

# 半导体超晶格和微结构

黄 昆

(中国科学院半导体研究所,北京 100083)

本文结合国家自然科学基金重大项目“半导体超晶格和微结构”的一部分研究工作(超晶格材料的生长技术,量子阱,超晶格的光学声子模,能带类型和超晶格类型的双重转变,隧穿的研究,光调制反射谱的机理),对有关的基础知识和所取得的成果作扼要的介绍。

“半导体超晶格和微结构”是“七五”期间,在物理学方面,国家自然科学基金重大项目之一。半个世纪以来,半导体的研究在当代物理学和高技术的发展中都占有突出的地位。这是因为半导体不仅具有极其丰富的物理内涵,而且其性能可以置于不断发展的精密工艺控制之下。传统的晶体管、集成电路以及很多其他半导体电子元件都是明显的例证。半导体超晶格和微结构则是近年来开拓的新领域,它在一个新的水平上体现了以上半导体的特点。这个领域的开拓正有力地推进半导体研究和新一代高技术的发展。在去年召开的第20届国际半导体物理会议上,几乎半数的论文集中于这个领域,说明人们对它的高度重视。

生长超晶格材料的特殊技术是这个领域能够形成并不断发展的基础。这是一种利用高精设备的薄层生长技术。虽然早在1969年江崎和朱兆祥就从理论上提出超晶格的概念,但是随之发展起来的制备技术还是一种新的创造,有很大的难度,所以直到70年代末,研究工作在国际上才有较广阔的开展并预示了它的重要发展前景。

在我国条件下,制造这种能够生长超晶格的分子束外延设备更是十分艰巨的工作。但是,中国科学院物理研究所和半导体研究所的一些同志预见到这个领域的发展前景,不畏艰难,先后于1975年和1976年与中国科学院沈阳科学仪器厂合作,投身于自力更生设计制造我国的分子束外延设备,克服了许多困难,终于

制成我国第一代的分子束外延设备,并在1983年生长出合格的实验样品,从而使我国在这个重要领域的研究得以起步。

1987年国家自然科学基金委员会为了加强我国在这个重要领域的研究,以中国科学院半导体研究所、物理研究所和上海冶金研究所等单位已进行的工作为基础,组织了“半导体超晶格微结构”的重大项目。这样,我国的研究工作虽然起步较晚,由于得到国家自然科学基金重大项目和中国科学院重点项目的有力支持,基础研究蓬勃发展,有不少工作能跟上国际发展的步伐,取得处于发展前沿的成果。着眼于发展器件的应用研究也已在多方面取得成绩,为今后工作打下初步基础。

以下主要结合半导体研究所作者本人比较熟悉了解的一些研究,对这个项目下的工作及有关的基础知识作粗浅的介绍。

## 一、超晶格研究的生命线—— 超晶格材料的生长技术和设备

小型化一直是半导体发展的特征及先进性的标志,当前的大规模集成电路就是以其微米尺寸的线条为特征的。在这方面,超晶格的制备实现了新的突破,把微型化工艺推进到原子、分子的尺度。

一般晶体材料是原子在空间作周期性排列(晶格排列)所构成,晶格常数表征其周期的尺度。这种周期性是自然形成的。超晶格是人工

制造的，周期是原材料晶格常数若干倍的周期性结构。这种超晶格的概念是很广泛的。但是，迄今实际研究的超晶格主要是由两种半导体材料（最典型的如 GaAs 和 AlAs）薄层交替生长成的，每个薄层一般含几个以至几十个原子层。图 1 表示 A, B 材料构成超晶格的示意图。

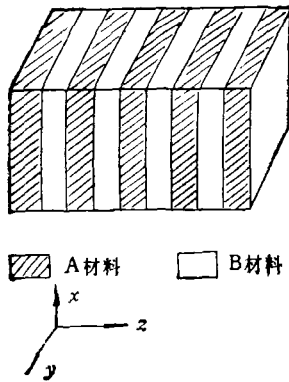


图 1 A-B 超晶格

为实现这种结构所发展的“分子束外延”技术是一种在超高真空 ( $10^{-10}$ Torr) 条件下,以装有原材料元素(如 Ga、As……),开关可以控制的喷射炉为源,直射生长衬底的外延技术。良好的生长设备是分子束外延技术的首要关键。我国继最早分子束外延炉之后,这几年来又生产了不断改进的 II 型、III 型、IV 型分子束外延炉。尽管如此,进一步提高设备质量,保证纯度生长的条件及长时间稳定工作的性能等,仍旧是急待进一步解决,对整个项目进展至关重要的问题。

