

分子设计与能带工程

徐 至 中

(复旦大学物理系, 上海 200433)

本文先以晶体三极管为例,说明了能带工程的目的、任务及其产生的原因,然后分别介绍了当前能带工程中所采用的几种常用材料:半导体多元合金材料、异质结量子阱及超晶格材料,最后对近年来新发展起来的量子线、量子点以及介观结构系统的电子能带结构及其对今后在电子器件中的应用前景作了简要的论述。

在本世纪 30 年代形成的量子理论,很快被用来处理固体问题,使固体物理得到了飞快的发展,并出现了崭新的能带理论。能带理论的出现,使人们更深入地了解了物质的本性,知道了为什么有些物质能导电,而有些物质则不能。更重要的是人们认识了半导体的能带结构,并利用半导体所具有的这一特殊的能带结构,制成了各种各样新型的电子元件,如热敏电阻、光敏电阻以及各种晶体二极管及三极管,使电子学从电子真空管的时代步入晶体管的时代,并使计算机科学和通信技术获得了飞快的发展。但是人们永远不会满足已经取得的成绩,总是探索着如何进一步改进这些电子元件的性能,并设法研制新的器件。为了达到这一目的,我们常需要采用某种具有特殊能带结构的材料。但是遗憾的是,在自然界中不一定存在有这种特殊能带结构的材料。那么,我们能否凭借人工的方法去制造这种特殊能带结构的材料呢?按人们的需要制造出具有各种特殊能带结构的材料,这就是能带工程所要解决的任务。为了制造这些人工材料,我们常需要在一个一个分子的水准上对材料的结构或成分进行设计,这就是分子设计。下面我们先以晶体三极管为例,看一下晶体三极管性能的改进如何依赖于材料的特殊能带结构。在以后几节中我们将介绍一些如何获得这种特殊能带结构的方法。

一、晶体三极管

晶体三极管一般是由三个掺有不同杂质区域的半导体所构成[图 1(a)]。这三个区域分别称之为发射区、基区及收集区。在热平衡情况下,它们的电子能带结构如图 1(b)所示,在发射区(收集区)与基区之间存在有一定高度的势垒。如果在发射区与基区间施加一个正向偏压(发射区接负电位,基区接正电位),使发射区与基区间的势垒高度减小,于是就有电流由发射区注入基区。在注入的电流中,当然包括由发射区流向基区的电子流 I_{en} 和由基区流向发射区的空穴流 I_{ep} 。如果基区厚度足够薄,注入基区的电子流将很快渡越过基区而抵达收集区的边界。如果在收集区和基区间同时加上一个反向偏压(收集区接正电位,基区接负电位),使收集区与基区间的势垒高度变得更大,因此扩散至收集区边界的电子很快就被收集区附近的电势驱赶至收集区而形成收集极电流 I_c 。当然当电子流渡越过基区时,也会有一部分电子与基区中的空穴相复合而形成复合电流 I_r ,它就成为基极电流的一部分。此外由基区流向发射区的空穴流 I_{ep} 也构成基极电流的一部分。因此基极电流 I_b 可表示成

