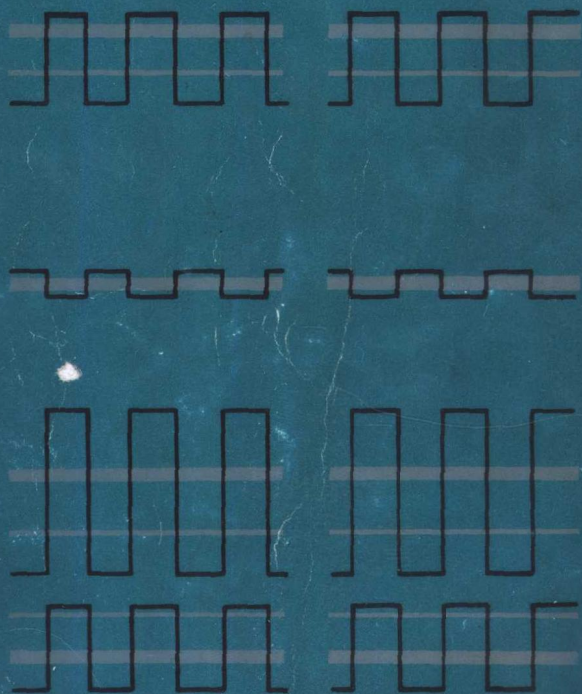


半导体超晶格

——材料与应用

●黄和鸾 郭丽伟 编著



辽宁大学出版社

半导体超晶格

——材料与应用

●黄和鸾 郭丽伟 编著

辽宁大学出版社

(辽)新登字第9号

半导体超晶格

——材料与应用

黄和鸾 郭丽伟 编著

辽宁大学出版社出版 (沈阳市崇山中路66号)

辽宁省新华书店发行 朝阳新华印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 17.75 字数: 400 千

1992年6月第1版 1992年6月第1次印刷

印数: 1—

责任编辑: 姜全坤 封面设计: 邹本忠

责任校对: 郭丽伟

ISBN 7-5610-1679-4

O. 58 定价: 10.00 元

内容简介

本书介绍了半导体超晶格材料的发展概况、外延生长方法、电子结构计算、各类半导体超晶格的特性及半导体超晶格在器件方面的应用。

本书对从事半导体物理、微电子技术和材料科学研究的科技工作者有重要参考价值,也可作为相应学科大学教师、研究生及高年级大学生的教学和研究参考书。

序 言

当前,世界正进行一场新技术革命,集中反映在能源、信息和材料三大领域。能源是人类生存、国家经济和科学技术发展的基础;信息是人类交流思想和科学技术成果以及反映人们的思维和社会存在的手段;材料是科学技术发展的依托,其种类和性能优劣直接影响科学技术发展的深度和广度。

目前,关于材料的研制和发展的主要方向是:由晶体扩展到非晶体;由单晶转向薄膜;由完美晶体转向重视晶体缺陷;由通常的晶格转向半导体及金属超晶格;由简单配比组分转向多组分晶体;由单一功能晶体转向多功能晶体;由晶体内部性质转向表面性质和界面性质;由高对称性晶体转向低对称性晶体;由三维晶体转向低维(零维、一维和二维)晶体;由无机扩大到有机和有机高分子晶体等。

半导体量子阱/超晶格材料及其应用是综合了现代半导体物理与器件、材料科学及微电子学诸学科中的一些最新成就而建立起来的一个新兴领域。半导体超晶格材料具有天然晶体所不具有的特殊性质,引起国内外学者的极大兴趣和广泛关注。围绕材料制备工艺、检测手段、材料特性及器件应用的研究极为活跃。用超晶格/量子阱等异质结构材料制造的微电子和光电器件,具有常规器件所不具有的特殊性能。人们可以根据技术要求进

行设计,改变材料的能带结构,从而改变其光电特性,这就是半导体器件设计和制造的“能带工程”。近十几年来,国内外学者在这方面付出了艰苦的劳动,取得一系列的优异成果,可以毫不夸张地说,日新月异,硕果累累。

