

# 红外光电子材料的第一性原理研究

孙立忠\*

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 200083)

## 1 引言

近半个世纪以来, 红外物理和红外技术在军事需要的推动下发展非常迅速, 已形成一个相对独立的学科, 也造就了一个庞大的产业。根据 20 世纪 90 年代初的统计, 美国仅从事红外探测器研究、开发和生产的就有休斯、洛克韦尔等 30 余家公司, 专业雇员约 4000 人, 销售额达 5 至 6 亿美元; 据当时预测, 对红外探测器的需求量到 2000 年将翻两翻。至于红外仪器、红外系统等产业, 其规模就更大了。值得注意的是, 在红外市场中以碲镉汞材料为基础的产品竟占了一半以上, 足见其重要性。近几年, 军事在红外领域中的支配地位虽没动摇, 但红外在国民经济里的应用却愈来愈广、作用愈来愈大, 红外产品已由单一的军事定货走进商品市场, 红外技术逐渐从军事垄断中解脱, 红外研究不再被全部划归为“军事禁地”<sup>[1]</sup>。对于红外光电子材料的研究是红外光电子物理学和红外技术的重要组成部分和基础, 同时对于各种红外光电子材料的深入研究是推动红外光电子物理学发展的主要动力<sup>[2]</sup>。红外光电子材料的研究还是集中在实验检测方法上。由于  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  材料的组分变化比较丰富, 而且其中的杂质和缺陷的行为极其丰富, 在实验上很难控制, 在实验研究上存在很大的随机性, 各种偶然因素在研究过程中都会对研究结果产生很大的影响。基于第一性原理的数值计算方法在计算凝聚态物理领域变得愈来愈重要, 无论在基础研究层面还是在应用开发层面, 都有其

广阔的应用前景。把第一性原理模拟的研究方法引入到红外半导体材料的研究中, 必然会对该材料的研究起到巨大的推进作用。第一性原理的研究方法可以在很严格的控制条件下用于深入研究  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  材料的各种性质, 由此可以为实验方向和方法建立坚实的理论基础, 同时对一些新的性质进行科学的预测, 以推进研究向前发展。

## 2 红外光电子材料及计算材料学

红外功能材料制备及其特性研究、红外光电激发转换、光光转换的规律性研究、各类红外器件物理及制备以及用于各类新型红外光电系统信息识别的凝聚态红外光谱研究, 构成了红外物理研究的主要框架。红外功能物质材料中光电转换、电光转换, 光光转换过程及其规律和控制方法的研究, 则构成了红外物理研究的核心<sup>[2]</sup>。由于红外波长的限制, 进行红外光电转换的敏感材料的禁带宽度必须在 150meV 以下。因此, 研究制备优良的窄禁带半导体材料就成了红外物理研究的基础, 同时也成了制约红外探测器件应用范围和精度的重要瓶颈。20 世纪 50 ~ 60 年代, 硫化铅 (PbS)、碲化铟 (InSb) 和锗掺汞 (Ge:Hg) 三种红外探测器使用得最多, 因为其工作波段分别对应  $1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$  三个“大气红外窗口”。1959 年, 英国皇家雷达研究所 W. D. Lawson 等首次报道了对于半导体碲镉汞材料的研究成果。科学家们很快就认识到, 这种材料的几乎各种基本物

\* 2002 级博士研究生

理性质都适宜于红外器件,用它可能做出任何指定波段的优质红外探测器。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的出现,改变了红外探测器的发展面貌,也正是由于这一材料的大量研究,形成了以 $\text{HgCdTe}$ 为主的“窄禁带半导体物理学”<sup>[3]</sup>。