随着我国研究工作的发展,几年来进行了大量艰苦的材料制备和研究工作。有和传统的半导体材料工作相同的一面,即为了最大限度地使电子(空穴)运动不受阻碍,能以最高速度进行(高迁移率),为了使以光或电的手段产生的电子和空穴不会很快地因复合而消失,以及为了保证材料性能全然在生长工艺控制之下,必须要求材料的高纯度和晶体完整。只是,在分子束外延生长的条件下,这样问题的解决又有其特殊的难度。

超晶格的制备和检测更有其特殊性,这来自它高度微型化的结构、理想的超晶格要求原子尺度的精度:层与层之间的分界面应当是两个原子平面间的界面,而层厚则应作到以原子层的数目来计量。为此,需要进行多种多样的检测和研究,如以 X 光衍射检测超晶格的周期性结构,以高分辨电镜技术检查结构的完整性,以光致荧光的激子线宽检查控制层厚达到的精度等。

值得一提的是在我国的工作中很及时地掌握了一种直观、准确、能实时监控原子层生长的技术。这是利用在进行分子束外延生长过程中,观察生长表面对掠角式入射的高能电子衍射。这种衍射反映出表面一层原子的周期性排列。如果在生长工艺中实现了原子的逐层生长,显然在表面恰被一层原子铺满时,衍射强度达到最大。在原子只是部分覆盖表面时,衍射将相应较弱。图 2 是一张实测的衍射强度随生长时间的变化。观察到这样的起伏表征工艺上实现了原子层式的生长(当然可只是限于很小的局部面积),通过计数起伏的次数就可以实时监控生长的原子层数。

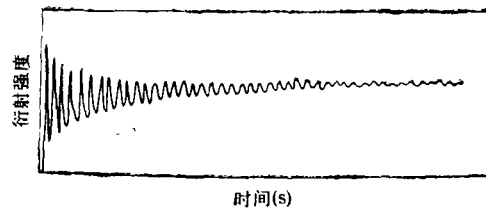


图 2 GaAs 生长中 RHEED 振荡

材料工作是一切研究的先行,发展更多的超晶格材料体系就可以扩展研究和开发的范围。原来超晶格的制备要求在两种材料的界面,它们的晶格相互匹配以利于延续生长,否则会引起界面处发生许多缺陷。如迄今研究最多,最重要的 GaAs-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As 超晶格中两种材料的晶格常数就几乎是相等的。但是,晶格相互匹配的要求严重限制了超晶格材料体系的发展。近年来国际上为了适应各种开发应用的需要和扩大超晶格研究的范围,开拓了由晶格之间相互有一定程度失配的材料构成的超晶格

研究,研究表明,失配在一定限度内的材料,只要每层材料足够薄,就可以依靠弹性形变补偿晶格常数之间的差别。这样形成的超晶格里存在着一定原生的弹性形变,所以被称为应变超晶格。应变超晶格既扩大了不同的超晶格材料的体系,又具有自身的特点,因此在超晶格的研究中,占有越来越重要的地位。最近我国各单位也已开展了多种应变超晶格的研究,如  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}-\text{Si}$  的 IV-IV 族体系,  $\text{ZnSe}-\text{ZnTe}$  及  $\text{HgTe}-\text{CdTe}$  等 II-VI 族体系,  $\text{GaAs}-\text{GaP}$  等 III-V 族体系。

## 二、量子阱

每种半导体材料都有自己的能带结构。特别是一般被电子填满的“价带”的顶部,能量在它之上的“导带”的底部,以及它们之间所隔的“禁带隙”,对材料的性能有最直接的影响。例如,以掺杂或以光或电的手段产生的电子一般就在导带底,空穴就在价带顶,而对能量处于禁带隙的电子和空穴,它们进入材料后将受很强的反射而不能深入。