作者有机会于1991年去美国佛罗里达大学电机系进行合作研究,在那里直接接触到有关超晶格/量子阱的新材料、新工艺和具有特殊性能的新器件,感到有必要把自己所了解到的有关半导体超晶格方面的情况介绍给国内从事该领域科研和教学工作的科技工作者,起到抛砖引玉的作用。于是我在那里着手进行这一工作,完成本书的手稿。回国后,又与郭丽伟同志一起进行了修改与补充,加入了掺杂超晶格—— $nipi$ 结构,杂质与激子理论,超晶格动力学与输运性质部分。

本书是这样安排的:全书共分五章,第一章是概述,主要是介绍有关超晶格的基本概念和概况;第二章介绍超晶格/量子阱材料及器件的各种外延技术;第三章介绍半导体超晶格的电子结构理论;第四章介绍各类半导体超晶格及其性质;第五章介绍半导体超晶格/量子阱材料的器件应用。

在本书的写作过程中,佛罗里达大学电机系李省三教授、王彦华、于寿山博士热情地给作者提供了有价值的参考资料,并在生活上给予无微不至的关怀与照顾;我国机械电子工业部47所所长陈国栋教授在百忙中审阅了全书,提出许多宝贵意见;辽宁大学物理系韩君石、高伦、董珊珊同志在提供资料、复印书稿方面做了大量

工作；研究生汪静、王善力、王红欣同志在查阅参考资料方面做出了贡献。在此，作者一并向他们表示衷心感谢！最后，应该特别提出，辽宁大学出版社为本书出版提供了资助，责任编辑姜全坤同志为本书出版付出了心血，在此也向他们致谢。

由于本人从事超晶格研究时间不长，水平有限，又加写作时间仓促，所以一定有不少错误与欠妥之处，恳请读者提出宝贵意见。*

黄和鸾

1991年12月

* 本书为辽宁省教委重点研究课题

目 录

第一章 概述	1
§ 1.1. 半导体超晶格	1
§ 1.2. 超晶格的布里渊区与亚带结构	4
§ 1.3. 超晶格异质界面带边的不连续性	6
§ 1.4. 第 I 类组分超晶格 $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$	7
§ 1.5. 第 II 类组分超晶格 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$	13
§ 1.6. 量子霍尔效应	17
第二章 外延生长技术	26
§ 2.1. 分子束外延 (MBE)	30
§ 2.2. 气源分子束外延 (GS-MBE)	53
§ 2.3. MBE 的基本生长参数	57
§ 2.4. 金属有机物化学气相淀积 (MOCVD)	63
§ 2.5. 低压金属有机物化学气相淀积 (LP-MOCVD)	82
§ 2.6. LPE、VPE、MOCVD 和 MBE 的动力学与热力学比较	101
§ 2.7. 化学束外延 (CBE)	121
§ 2.8. 原子层外延 (ALE)	132
§ 2.9. 热壁外延 (HWE)	149
第三章 半导体超晶格的电子结构理论	165
§ 3.1. 经验方法	166
§ 3.2. 从头计算方法	176

§ 3.3. 边界条件方法的理论说明	178
§ 3.4. 边界条件方法对 III—V 族半导体超晶格的应用	207
§ 3.5. 用不同理论方法得到结果的比较	248
§ 3.6. 包络函数近似	253
§ 3.7. Recursion 方法	287
§ 3.8. 超薄层超晶格的电子结构	294
§ 3.9. 超晶格半导体中的杂质态理论	304
§ 3.10. nipi 超晶格中杂质态的性质	315
§ 3.11. 量子阱与超晶格中的激子	327
第四章 各类超晶格及其性质	356
§ 4.1. 晶格匹配超晶格的晶格振动	356
§ 4.2. 在超晶格中垂直于层的电荷输运	373
✓ § 4.3. 在量子阱与超晶格中的光吸收与磁光吸收	391
§ 4.4. 掺杂超晶格——nipi 结构	402
§ 4.5. 应变层超晶格	430
§ 4.6. ZnSe/ZnS _x Se _{1-x} 应变层超晶格的光学特性 与带偏移	438
§ 4.7. 磁性半导体超晶格	454
§ 4.8. 非晶半导体超晶格	459
§ 4.9. 有关 III—V 族半导体超晶格和量子阱结构的 某些研究情况	469
第五章 半导体超晶格的应用	486
§ 5.1. 带隙工程	487
✓ § 5.2. 一种新的低噪声窄带宽量子阱红外探测器	497
§ 5.3. 用 MBE 生长的一种新的 GaAs/Al _x Ga _{1-x} As 超晶格 晶体管	504
§ 5.4. 应变调制掺杂场效应晶体管 (SMODFET) ...	509
§ 5.5. 有关量子阱光子学的应用	519