$$I_b = I_r + I_{ep}$$

而收集极电流 I_c 可近似地表示成

$$I_c = I_{en} - I_r$$

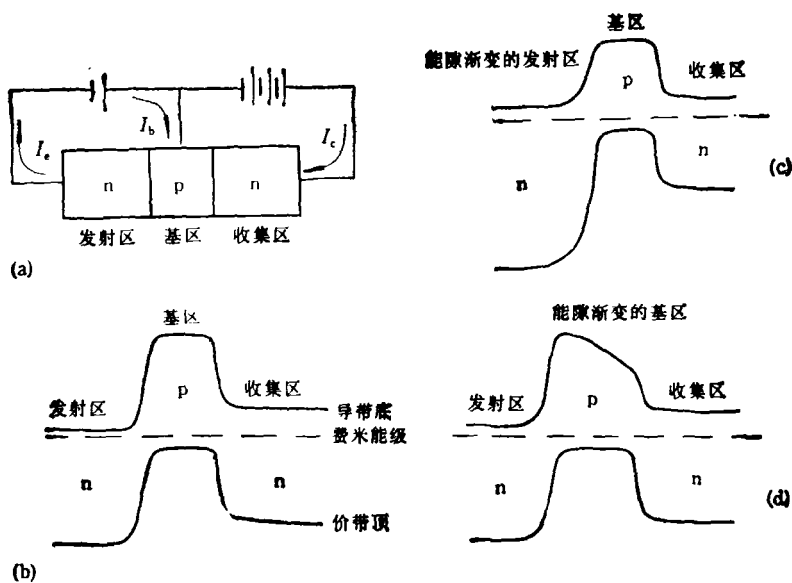


图1 (a) 晶体三极管结构的示意图; (b) 晶体三极管的能带图; (c) 能提高放大倍数的晶体三极管的能带图; (d) 能提高截止频率的晶体三极管的能带图

通常我们把

$$\beta = I_c / I_b = (I_{e,n} - I_r) / (I_{e,p} + I_r)$$

定义为晶体三极管的放大倍数。从上式可以看到,为了提高晶体三极管的放大倍数,除了尽量减小基区复合电流 I_r 外,应使由基区流向发射区的空穴流 $I_{e,p}$ 越小越好。为此人们构想了如图1(c)所示的能带结构,使发射区与基区间的价带势垒高度比导带势垒高度大得多。由于价带势垒高,因此 $I_{e,p}$ 减小,从而可提高晶体三极管的放大倍数。但是如何能得到象上面那样的带隙渐变的能带结构呢?这就是能带工程所要解决的问题。对于这个问题,我们留待下节再去讨论。

在晶体三极管的实际应用中,常涉及到“截止频率”的问题。前面谈到晶体三极管的放大作用只有在由发射区注入到基区的电子流依靠扩散作用渡越过基区到达收集区后才能得到,而电子流由发射区注入基区开始到抵达收集区而被接收为止,中间须经过基区的渡越时间 τ_b 。因此,这种晶体三极管就不可能工作在频率高于 $1/\tau_b$ 的电路中。为了提高晶体三极管的截止频率,当然希望电子在基区中的渡越时间 τ_b 越短越好。于是,人们又构想了如图1(d)所示的能带图,即基区的带隙是渐变的,基区内

的导带是倾斜的,因此基区导带内的电子将受到附加的电场力的作用。这样电子在渡越基区时,不是单纯地依靠扩散作用,而同时还受到电场的漂移作用。因而,电子越过基区的渡越时间大大缩短,从而可以改善晶体三极管的频率特性。这样的设想当然很好,但问题是如何得到这样的能带结构?下面我们就来看一下能带工程是如何来解决这个问题的。

二、带隙渐变的人造材料

我们知道不同的半导体材料具有不同的带隙(禁带宽度)。例如, GaAs 与 InP 的带隙分别是 1.52eV 及 1.41eV。现在我们把两种材料以适当的组分混和起来成为四元合金材料 $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$, 这里的 x 和 y 可以在 0—1 范围内变化,它们决定合金中各个元素的组分。理论和实验都表明这种合金材料的带隙随着合金组分的变化而变化^[1,2]。表1列出了合金的带隙随合金组分的变化情况。从表1列出的数据可以看到,只要在合金的生长过程中,连续地控制合金的组分,我们就可以得到带隙在空间中渐变的合金材料。