对电子和空穴的运动来说, A, B 两种材料构成超晶格,其最重要的特点是能带在 A, B 界面的突变(如图 3)。在图中, A 代表禁带隙较窄的材料。从图可见, A 层中的电子和空穴,它们若进入两边的 B 层(如图中虚箭头),能量将处于 B 材料的禁带隙内,只要 B 层不是十分薄,它们将基本会被反射回去。换句话说,电子和空穴将被限制在 A 层内,好象落入陷阱。这种限制电子和空穴的特殊能带结构被形象地称为“量子阱”。“阱”之前还冠以“量子”,其涵义是

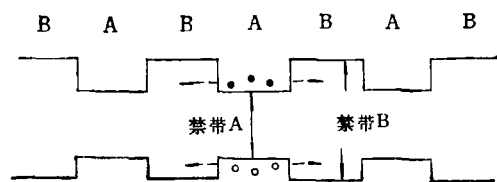


图3 A-B 超晶格的能带

由于它的近原子尺寸(层厚)的限制作用,就象原子、分子内限制电子的库仑作用一样,使电子的能量只能取某些“量子化”值。

如图中 B 层不是十分薄,电子和空穴将基本上不能穿透,这时超晶格很大程度上成为一系列基本上相互独立的量子阱。实际上,迄今对超晶格的研究大部分可以归结为量子阱或多量子阱的研究。

在体材料中,电子和空穴可以在  $x, y, z$  的三维空间自由运动,到了量子阱中,电子和空穴沿阱宽的方向(即图 1 标准坐标系的  $z$  方向)的运动被量子化(即能量只能取某确定的量子化值,运动状态由类似驻波的波函数所描述),只能在  $x, y$  的二维空间(即层平面)自由运动。这种从三维到二维运动的转变使量子阱中电子态的研究具有崭新的重要特征。

在 80 年代,特别是经过 80 年代中期,对量子阱中电子态的基础研究由初具轮廓到比较成熟和完善。我国内工作起步虽然较晚,但是作了很系统、全面,并有自己特色的理论研究,和国际上平行的工作相比较,并不逊色。

我国在计算量子阱及超晶格电子态的基本方法上有自己的特色,在有效质量理论计算和赝势计算这两个层次上,平行地提出了以原晶格的本征态为基函数来计算超晶格电子态的基本途径。遵循这个途径有效地解决和提高了计算的收敛性。这样,利用自己发展的富有成效的方法,计算了多种多样的超晶格、量子阱的电子态问题(电子态、空穴态、外电场以及外磁场下的电子、空穴和有关的光跃迁几率等)<sup>[4]</sup>。

价带顶的电子吸收光后形成一对电子和空穴,它们间的库仑作用可以把它们束缚在一起(颇似氢原子,只是库仑作用由于介电屏蔽而大为减弱,而且电子的“有效质量”很小,所以结构比氢原子松散得多),称为激子。激子是研究量子阱的电子态中最为人所瞩目的问题。一方面这是因为在量子阱中,电子和空穴受阱宽的限制,相互更加靠近,使它们构成的激子更紧地束缚在一起。这很重要,因为正是由此,量子阱中的激子和体材料不同,可以直到室温不被热运

动所瓦解。和体材料情形相比，更重要的区别还在于这里的激子是电子和空穴在阱平面内二维运动构成的。由于这种三维到二维的变化，在量子阱中形成激子的光吸收特别强，而且阱宽越小越显著。由于这些特点，使激子不仅在量子阱的光学性质中占重要的地位，而且提供了多种开发应用的途径<sup>[2]</sup>。

在国际上，量子阱中激子态的理论经历了一段由粗浅到比较精深的发展过程。我国进行的这方面的研究对量子阱中激子态取得准确描述上作出一定的贡献。

80年代初的激子态理论把空穴也看成是象导带电子一样的简单粒子。实际上由于价带顶具有四重简并，描述空穴要用含四个分量的波函数，就象具有  $3/2$  自旋的粒子。80年代中期，理论研究向前跨进重要的一步是认真发展了量子阱中空穴态的理论，并用于进一步完善激子态的理论。我国研究作出的贡献在于首先在国际上指出，与空穴对应的激子态的各分量代表着在阱平面内不同的轨道角动量（依次相差  $\hbar$ ），并在此基础上导出激子的光学选择定则<sup>[3]</sup>。这显然是对激子态作准确描述的一个重要环节。