§ 5.6. 具有量子阱超晶格结构的高灵敏度 的霍尔元件	528
§ 5.7. 高电子迁移率晶体管 (HEMT)	532

第一章 概 述

半导体超晶格材料是用现代薄膜生长技术制成的一种新型人造材料。由于它具有许多特殊的性质和广阔的应用前景，因而受到半导体物理、材料科学、微电子学和光电子学研究者的广泛重视，成为这些学科中一个非常活跃的领域。

所谓超晶格，是由两种不同材料在一个维度上层状排列而成的周期结构，其周期必须小于电子的平均自由程，每一层的厚度只有 1—10nm，基本上是原子间距的量级，层的数目少则只有几层，多则可达几百，甚至更多。

1969 年，美国 IBM 公司的江崎和朱兆祥^(1,2)首先提出用交替淀积超薄层材料的办法可以实现一维周期势结构，这就是半导体超晶格。经过二十多年的发展，无论是在超晶格材料的生长技术方面，还是在材料性能的检测及其应用方面都得到了迅速的发展，可以说是硕果累累。

本章主要介绍半导体超晶格的基本概念及其发展情况，包括超晶格的布里渊区及能带结构特点；几种类型的异质界面的不连续性；研究得较多的两类超晶格；量子霍尔效应。

§ 1.1 半导体超晶格

1973 年，张立纲等⁽³⁾用分子束外延技术生长出了第一个人造半导体超晶格，它是由几百层 GaAs 和 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 交替排列组成的， $x=0.5\sim 0.35$ ，周期为 5~20nm。早期应用 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 超晶格研究输运的反常现象⁽⁴⁾及电子在这种超晶格

中的量子特性⁽⁵⁾，把这种超晶格叫第Ⅰ类组分超晶格，如图 1.1 (a) 所示。在这种超晶格中，引入调制掺杂，修正了已经建立起来的方阱概念，把基础物理学扩展到包括量子霍尔效应、近零阻态、在强磁场中二维电子气电子局域化等新的重要现象。近二十年来，人们对第Ⅰ类超晶格研究得最广泛和最深入，并且把它应用到具有高性能的器件结构中去。我们在本章第 4 节和第四章还要谈这个问题。在那里，我们将介绍这类超晶格的晶格振动、输运性质、光电特性及其在实际中的应用。

1977 年，Sai-Halasz 等⁽²¹⁾提出了第Ⅰ类组分超晶格的设想，他们的小组采用 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 和 $\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ 材料做成了这类超晶格，如图 1.1 (b) 所示。它与第Ⅰ类组分超晶格的差别是超晶格的两种组分之间的带边不连续，其导带和价带具有相同的符号，而在第Ⅰ类超晶格中，这种带边不连续，其导带和价带符号相反。当 x 和 y 较小时， $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 的导带底甚至低于 $\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ 的价带顶，这种导带态和价带态共存的现象导致电子从 $\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ 层向 $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$ 层的转移，如果层足够薄，会引起半导体——半金属转变。纯二元系统 InAs/GaSb 超晶格也属于第Ⅰ类超晶格，具有上述特点。这类超晶格具有间接带隙。