以碲镉汞为代表的窄禁带半导体材料仍然是当代最主要的红外辐射探测材料,人们对 $\text{HgCdTe}$ 材料的生长及物理性质的研究日益深入。碲镉汞( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ )是三种元素按阴、阳离子成键形成的所谓二元系化合物,可以看作是碲化汞和碲化镉的固溶体,合金组分 $x$ 可以从零(即 $\text{HgTe}$ )连续增加至1(即 $\text{CdTe}$ ),晶体保持为闪锌矿结构不变。研究表明, $\text{CdTe}$ 晶体是正常半导体,禁带宽度 $E_g=1.65\text{eV}$ (77K);而 $\text{HgTe}$ 的能带结构却为“反转型”,负能隙, $E_g=-0.26\text{eV}$ (77K),是半金属;所以 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的禁带宽度随合金组分 $x$ 增加,连续、单调的从负变成零,再变到正,并接近线性。根据这一特性,人们只要选择适当组分的晶体,就可制造在相应光谱波段工作的红外探测器。随着当代工艺技术的突飞猛进, $\text{HgCdTe}$ 体材料的晶体生长,薄膜材料的液相外延生长、分子束外延生长以及金属有机化合物气相沉积生长都取得了良好的进展。为了符合大规模红外焦平面阵列研究的需要,人们还需要均匀性良好的大面积薄膜材料,特别是生长过程中就完成 $p-n$ 结制备的薄膜材料。液相外延 $\text{HgCdTe}$ 和分子束外延 $\text{HgCdTe}$ 都受到了人们的特别重视。 $\text{HgCdTe}$ 材料的各种非破坏无接触表征方法研究同样是这一领域中的热点,如热辅助微分调制光谱方法<sup>[4]</sup>、光电导谱方法<sup>[5]</sup>、微米级空间分辨率的显微光致发光( $\mu\text{-PL}$ )平面扫描谱等<sup>[6]</sup>。这些方法为窄禁带半导体材料的各种物理性质的研究提供了有力的手段。

在材料工艺迅猛发展的基础上,基础性规律研究与高技术应用的间距变得越来越短,高技术应用对于基础性规律研究的依赖性也变得越来越强,并不断提出越来越迫切的需求<sup>[2]</sup>。在窄禁带半导体材料的理论研究中发展出了众

多的理论方法,如经验赝势方法、 $k\cdot p$ 微扰方法等<sup>[7]</sup>。“材料计算与设计”的思想产生于20世纪中叶,在20世纪80年代形成为一门独立的新兴学科。材料计算和设计的发展将使材料科学从半经验的定性描述逐渐进入定量预测控制的更为科学的阶段。材料计算与设计已成为现代材料科学中最活跃的一个重要分支<sup>[9]</sup>。自从20世纪60年代密度泛函理论(DFT)建立并在局域密度近似(LDA)下导出著名的Kohn-Sham(KS)方程以来<sup>[10,11]</sup>,DFT一直是凝聚态物理领域计算电子结构及其特性的最有力的工具。近年来DFT同分子动力学方法相结合,在材料设计、合成、模拟计算和评价诸多方面有明显的进展,成为计算材料学的重要基础和核心技术<sup>[12]</sup>。在基于DFT的计算方法中,线性缀加平面波法(LAPW)方法正在逐渐成为第一性原理基态电子结构自洽计算的标准方法<sup>[13]</sup>。近年来,建立在广义梯度近似(GGA)基础上的LAPW方法将计算的精度大大提高<sup>[14]</sup>,使得利用这种方法对材料所进行的理论预测更具实际意义。利用第一性原理方法对窄禁带材料的电子结构、掺杂等进行计算机模拟,在相应计算结果的基础上可以对材料的各种物理性质进行预测,如晶体中各个原子的实际位置、能级的兼并情况、体系的总能、态密度及各种可能的跃迁光谱等等。这些计算模拟的结果可以为实验及材料的生长合成提供合理的理论依据。另一方面,当实验中发现了某种新现象时,也可以利用计算机模拟的方法在理论上得到合理的解释,这样,通过理论结果就可以修正原有实验方法或进一步实现理论上的预测。以第一性原理为代表的计算机模拟是现在实验研究必不可少的重要手段,也可以说计算机模拟是一种成本低廉的理论上的模拟实验。将第一性原理方法应用于窄禁带半导体的研究中,必将有力地推进对材料的物理性质的认识,并在此基础上发现、解释各种新现象,为窄禁带红外材料及器件的设计提供强有力的理论支持。

### 3 密度泛函理论及LAPW方法

单电子近似的近代理论是在密度泛函理论的基础上发展起来的<sup>[10,11]</sup>。建立于 Hohenberg-Kohn 定理基础上的密度泛函理论,不但给出了将多电子问题简化为单电子问题的理论基础,同时也成为分子和固体的电子结构和总能计算的有力工具<sup>[13]</sup>。固体能带的计算实际上包括两方面的内容:一是要建立一个合理的单电子哈密顿量,也就是寻求一个合理的周期性势场,在 DFT 中将相互作用项归入到交换关联势中。考虑到问题的复杂程度,目前基于第一性原理的各种总能计算方法均采用局域密度近似(LDA)或广义梯度近似(GGA)来处理交换关联势  $V_{xc}$ ,对于 LDA 是用一均匀电子气的交换关联能密度代替非均匀电子气的交换关联能密度,这样 K-S 方程中的交换关联势可以近似为:

