,掺杂两个电子,系统中形成一个负电双极化子,也在禁带中分离出两条定域能级.电荷掺杂的多量子阱材料的能谱具有不同于金属卤化物两体的特

征<sup>[6]</sup>表现为极化子的两条分离能级上面那条偏离导带底的距离明显小于下面那条偏离价带顶的距离,而在单体中这两个距离是一样的,双极化子的两条分离能级非常接近,仅仅相差  $0.02 \text{ eV}$ .

图8给出单电子和双电子掺杂时系统的净电荷分布  $\rho_n = \rho_n^e - \rho_n^u$ ,其中  $\rho_n^e$  为掺杂后的电荷分布,而  $\rho_n^u$  为基态的电荷分布.可以看到,掺杂的负电荷都定域在势阱单体  $\text{PtBr}$  中,并在一个势阱内形成定域的电子态,对应于能谱中的分离能级.这种电子态是真正意义上的定域态,而不是本文前面所说的电荷约束态,它会在电子的光吸收谱中导致低于禁带宽度的低能吸收峰,如图9所示.

由图7可以看到,对应于负电极化子的分离能级下面的一条来自于导带顶,是双占据的,另一条来自于导带底,是单占据的,这样就会在光吸收谱中出现两个峰值,正是图9(a)的情况.而由于负电双极化子的分离能级都是双占据的,所以在光吸收谱中只出现一个峰值,如图9(b)所示.因此当对基于金属卤化物的多量子阱材料进行负电掺杂的时候,由于其很强的量子阱效应,使得电子定域在系统的某



图7 单电子(a)和双电子(b)掺杂时  $-(\text{PtCl})_{10}-(\text{PtBr})_{10}-$  系统的能谱

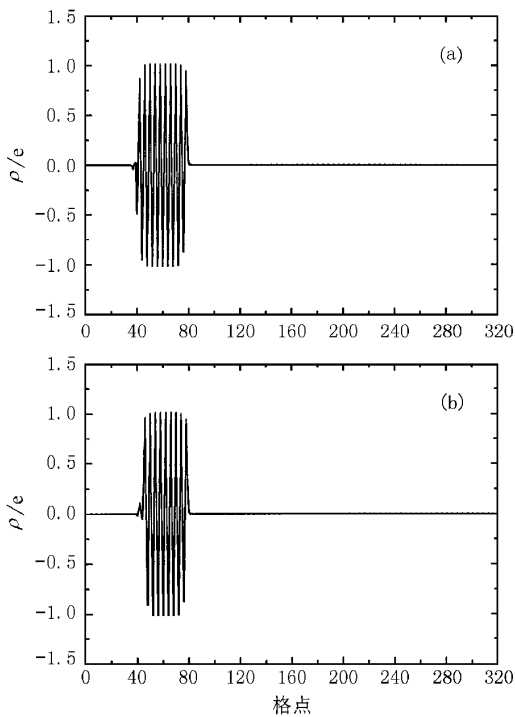


图8 单电子(a)和双电子(b)掺杂时  $-(\text{PtCl})_{10}-(\text{PtBr})_{10}-$  系统的净电荷分布

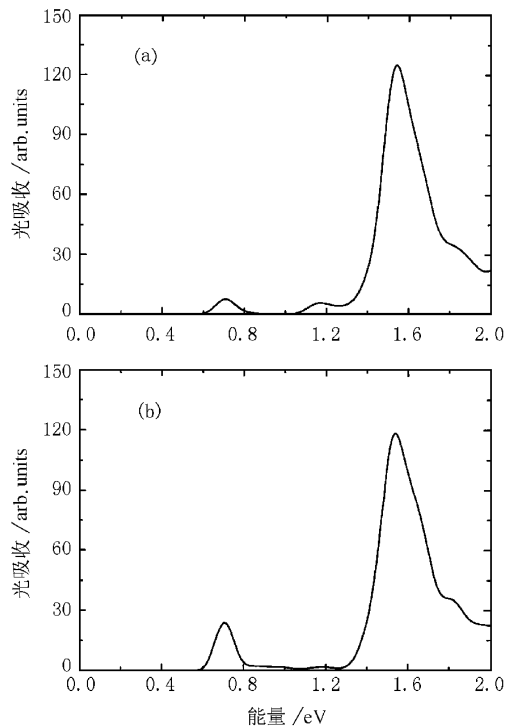


图9 单电子(a)和双电子(b)掺杂时  $-(\text{PtCl})_{10}-(\text{PtBr})_{10}-$  系统的电子光吸收谱

一个势阱内,而失去其巡游性,这一特征可以在电子吸收谱中观察到.