上述两类超晶格的共同特点是超晶格势主要来源于两种材料禁带宽度的变化，而且存在内界面。1972 年，Döhler⁽⁶⁾提出了 GaAs-nipi 超晶格的设想，并且做了较为详尽的理论阐述，其主要特点是超晶格势来源于电离的空间电荷势，如图 1.1 (c) 所示，少量的掺杂对晶格结构的影响很小，不含内界面，其亚带结构、有效带隙、光吸收系数等物理量都是可调谐的量。1981 年，Ploog 等⁽⁷⁾做出了 GaAs-nipi 超晶格结构，超晶格周期为 $5\sim 300\text{nm}$ ，所使用的掺杂为 $n(\text{Si})$ 和 $p(\text{Be})$ ，并且从实验上证实了 Döhler 1972 年的理论预言。近几年，有人对 Si-nipi 结构及异质结 nipi 结构及其光、电性质都做了许多研究，我们

将在第四章做进一步的介绍。

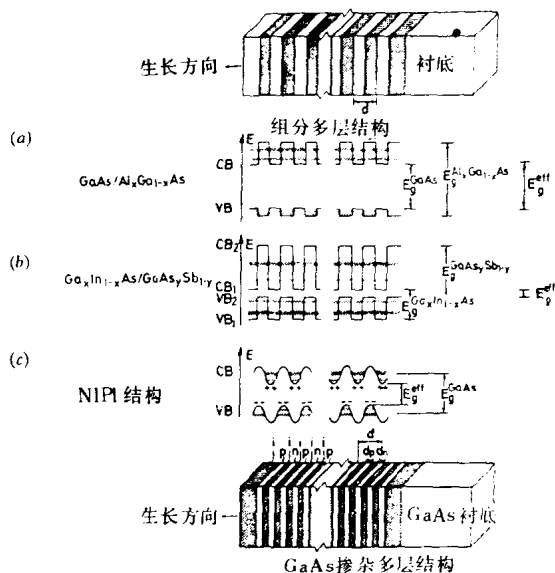


图 1.1 超晶格模型及带边调制

- (a) 第 I 类超晶格的实空间能带图形；
- (b) 第 II 类超晶格的实空间能带图形；
- (c) nipi 超晶格的实空间能带图形；

1979 年, Schulman^[8]提出了第 III 类组分超晶格 CdTe/HgTe , 于带间发生偶然简并, 它实际上是一种准零隙半导体材料。

1981 年, Osbourn^[9]引入了应变层超晶格的概念, 其代表材料是 Si/GeSi , GaP/InP 和 ZnS/ZnSe 等, 其特点是组成超晶格的两种材料的晶格常数失配较大, 由这种不匹配引起应变, 导致能带结构的变化。由于晶格不匹配的材料在某种条件下会组成超晶格, 且不引入失配位错, 这有效地拓宽了组成超晶格的基质材料范围, 并且有很好的应用前景。近几年, 这方面的研究引起人们浓厚的兴趣, 我们将在第四章专门讨论这个问题。

Abeles 和 Tiedje⁽¹⁰⁾最早发展了非晶态半导体超晶格结构,由氢化的非晶硅、锗、氮化硅和碳化硅等交替层组成。为了说明非晶超晶格的性质,我们在第四章用一节的篇幅讨论非晶超晶格的制备,性质及应用。

除了两种组分组成的超晶格系统外,尚可加入第三种组分,形成人造多元型超晶格,例如在 InAs/GaSb 系统中加上 AlSb,形成 InAs/GaSb/AlSb 超晶格,由于添加了一个自由度,表现出一些新的特性。

此外,还有半磁超晶格,渐变能隙超晶格,半导体、金属和绝缘体组成的多层结构等。

虽然超晶格材料的研制历史不算长,但其发展速度十分惊人。材料的外延生长技术,材料性能的测量技术,异质结构器件的制造技术,都不断地改进,更新,同时,它们之间又互相促进。实验和理论研究也相辅相成,许多“设计的”结构显示出不寻常的输运性质和光学性质,有些性质是“天然”晶体中所不具有的。因此,半导体研究通过先进的材料工程学提供了新的自由度,激发了许多有独创性的实验,发现了以前不知道的现象,它需要新理论进行解释。例如:量子霍尔效应及分数量子化,吸引了大批理论物理学家投入这一领域,努力深入地解释这一反常效应。物理学前沿的探索与材料科学密切结合,促进了器件物理的发展,发明了崭新的半导体器件,这激发了交叉学科的综合发展,它包括低维度物理学,量子阱,超晶格,异质介面物理,材料科学及各种生长技术,器件物理及各种光电器件,与上述领域有关的各种化合物半导体的工程结构等等,它们相互影响,相互促进。