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (1)$$

式中,  $E_{xc}$  为交换关联能,  $\rho(r)$  为电子密度。LDA 近似忽略了在  $r$  点附近电子气不均匀对单电子交换关联能的影响,在 GGA 下则考虑到了电子密度不均匀的影响,其  $V_{xc}$  可以表述为:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} = \frac{\partial[\rho(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial \rho(r)} - \nabla \frac{\partial[\rho(r)\varepsilon_{xc}(r)]}{\partial \nabla \rho(r)} \quad (2)$$

在实际的计算中,交换关联势有很多种近似表达式,在本文中基于 LSDA 的计算采用了 Ceperley-Alder 交换关联近似<sup>[14,15]</sup>,基于 GGA 的计算采用了文献[16]中的交换关联势,即所谓的 GGA96。

固体能带计算的另一个主要内容就是求解薛定谔方程或 KS 方程,其中包括将晶体波函数按合理的基函数展开。1937 年, J. C. Slater 为了克服固体电子结构计算的原胞法的缺点,提出了缀加平面波法(APW)<sup>[17]</sup>。为了克服 APW 方法在计算上和概念上的困难, Andersen 于 1975 年在 APW 基函数的基础上引进了线性化的概念,从而形成了线性缀加平面波法(LAPW)<sup>[18]</sup>,迄今为止, FLAPW 方法已经逐渐发展成为一种最准确的基于 DFT 的第一性原理计算方

法<sup>[14]</sup>。FLAPW 方法的基本思想是将组成固体中的原胞分为两个区域,如图 1 所示,以原子中心的球形区(即 Muffin-tin 球或 MT 球)和球间区,在 MT 球内认为波函数,势场及电荷密度都具有球对称性,这样在 MT 球内的波函数可以按照具有球对称的径向波函数与球谐函数的乘积展开,而在球间区认为势场的变化比较平缓(通常取为常数势),可以按照平面波的方法展开,并要求 MT 球内和间隙区的波函数和波函数的一阶导数在 MT 球面上连续,这样可以得到 LAPW 的基函数如下:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)\cdot r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (3)$$

式中,  $\Omega$  为原胞的体积,  $C_G$ 、 $A_{lm}$ 、 $B_{lm}$  为展开常数,它们的数值可以根据波函数的连续和归一化条件确定,  $u_l(r)$  是径向 K-S 方程的解,  $\dot{u}_l(r)$  是对能量的一阶导数。  $Y_{lm}(r)$  为球谐函数。I、S 分别表示球间区和 MT 球内的区域。

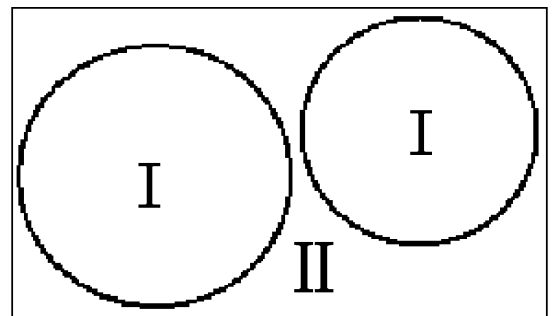


图 1 原胞中的 MT 球

有了这样的势场划分方式、交换关联能的近似和(3)式的波函数展开形式,就可以通过自洽的方式求解 K-S 方程。首先给定初始电子密度分布  $\rho_0(r)$ ,解泊松方程,得到势函数;在 MT 球区,取势函数的球对称部分,解径向薛定谔方程,其解作为球内基函数。在间隙区,由于势函数变化较平缓,仅需解亥姆霍兹方程即可,其解为贝塞尔函数及汉克尔函数的线性组合,将其作为间隙区的基函数,同时保证相应的基函数在 MT 球面上连续可微。利用 Rayleigh-Ritz

变分原理解 K-S 方程, 求出电子波函数, 得到新的电子密度分布  $\rho_1(r)$ 。对以上过程进行叠代, 可求得问题的自洽解。整个自洽过程如图 2 所示 [19]。