### 三、超晶格的光学声子模

在晶体中原子的振动不是各自独立进行的，恰好相反，它们可以分解成为一系列在晶体中传播的波，称为晶体振动模。每个模是以其波长  $\lambda$ （或波数  $k = 2\pi/\lambda$ ）和振动频率  $\nu$ （或  $\omega = 2\pi\nu$ ）表征的。因为每个模的振动能量是量子化的，只能改变  $\hbar\omega$  的整倍数，所以常用声子的语言来描述，声子代表  $\hbar\omega$  的能量。例如，某振动模的振动能量减少  $\hbar\omega$ ，就可以称，该声子模失去一个声子等。

在带极性的半导体中（如 GaAs 和其他 III-V 化合物），光学振动模特别重要。所谓光学振动模是指那些带正负电的原子（如 Ga 和 As）作相对振动构成的波。因为它们代表介质电极化的振动，可以产生相应的电场和电势的

波（主要是以 LO 表示的纵光学波）对电子和空穴有较强的相互作用，在许多情况下成为散射电子和空穴的主要原因。

很早期就发现把体材料中的所谓连续介电模型的理论用于超晶格的情形，很方便地就可以求得超晶格中的光学振动模。多年来对超晶格中光学模的基本认识都是基于这个模型。例如，在 A 和 B 两种材料中传播的纵波（以 LO 表示，频率  $\omega_{LO}(A)$  和  $\omega_{LO}(B)$ ）和横波（以 TO 表示，频率  $\omega_{TO}(A)$  和  $\omega_{TO}(B)$ ），在 A-B 超晶格中就成为分别限制在 A 层和 B 层之内的 LO 和 TO 光学模，各保持在原来材料中的振动频率。这些模称为“类体模”，它们代表沿  $xy$  面（即薄层平面）传播的波，在沿  $z$  的方向则是被层厚限制的各级驻波（ $n = 1, 2, \dots$ ）。除去类体模之外，连续介电模型还预言有延展于整个超晶格的所谓“界面模”，界面模的振动频率是随波传播方向变化而不同的，分布在 A 或 B 材料的  $\omega_{LO}$  和  $\omega_{TO}$  之间。

自 80 年代中期，对光学模的理论计算有新的发展。出现了试图以更真实的微观模型计算声子模的工作。但是，由于计算本身和结果都是数值型的，所以对增进人们对光学模的认识，或处理与电子和空穴相互作用的问题，或指导实验上，都未能起很显著的作用。而一项很有影响的发展则始自实验。迄今研究超晶格声子模的主要手段是拉曼散射。在 1985 年国际上的一项重要的拉曼散射实验中看到了各级的 LO 类体模的拉曼散射峰，根据偏置上的选择定则发现历来由连续介电模型导出的  $n = 1, 2, \dots$  各级 LO 模的奇偶性正好和实验相反。这在当时没有得到解释，成为一个疑难问题。

正是我国在对这个问题的研究中，首先明确而且较全面地阐明这个问题<sup>[4]</sup>。解决问题的途径是采用了一个十分简单，但是与连续介电模型可以完全相容的微观模型进行计算。由于这种相容性，微观模型的计算结果可以与连续介电模型作定量的比较。这样的比较指明介电模型出现问题的根源在于这个模型完全抹煞了声子的色散（即振动频率随波长的变化），以至

于各级模之间完全简并,  $n = 1, 2, \dots$  的区分就成为是完全任意的。在微观模型中, 只要引入声子的色散, 消除了这种任意性, 就立即得到与实验一致的各级模的奇偶性。

这项工作还在其他方面补充和修正了原来基于连续介电模型的一些概念, 主要是两点, 都是关系到类体模和界面模之间的关系的。

(1) 过去一直被认为最低一级的类体模实际上就是沿  $z$  方向传播的界面模。

(2) 界面模和类体模不是绝对互相独立的, 在有声子色散的实际情形下, 特别是和界面模频率靠近的类体模将混进一定成分的界面模。这意味着类体模也已不是完全限于一层的范围。