§ 1.2 超晶格的布里渊区与亚带结构

我们在前面已经介绍过,超晶格材料是由两种半导体材料交替生长出的周期性结构,由于其周期 d 比普通晶体的晶格周

期 a 大 1~2 个数量级, 所以在倒格子空间中, 其周期就比通常晶体的小很多。一维正常晶体的布里渊区边界是其晶格常数 a 的倒数 $\frac{\pi}{a}$, 超晶格的周期为 d , 由 $\frac{\pi}{d}$ 决定的边界比 $\frac{\pi}{a}$ 小很多。这样, 原来的布里渊区就分成了许多小区, 在每个小区中, 超晶格电子的能量与波矢的关系是连续函数, 组成一个能带, 叫做亚带 (或子带), 而在布里渊小区的边界上, 能量是不连续的, 原来半导体导带就变成了许多亚带, 称其为布里渊区的折叠, 小区的数目等于 d/a , 如图 1.2 所示。

这种亚带的一维色散关系为

$$\epsilon_n(k_z) = \epsilon_c - 2t_n \cos k_z d \quad (1.2.1)$$

式中 k_z 是沿超晶格生长方向的波矢, $4t_n$ 为带宽。当这种人造晶体受到外电场的作用时, 如果电子的平均自由程足够大, 则电子在 k_z 空间做加速运动, 其运动方程为

$$\hbar \frac{dk_z}{dt} = -eF \quad (1.2.2)$$

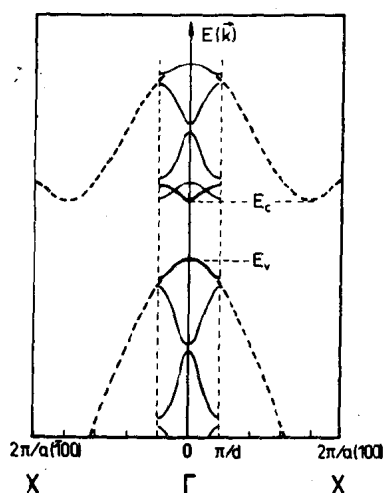


图 1.2 超晶格布里渊小区及亚带

在电子被散射以前, 会达到布里渊小区中的某一点, 其有效质量可为负, 从而漂移速度将随电场 F 的增加而减小, 出现负阻现象。如果散射时间足够长 (例如: $eFd > 2\pi$), 整个亚带上将有电子运动, 电子在小区的边缘处经 Bragg 反射而来回运动, 呈周期性振荡, 其振荡频率为 $\gamma = eFd/\hbar$, 称其为布洛赫振子。对于中等电场, 当 $F = 10^3 \text{ V/cm}$, $d = 100 \text{ \AA}$ 时, 频