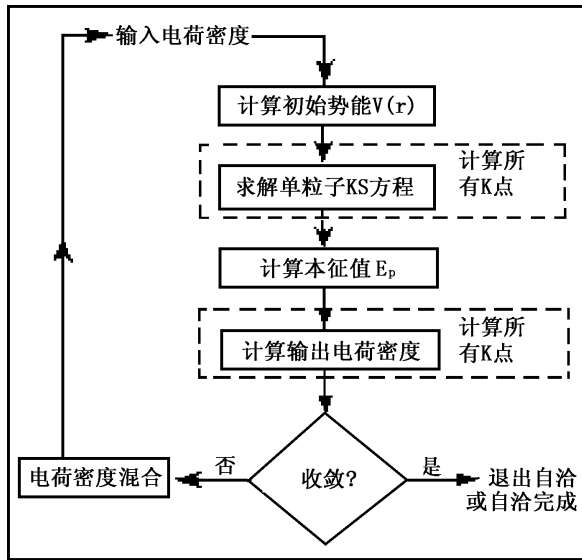


图 2 基于密度范函的自洽计算过程

#### 4 利用 LAPW 方法可以对光电子材料的以下性质进行相应的模拟

##### 4.1 体系的总能 [20]

可以借助于体系的总能来计算优化晶格常数、晶格弛豫, 图 3 为总能随晶格常数的变化曲线, 对此曲线进行拟和就可以求得平衡状态时的晶格常数。

##### 4.2 能带结构及态密度

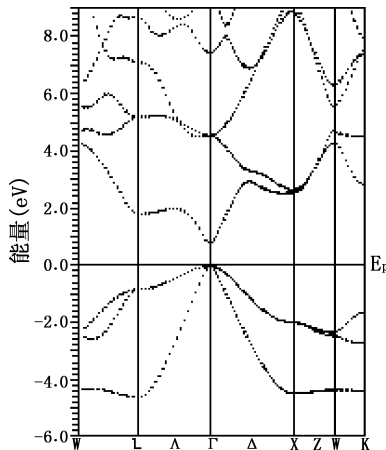


图 4 CdTe 的能带结构和态密度

能带结构和态密度是研究材料电子结构和行为的重要工具, 图 4 就是利用 LAPW 方法计算得到的 CdTe 的能带结构和态密度。当该体系存在杂质和缺陷的时候, 其能带结构和态密度分布就会发生相应的变化, 通过该变化就可以分析杂质和缺陷对材料的性质会产生怎样的影响。

##### 4.3 电荷密度

图 5 为计算所得的 TiC 的电荷密度图。通过类似的计算, 可以对  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  材料中各种杂质和缺陷对体系中电荷密度分布的影响, 因为杂质和缺陷对体系性质的影响的根本原因就是通过对体系电荷分布的影响来实现的。

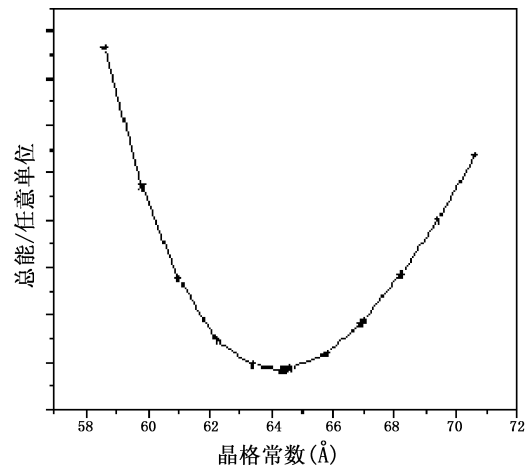
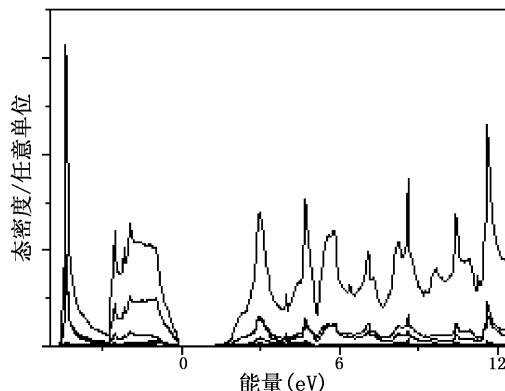