光学声子的问题直接涉及到电子-声子相互作用。以上工作, 除去指明连续介电模型的问题外, 还为电子-声子相互作用提供了一个近似可用的公式。

几年以来, 国内还对  $\text{GaAs-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  (包括  $\text{GaAs-AlAs}$ ) 超晶格的光学声子模进行了全面系统的实验研究<sup>[5,6]</sup>。

在 A 和 B 各  $N$  个原子层组成的超晶格中, 限制在 A 或 B 层中的 LO 和 TO 类体模, 各都应包含半个波长、一个波长、一个半波长……等共  $N$  个驻波的系列。我国经几年的工作, 在较短周期的  $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$  超晶格的拉曼散射中, 成功地观察到所有各级 LO 和大部分 TO 类体模。因为各级类体模代表各自确定的波长, 所以由它们的拉曼峰的测定可以得到两材料的声子色散关系 (即频率随波长  $\lambda$  或波数  $k$  的变化关系)。结果表明, 这样得到的色散曲线和体材料由中子衍射得到的色散曲线是相互吻合的。对尚没有声子色散数据的 AlAs 材料, 通过这样拉曼散射途径可靠地获得了这项基本资料。

#### 四、一个引人注目的双重转变

按前面的叙述, 一般  $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$  超晶格中, 由于 GaAs 的禁带隙更窄, GaAs 层构成

电子的量子阱。但是, 人们推断, 当  $n$  足够小时, AlAs 层将会取代 GaAs 层而成为电子的量子阱。这将是一个有趣的, 具有双重性质的转变。从能带角度, 这将是一个由所谓直接禁带隙到间接禁带隙的转变; 从超晶格类型的角度, 这将是一个从所谓 I 型到 II 型的转变, 对此, 下面先对有关的概念和原理作扼要的解释。

我们知道, 一个能带所包含的各个电子态是以波数  $k$  表征的, 它们的能量作为  $k$  的函数  $E(k)$  就成为对这个能带基本的定量描述。前面讲的“能带底”(能带顶)就是指  $E(k)$  的极小值(极大值)。广义的能带底还包含  $E(k)$  的相对极小值, 为了区别, 常称它们为“带边”。一般半导体的价带顶位于  $k = 0$ , 导带则有位于几个对称点的相对极小值, 位于  $k = 0$  称为  $\Gamma$  带边, 位于立方轴上的称为 X 带边, 位于立方对角线的称为 L 带边。特别需要区分这些不同带边是因为电子在能带之间发生光跃迁 (光吸收或发射) 有一条选择定则, 即在跃迁前后电子的  $k$  基本不变。所以, 一种半导体只有导带的  $\Gamma$  带边能量最低, 代表导带底, 才能在导带底和价带顶之间直接发生光跃迁, 显示出较强的吸收和发射光的能力。这样的半导体如 GaAs, 称为直接带隙半导体, AlAs 的导带 X 带边能量最低, 所以从它的导带底到价带顶之间光跃迁是禁戒的, 这样的材料称为间接带隙半导体。

在  $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$  超晶格中,  $\Gamma$  和 X 带边呈现图 4 表示的复杂交错的情况。图中的实线表示  $\Gamma$  带边, 虚线表示 X 带边。从  $\Gamma$  带边看, GaAs 的带边低, 因此构成电子的量子阱; 然而, 从 X 带边看, AlAs 的带边相对能量更低, AlAs 将成为量子阱。但是, 两者相比, GaAs 的禁带隙更窄, 其  $\Gamma$  量子阱能量更低, 代表着导带

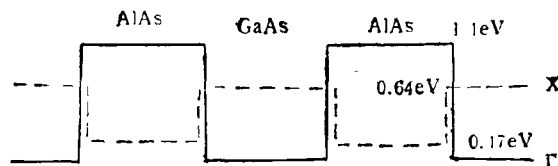


图 4  $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$  中  $\Gamma$  和 X 带边