但是在实际的合金生长过程中,要使合金

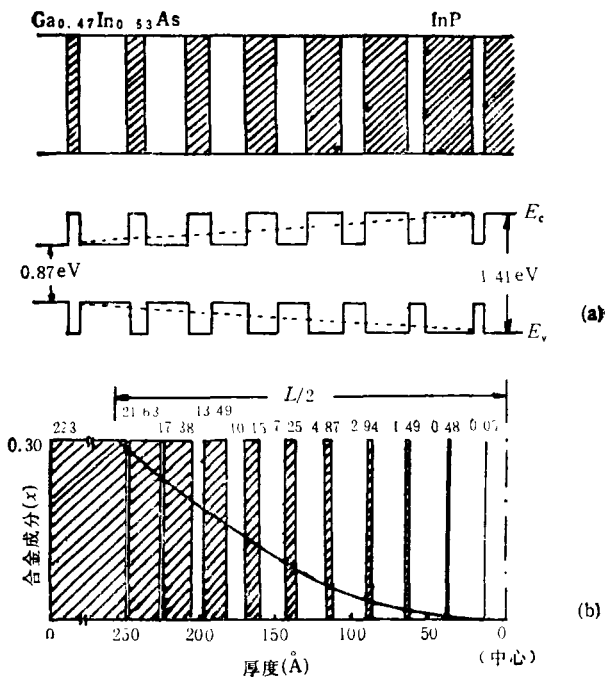


图2 赝四元合金及赝三元合金的结构及能带的示意图

表1 $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_{1-y}$ 的带隙随合金组分 x, y 的变化情况

y		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
x		0.47	0.37	0.28	0.18	0.09	0.0
带隙 (eV)	理论值	0.87	0.97	1.08	1.19	1.30	1.41
	实验值	0.81	0.91	1.02	1.14	1.30	1.425

组分 x, y 以一定的关系随合金的生长厚度而连续地变化,这在合金的生长工艺上是十分困难的。所以后来有人提出采用分层生长不同厚度材料层的“赝四元合金”的方法^[3,4]。图2(a)示出了这种方法的基本做法:先生长一层比较厚的磷化铟(InP)材料,然后在它的上面生长一层非常薄的 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 材料(即相当于 $y=0, x=0.47$ 的四元合金材料)。然后再生长一层 InP,但是这一层厚度要比第一层 InP 稍微薄一些,而后再生长一层厚度比第一层 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 稍微厚一些的 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 。但是 InP 层与 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 层的总厚度始终保持不变。这样重复地生长,在生长过程中 InP 层厚度逐渐减小,而 $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 层的厚度不断增大。如表1所示, $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ 的带隙比 InP 小,它们分别为 0.87eV 及 1.41eV。图

2(a)中也示出了各个材料层的能带图。 E_c 表示导带底, E_v 表示价带顶。如果生长的材料层厚度都非常薄,都在几个或几十个 Å(或者说在几个单原子层)范围内进行变化,则生长成的赝四元合金材料的能隙 E_g 可由下式给出

$$E_g = \{E_g(Ga_{0.47}In_{0.53}As)L(Ga_{0.47}In_{0.53}As) + E_g(InP)L(InP)\} / \{L(Ga_{0.47}In_{0.53}As) + L(InP)\}$$

式中 $L(Ga_{0.47}In_{0.53}As)$ 及 $L(InP)$ 分别表示两种材料层的厚度。所以只要控制材料层的厚度,就可以得到不同带隙的人造材料。如果象图2(a)那样改变各个材料层的厚度,那么就可以得到带隙由右向左逐渐变小的赝四元合金材料,在图2(a)中带隙的变化情况已用虚线表示出。

采用赝四元合金的方法,除了能生长带隙线性变化的人造材料外,也可以生长出带隙为抛物线形状或其他形状的人造材料。图2(b)给出了带隙以抛物线形状变化的人造材料的例子^[5]。它由交替生长具有不同厚度的 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 及 $GaAs$ 材料层而得到。图中画有斜线的部分表示 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 层,没有斜线的部分

表示 GaAs 层。图中的粗实线表示按抛物线形式变化的导带底。价带顶的变化情况在图中没有画出。当然为了得到这种抛物线形式的导带底，事先必须作精确的设计，根据三元合金 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 及 GaAs 的带隙对各个材料层的厚度进行计算。图 2(b) 中示出的各个数据即表示各个 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 材料层的厚度。

从上面列出的例子可以看到，只要适当地改变这些具有不同带隙的材料层的厚度，我们就可以得到具有各种不同形状的导带底、价带顶或带隙的人造材料。人们可以设计和制造出具有各种不同的能带结构的人造材料以满足各方面的不同需要。