图 3 体系总能随晶格常数的变化

##### 4.4

利用第一性原理的方法除了可以对以上性质进行模拟外, 还可以对材料的跃迁光谱、自发



极化、压电极化、分子动力学等多种性质进行计算和模拟，为实验提供理论支持。

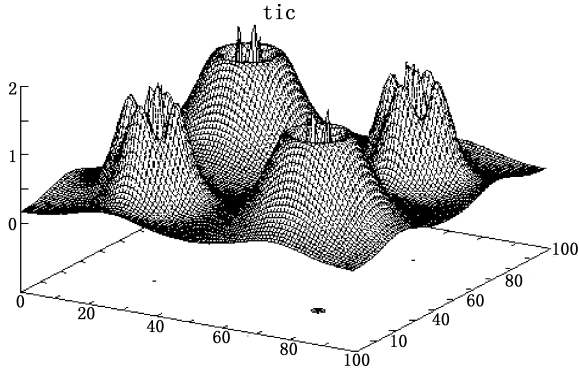


图 5 TiC 的电荷密度分布

### 5 结语

近年来，随着现代科学(量子力学、统计物理、量子化学、计算科学、图形学等)理论和方法的飞速发展，以及计算机计算速度的提高和存储容量的扩大，基于第一性原理的数值计算方法在计算凝聚态物理领域变得愈来愈重要，无论在基础研究层面还是在应用开发层面，都有其广阔的应用前景<sup>[8]</sup>。我们实验室在红外半导体材料的研究领域拥有非常丰富的实验基础和实验数据，这些都会对利用第一性原理的方法提供研究的领域和空间，在理论研究的同时推动材料研究的顺利进行。

~~~~~

### 国外专利介绍

#### 用红外检测方法确定半导体器件上的残余膜

美国专利 US6452180

(2002年9月17日公布)

大规模集成电路和超大规模集成电路结构的形态一般是用三种显微技术即光学显微术、扫描电子显微术和透射电子显微术测定的。但是，业已证明，有许多种表面异常现象用上述三种显微技术是难以检测的。例如，残余的氧化膜就难以用光学显微技术观察到。

为了解决上述问题，本发明提供了一种用红外技术检测半导体工件上的薄膜的方法。该方法的原理为，将半导体工件加热，使工件上的薄膜发射红外辐射，然后再敏感由该薄膜发射的红外辐射。通过将该薄膜发射的辐射的红外特征与已知的红外特征进行比较，

### 参考文献

- [1] 梅隧生 编. 光电子技术, 国防工业出版社, 2000.
- [2] 褚君浩. 激光与红外, Vol.28, No.5, 1998.
- [3] 汤定元. 汤定元文选, 上海科学技术出版社, 2002.
- [4] 窦红飞, 陆卫. 红外与毫米波学报, Vol.18, No.6, (1999): 74.
- [5] 陈张海. 红外与毫米波学报, Vol.16, No.1, (1997).
- [6] Z. F Li, W. Lu. Journal of Applied Physics, Vol.90, No.1(2001).
- [7] Donald Long, Energy Bands in Semiconductors, John Wiley and sons, New York,London, (1968).
- [8] 黄美纯. 物理学进展, 2000, 20(3):199.
- [9] 吴兴惠, 项金钟. 现代材料计算与设计教程, 电子工业出版社, 2002.
- [10] Hohenberg P, Kohn W. Phys. Rev., 1964, 136:B864.
- [11] Kohn W, Sham L J. Phys. Rev., 1965, 140:A1133.
- [12] Dreizler R M. Density Functional Theory, Berlin:Springer-Verlag, 1990.
- [13] 谢希德, 陆栋. 固体能带理论, 复旦大学出版社, 1998.
- [14] D. M. Ceperley, B.L. Alder. Phys. Rev. Lett., 1980, 45:566.
- [15] T. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev., 1981, B23:5084.
- [16] Perdew J P. Phys.rev., 1992,B46:6671, 1996.
- [17] J. C. slater, Phys. Rev., 1937,51, 846.
- [18] Andersen. O. K. Phys. Rev., 1975, B12:3060.
- [19] D. J. Singh, Planwaves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Kluwer, Massachusetts,1994).
- [20] M. C. Payne et al, Rev. Mod. Phys, Vol64, No.64, 1992.

便可产生一个代表两者之差的信号。这种方法能够快速、准确地检测残余物，如氮化物薄膜上的残余氧化物等。

本专利文献共 7 页，其中 2 页是插图。