底,这显然是属于直接带隙的情形。

为什么说,  $n$  足够小时会发生 AlAs 成为量子阱的转变呢?这是因为电子运动在  $\Gamma$  量子阱的阱宽方向( $z$  方向)量子化,使其能量相应提高。最低的量子化能级能量(即在量子阱中两势垒间的最低一级驻波的动能)为

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (k = 2\pi/\lambda).$$

它和阱宽( $\sim \lambda$ )的平方和电子的有效质量  $m^*$  成反比。换句话说,由于量子阱的限制使  $\Gamma$  量子阱中电子能量提高,而且这种效应随着原子层数  $n$  ( $\propto$  阱宽)减小而增强。虽然,对 X 带边的量子阱中的电子也存在类似的效应,但因为在 X 带边的电子有效质量比  $\Gamma$  带边大十多倍,这种效应和 GaAs 的  $\Gamma$  量子阱相比,是微乎其微的。正是  $\Gamma$  量子阱和 X 量子阱之间的这种差别使人们预言,在  $n$  足够小,即周期足够短的超晶格中,  $\Gamma$  带边 GaAs 量子阱中电子能量终将越过 X 带边 AlAs 量子阱的电子能量。这时 X 带边将成为导带底,这样就实现了一个由直接带隙到间接带隙的转变。

前几节的讨论都是认为 A-B 超晶格中 A 和 B 中有一种材料既是电子的量子阱,同时也是空穴的量子阱;换句话说电子量子阱和空穴量子阱都在同一材料层内,属于这种情形的称为 I 型超晶格。如果超晶格中的两种材料层分别构成电子和空穴的量子阱,则称为 II 型超晶格。II 型超晶格的特点是,激发的电子和空穴将分别局域在两不同材料层内。显然,当  $n$  足够小以至  $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$  发生上述直接带隙到间接带隙的转变时,空穴量子阱仍在 GaAs 层,而电子量子阱则已转移到 AlAs 层。所以,上述的转变同时又是一个从 I 型到 II 型超晶格的转变。

自 80 年代中期,随着短周期超晶格研究的兴起,探索  $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$  超晶格的这种双重转变成为一个引人瞩目的热门课题,从证实存在这种转变发展到通过实验和理论计算准确判定发生转变的  $n$  值。在这个问题上,我国进行的研究已作出很出色的工作。

在理论方面,曾采用赝势的计算方法得出结果预言,发生转变的  $n$  值在 10 左右,与以后准确实验测定的结果相一致<sup>[7]</sup>。

特别值得介绍的是一项准确测定这个转变的实验。

很自然会想到,深入观察这种转变应当对每个  $n$  值的  $(\text{GaAs})_n(\text{AlAs})_n$  测定它的直接带隙和间接带隙。但是,实际上国际上主要采用的低温荧光光谱和荧光的激发谱的先进实验技术也不能完全作到这一点。低温荧光光谱观察的是在极低温的条件下,电子集聚在导带底所发射的荧光,所以可以测定最低的导带底(无论是直接还是间接带隙,间接带隙的发光是由于超晶格使原体材料选择定则遭一定破坏)。而激发谱所测的是有强吸收的直接带隙。如果测得的直接带隙高于荧光测得的导带底,显然表明是间接带隙的情形(也是 II 型情形),两种带边也都被测到。但是,如果是另一种情形,即测得的直接带隙与荧光光谱所测得的最低导带底很接近,这时间接带隙是未能测到的。

表面看来,采用以上的测量,对每种情形都已可以判断是直接或是间接带隙,测定它们之间转变的问题似乎已完全解决。实际上,用这样办法要准确判定发生转变的  $n$  值有一定困难。试想,从很小的  $n$  出发,随  $n$  增加,直接带隙从上面向间接带隙接近,实际上很难判断它们何时重合,这特别是因为直接带隙具有远为更强的发光能力,当下降到接近间接带边的情形,将干扰间接带边荧光光谱的观察。

在这个问题上,在我国作了一项很解决问题的实验<sup>[8]</sup>。一方面,实验不采用低温,而是测量室温的荧光光谱。采用室温,对于直接带隙高于间接带隙的情形,仅从荧光光谱就可以既测到间接带隙,又可以测到直接带隙。这是由于利用室温能使少量电子激发到能量较高的  $\Gamma$  带边,  $\Gamma$  的直接带隙又有远为更强的发射荧光的能力。