三、从量子阱、超晶格材料到 介观结构系统

如果把具有不同带隙的材料 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 与 GaAs 如图 3 所示叠合在一起，由于 GaAs 的带隙比 $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ 小，结果在导带及价带

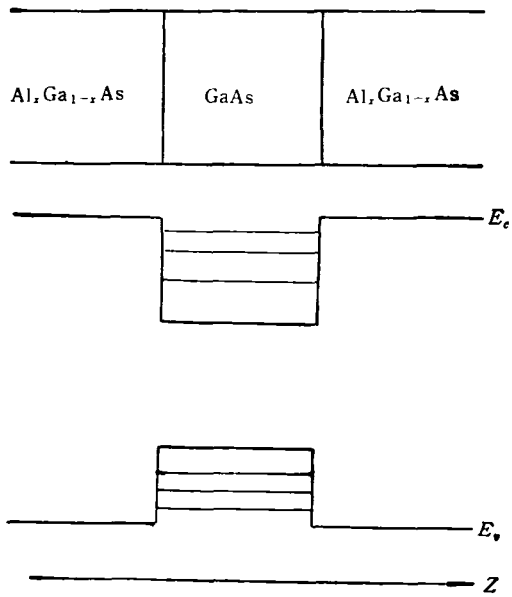


图 3 量子阱结构及能带图

处都形成如图中所示的电子和空穴的势阱。由于电子和空穴在 Z 方向上的运动受到势垒的限制，使它们各自成为一个准二维系统。对能量小于势垒高度的电子(空穴)来说，原来 Z 方向

上的能带将变成一个个的势阱束缚能级。但是它们在 X, Y 方向上仍能自由运动，在该两个方向上仍保持有能带结构。这就是说，对应于每个束缚能级在 X, Y 方向上都有一个相应的子能带。所以处于量子阱中的电子(空穴)，原来的导带(价带)将被分裂成好多个子能带。子能带的数目和子能带间的距离都由势垒高度及势阱宽度所决定。

通常子能带间的距离都只有几个至几十个 meV 的量级，这就为红外器件的制作提供了有用的材料。例如，我们可以利用子能带间的光跃迁来制作红外探测器。由于子能带间的距离决定于势垒高度及势阱宽度，因此我们可以调整势垒区合金的组分，来改变势垒高度，也可以改变势阱宽度来控制探测器的工作波段，使它正好处在我们所要求的“红外窗口”内。另外由于空间的“限制效应”，由量子阱中的电子和空穴结合成的激子具有比较大的结合能^[6]，因此即使在室温下，也能观察到明显的激子效应。由于这个原因，量子阱材料也是一个非常有前途的非线性光学材料^[7]。

如果在 Z 方向上重复地生长多个量子阱，当在其两端施加电压，使整个能带发生倾斜，当电压达到某一值时，第一个量子阱中的能量最低的第一个子能带可以与邻近的第二个量子阱中的能量较高一些的第二个子能带相等，因而发生“共振隧穿”。即电子由第一个量子阱的第一个子能带通过隧道效应穿过势垒而到达第二个量子阱的第二个子能带，从而产生电流。如果继续增加电压，可使两个子能带的能量不再相等，从而使隧道电流迅速减小，这样就得到负阻。如果在晶体三极管的基区内制作一个或多个量子阱，可以得到许多有用的“量子功能器件”^[8]。

对于上述这样多量子阱结构，如果逐渐减薄其势垒及势阱层的厚度，使相邻势阱间的耦合逐步加强，当其厚度小于电子的德布罗意波长时，相邻量子阱间的相互耦合会使原来分立的束缚能级扩展成能带。这种由具有较薄厚度的不同材料层作周期性排列的结构，常称之为