### 4 结 论

本文证明了周期性排列的两种金属卤化物材料可以形成超晶格和多量子阱(线)结构,研究了这种新型结构的性质随单体材料势垒和势阱宽度的变化规律,发现它表现出明显的量子阱(线)特征,对掺杂

电荷的约束作用也非常强,是优秀的多量子阱材料,因此研制和开发基于金属卤化物的多量子阱(线)材料与器件是很有实际意义的.

[1] L. Esaki, R. Tsu, *IBM J. Res. Dev.*, **14**(1970) 61.  
 [2] J. B. Xia, B. F. Zhu, *Semiconductor Superlattice Physics* (Shanghai Science and Technology Press Shanghai, 1995) (in Chinese) 夏建白、朱邦芬, *半导体超晶格物理* (上海科学技术出版社, 上海, 1995).  
 [3] L. Esaki, *IEEE Quant. Electron.* **QE-22**(1986) 1611.

- [ 4 ] A. Piaggi ,R. Tubino ,L. Colombo ,*Phys. Rev.* ,**B51**( 1995 ) , 1624.
- [ 5 ] H. Okamoto ,T. Mitani ,K. Toriumi ,M. Yamashita ,*Phys. Rev. Lett.* ,**69**( 1992 ) 2248.
- [ 6 ] J. T. Gammel ,A. Saxena ,I. Batistic ,A. R. Bishop ,S. R. Phillpot ,*Phys. Rev.* ,**B45**( 1992 ) 6408.
- [ 7 ] S. M. Weber-Milbrodt ,J. T. Gammel ,A. R. Bishop ,E. Y. Loh ,*Phys. Rev.* ,**B45**( 1992 ) 6435.
- [ 8 ] Q. E. Huang ,C. Q. Wu ,X. Sun ,*Phys. Rev.* ,**B52**( 1995 ) , 5637.
- [ 9 ] J. H. Wei ,S. J. Xie ,L. M. Mei ,*Phys. Lett.* ,**A252**( 1999 ) 49.
- [ 10 ] J. H. Wei ,D. S. Liu ,S. J. Xie ,L. M. Mei ,*J. Phys.* ,**C11** ( 1999 ) 4647.
- [ 11 ] J. H. Wei ,D. S. Liu ,S. J. Xie ,L. M. Mei ,*Chin. Phys. Lett.* ,**15** ( 1998 ) 737.
- [ 12 ] S. C. Hockett ,C. A. Arrington ,C. J. Burns ,D. L. Clark ,B. I. Swanson ,*Synth. Met.* ,**A1-43**( 1991 ) 2769.
- [ 13 ] S. C. Hockett ,E. Garcia ,J. R. Laia ,D. Carroll ,B. I. Swanson ,*Synth. Met.* ,**A1-43**( 1991 ) 2777.
- [ 14 ] A. Bulou ,R. J. Donohoe ,B. I. Swanson ,*J. Phys.* ,**C3**( 1991 ) , 1709.
- [ 15 ] X. Z. Huang ,A. Saxena ,A. R. Bishop ,B. L. Scott ,B. I. Swanson ,*Synth. Met.* ,**55-57**( 1993 ) 3449.
- [ 16 ] J. H. Wei ,S. J. Xie ,L. M. Mei ,*Acta Physica Sinica* **49**( 2000 ) , 156( in Chinese ) 魏建华、解士杰、梅良模 ,*物理学报* ,**49** ( 2000 ) 1561 ]

## SUPERLATTICE AND MULTI-QUANTUM-WELL PROPERTIES OF MX COMPOUNDS\*

WEI JIAN-HUA XIE SHI-JIE MEI LIANG-MO

( Department of Physics , Shandong University , Jinan 250100 , China )

( Received 13 April 2000 )

### ABSTRACT

We present a model calculation using the tight-binding approach of a one-dimensional heterostructure consisting of regular alternation of two different halogen-bridged transition-metal compounds( *MX* compounds ). Superlattice and multi-quantum-well properties can be detected depending on the well-barrier alternation sequence. We prove the possibility of developing new multi-quantum-well devices based upon *MX* compounds.

**Keywords** : superlattice , quantum well , *MX* compounds

**PACC** : 6865 , 7138 , 7145

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 59871024 ).