率 $\nu = 250 \text{ GHz}$ 。这样一个高频振子大大增强了微波器件的能力。

§ 1.3 超晶格异质界面带边的不连续性

由两种材料组成的超晶格，其异质界面处能带边的不连续性决定了量子阱和超晶格的所有性质，因而是器件设计时最重要的参数。根据能带不连续性的特征，已知的异质界面可分为四种类型，如图 1.3 所示，图中左边为能带偏移情况；中间为能带弯曲和载流子被约束情况；右边为超晶格。图 1.3 (a) 为跨立型，导带不连续 ΔE_c 等于两种半导体电子亲和势之差，称其为 I 型，GaAs/AlAs, GaSb/AlSb, GaAs/GaP 等系统都属于这种类型。它们的能隙差 $\Delta E_g = \Delta E_c + \Delta E_v$, ΔE_v 是价带不连续，窄隙的两个带边都处于宽隙半导体的禁带中。图 1.3 (b) 是错开型，(c) 是破隙型，(b) 和 (c) 都属于 II 型，它们的能隙差 $\Delta E_g = |\Delta E_c - \Delta E_v|$ ，电子和空穴被约束在异质结和超晶格的不同半导体中。InAs/GaSb, $(\text{InAs})_{1-x}(\text{GaAs})_x/(\text{GaSb})_{1-y}(\text{GaAs})_y$, $\text{InP}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ 等系统都属于 II 型。InAs/GaSb 属于破隙型，GaSb 的价带顶位于 InAs 的导带底的上面，相差一个 E_s ，电子处于 InAs 的导带中，空穴处于 GaSb 的价带中，因而不需要掺杂就可以使电子和空穴在空间上分开了。能带负交迭造成了导电性能在半导体和半金属之间过渡。因为在电子和空穴势阱中，量子化能级的位置随层的厚度而变，所以窄阱时，InAs 中最低电子能级比 GaSb 中空穴能级高，超晶体呈现半导体性质。随着层厚的增大，电子能级下降，空穴能级上升，最后可使电子能级低于空穴能级，电子可以无阻碍地从 InAs 的导带转移到 GaSb 的价带中去，具有很强的导电性，成为半金属。如果再加一个外磁场，则由朗道能级来决定电子和空穴的基态能量。磁场加大时，朗道能级发生移动，最后又可以使电子能级升到空穴能级之上，超晶格又可从半金属状态回到半导体状态，实验上已观察到了这种转变。超晶格 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}_y\text{Sb}_{1-y}$ 也有这种带边负交迭现象。

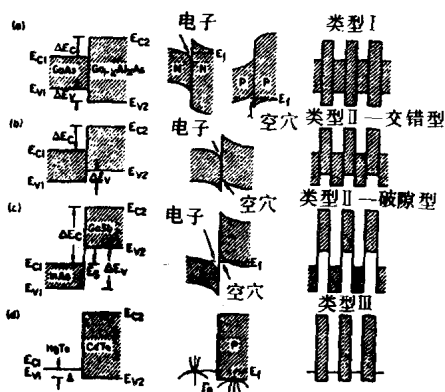


图 1.3 四种类型的异质界面带边的不连续
 左边为能带偏移情况，中间为能带弯曲
 和载流子被约束情况，右边为超晶格。

HgTe/CdTe

是特殊的一类，由于 HgTe 的能带边 Γ_6 和 Γ_8 的相对位置倒转而成为零隙半导体，所以这种类型的界面又叫零隙型，CdTe 的 Γ_8 轻空穴带变为 HgTe 的导带，它们的能量差是 40mev。

由于带边的不连续性是器件设计的最重要参数，所以人们努力去探求异质结的电子结构。但是，传播的和迅衰的布洛赫波必须在界面两侧匹配，满足包络函数的连续性条件，所以即使是在理想的情形下，从理论上处理不连续性也是很困难的。目前得到的 ΔE_c 和 ΔE_v 都不十分满意，人们仍然在这方面投入较多的精力。

§ 1.4 第 I 类组分超晶格 GaAs/Al_xGa_{1-x}As

我们以 GaAs/Al_xGa_{1-x}As 为代表，研究第 I 类组分超晶格的电子结构和性质。这类超晶格与体半导体材料电子结构的差别来自于与超结构有关的周期势，如图 1.4 表示， E_g^I 和 E_g^{II} 分别是两种半导体的能隙，(I = GaAs, II = Al_xGa_{1-x}As)， d^I 和 d^{II} 是层的厚度，能隙差为

$$V_o = E_g^{\text{II}} - E_g^I \quad (1.4.1)$$

它分为两部分，一部分是 $V_{o,c}$ ，表现为导带边 $\epsilon_c(z)$ 的不连续，另一部分是 $V_{o,v}$ ，它调制价带边 $\epsilon_v(z)$ ，平行于层的自由载流子的运动，仅仅稍微受到周期势的影响，垂直于层方向 (Z 方向)