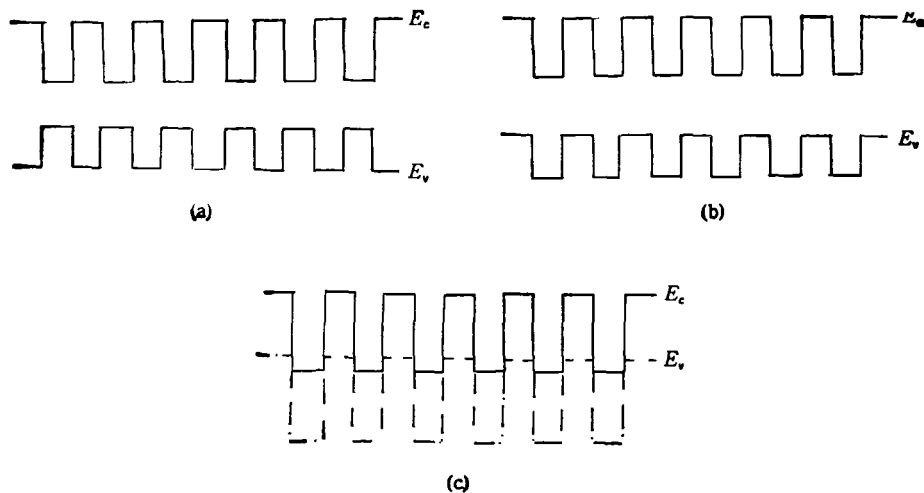


图4 三种不同型式的超晶格的能带结构

超晶格。

由于在不同晶体中处在价带顶的电子逸出体外所需要的能量各不相同，也即相对于体外的真空能级来说，不同晶体的价带顶各具有不同的能量位置，因此当两种不同晶体结合在一起时，不同晶体的价带顶间存在有一定的能量差，常称它为价带顶不连续值。根据价带顶不连续值及带隙的不同，由不同晶体构成的超晶格能带结构可以形成如图4所示的三种型式：I型超晶格，一种晶体的带隙完全包含在另一种晶体的带隙内；II型超晶格，一种晶体的导带底及价带顶都低于另一种晶体的导带底及价带顶；III型超晶格，一种晶体的价带顶高于另一种晶体的导带底。对于I型超晶格，电子和空穴都被束缚在带隙比较小的晶体层内。对于II型超晶格，电子和空穴被分别束缚在不同的晶体层中。对于III型超晶格，由于一种晶体的价带顶高于另一种晶体的导带底，因此处于价带顶的电子将流入另一种晶体的导带内，在价带及导带内都产生能导电的载流子，所以III型超晶格是一种半金属。

如果在电子导电的n型半导体表面，先生长一层绝缘的氧化层或沉积一层其他介质层，然后再在介质层上面沉积一层金属，在金属与半导体之间施加一个金属接正、半导体接负的静电电压，则在静电场的作用下，半导体中的导电

电子都将被吸引至半导体与介质层间的界面附近，在界面附近的半导体能带将弯曲成如图5(a)所示的形状。在界面附近的导带内，电子将处在形如直角三角形的势阱中，因而也形成一个准二维电子系统。与前面谈到的方形量子阱结构一样，直角三角形量子阱中的电子能带也将分裂成数个子能带。现在把介质上面的金属层制作成如图5(b)所示的条状形式，并在金属层上加正电压，如果金属条的宽度足够小(μm 或亚 μm)，则被吸引至界面附近的电子将只能沿X方向作自由运动。因此，形成一个准一维的电子系统，我们常把它称为量子线。现在如果再进一步把金属层制作成如图5(c)所示的一个个孤立的小方块，这时处在量子阱中的电子将在三个方向都不能运动，因此形成零维的电子系统，也即形成量子点。处在量子点中的电子，其能带完全演变成分立能级。

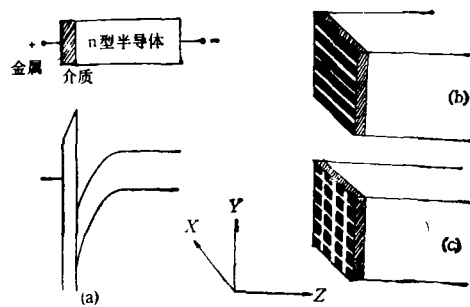


图5 三角形量子阱、量子线及量子点的结构

可以设想,如果这些量子点之间的距离足够近,处在量子点中的电子将会相互耦合,而使孤立量子点中的电子能级又重新扩展成能带。这里的情况正犹如许多孤立原子集合在一起形成晶体时的情形。只不过在现在的情况下,量子点之间的距离要比原子间距大得多,因此形成的能带宽度及带隙都要比晶体中的电子能带宽度及带隙小得多。所以,常称这里形成的能带为小能带。由于量子点的几何分布情况完全是人们自由控制的,因此人们可以自由地获得各种不同结构的小能带。

前面已谈到量子点系统的几何尺寸约在 μm 或亚 μm 范围,约包含 10^8 — 10^{11} 个原子,因此严格地说,它仍应属于宏观系统。但是在这样小的尺寸中,许多量子效应已变得非常显著。对这种系统的输运过程再不能简单地采用半经典的玻耳兹曼方程,而必须考虑粒子的波动性质,采用量子力学的方法进行计算。所以,我们常把这种亚宏观的体系称之为介观结构系统。尽管对这种介观结构系统的研究刚刚开始,但是它已越来越显示出其在器件应用中的潜力^[9],也正因为这样,它已越来越受到人们的重视。

四、多学科的综合工程

前面我们已列举了一些如何控制能带结构

及制造具有各种特殊能带结构材料的方法。从前面的讨论可以看到,为了得到人们所需要的能带结构,首先要进行“分子设计”,要对各种设计方案进行理论计算。这里不仅有一个计算方法问题,而且还有许多理论模型问题,而这些理论模型问题的解决正是它对物理学提出的任务。从“设计”到这种具有特殊能带结构材料的制成更有赖于材料、化学、电子及高真空技术等各门学科的协同作战。最后把这种材料制成性能优异的器件以及对新器件的不断开发,就要求半导体、电子及计算机技术等学科共同努力。我们相信,通过大家的一起努力,我们一定能从必然王国走向自由王国,能够自由地生长出具有我们所要求的各种能带结构的材料,并制成各种性能优异的电子器件。

- [1] T. P. Pearsall, *GaInAsP Alloy Semiconductors*, John Wiley & Sons, (1982), 276.
- [2] 徐至中, *半导体学报*, 7(1986), 665.
- [3] F. Capasso et al., *Appl. Phys. Lett.*, 45(1984), 1193.
- [4] F. Capasso, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 16(1986), 263.
- [5] R. C. Miller et al., *Phys. Rev.*, B29(1984), 3740.
- [6] G. Bastard et al., *Phys. Rev.*, B26(1982), 1974.
- [7] E. Hanamura, *Phys. Rev.*, B38 (1988), 1228.
- [8] F. Capasso et al., *IEEE Trans Electr. Dev.*, ED-36 (1989), 2065.
- [9] S. Datta, *Superlattices and Microstructures*, 6(1989), 89.

第六届全国固态离子学学术会议征文通知

中国硅酸盐学会固态离子学专业委员会订于1992年11月3--6日在福州大学召开第六届全国固态离子学学术讨论会。福州大学校长黄金陵教授为本届会议筹备委员会主任。

征文内容: 1.无机阳离子导体。2.无机阴离子导体。3.混合导体。4.质子导体。5.高分子快离子导体。6.固体中离子的运动与离子缺陷。固态离子学中的基础研究。7.固态离子学中的测试技术。8.高 T_c 超导体。9.快离子导体的应用研究: (1) 固体电解质电

池; (2) 电化学传感器; (3) 电显色器件。11. 其他。

注意事项: 1. 应征论文必须是未在国内、外刊物上公开发表过; 2. 请将论文摘要(16开一页, 约700字)一式三份于1992年4月15日前寄福州大学化学研究所王文继收, 信封上请注明“稿件”字样, 以便及时拆阅。

欢迎各位同行踊跃投稿。

会议筹备组