在这个实验中更重要的是利用了能带边在静压力下的移动:由压力光谱的实验知道,  $\Gamma$  带边按  $10.7\text{meV/kbar}$  随压力上升,而 X 带边

则按  $-1.5\text{meV/kbar}$  随压力增加而下降。所以,原来在间接带隙大于直接带隙的情形,荧光光谱中只能看到直接带隙,但是,在施加静压下 $\Gamma$ 带边上升, $X$ 带边下降,在足够大的静压下,就可以使 $X$ 带隙低于直接带隙,在荧光光谱中同时测得两个带隙。再通过它们随静压的变化,可以回过头去外推到静压为0间接带隙在直接带隙之上的情形。引入这种随压力变化的测量,有效地克服了判定两种带隙交错上的困难。图5给出在几个 $n$ 值的样品上,这种施加静压下测量的结果。可以看出,压力为0时, $n=11$ ,已十分接近两种带隙相等的情形。

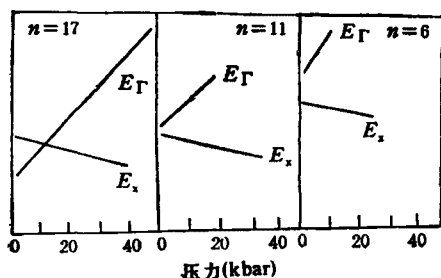


图5  $\Gamma$ 和 $X$ 带边和静压力

## 五、隧穿的研究

在超晶格的能带中(如图2),B材料对量子阱中电子(空穴)的作用就象量子力学中的典型势垒,限制电子(空穴)在阱内运动。但是,与此同时,按照量子力学,电子(空穴)也可以穿入势垒(实质上即进入B的禁带隙),不过将受很强的反射作用,只有B的势垒很低和很薄时才有一定穿透的几率。这种穿透势垒的过程常被称为隧道穿透,简称隧穿。

隧穿是超晶格中电子态的一个基本环节。不同量子阱中的电子态正是通过隧穿相干地连接起来而构成超晶格的能带。只是在一般问题中,这种连接比较微弱,实际影响不大,往往可以忽略。许多超晶格的问题可以归结为量子阱问题就是这个原因。

但是有一种特殊结构中的隧穿引起人们很大的重视,称为双势垒共振隧穿。

物理

最典型的GaAs-AlAs双势垒共振隧穿样品就是把夹在两个AlAs势垒层中的GaAs量子阱做在两个高掺杂的 $n^+$ GaAs电极区之间的电中性区中。图6表示它的能带图。这个结构和一个简单势垒的区别是在其中能够形成量子化能级,如图中的能级 $E_0$ 。(图上只表示出沿 $z$ 方向的运动取量子化的值 $E_0$ ,实际应加上 $xy$ 面内以二维波矢 $k_{xy}$ 表征的自由运动,这样就构成一个在 $E_0$ 之上的代表二维运动的子能带)。它的特点是,向它入射的电子,如果能量和阱中量子化能级相等时,有很大的穿透几率,称为共振隧穿(更确切说,实际三维空间的人射电子还必须和阱中横向动量 $\hbar k_{xy}$ 相同的子带能级共振)。

如图6所示没有外加电压时的二极管中,电极区的电子从导带底 $E_c$ 填充到费米能级 $E_F$ ,它们的能量都在量子阱能级 $E_0$ 之下。当施加外加电压一端电极的 $E_F$ 提高到 $E_0$ 时,能量最高的电子将通过共振隧穿产生电流。随电压增加,就有更多电子发生共振隧穿,电流迅速上升,直到导带底达到共振能级 $E_0$ 时,共振电流达到最大。电压再提高, $E_c$ 超过 $E_0$ ,全部电子将脱离共振;这时电流陡然下降,形成电压增加电流减小的负阻行为。虽然早在70年代初在国际上已经从理论上提出,并且在实验上初步实现了这种共振隧穿和负阻现象,但只是近年来由于工艺的改进,才实现了很大的电流“峰谷比”(即最大的电流峰值和电流从峰值下降至最低值之比),显示出现实的开发应用价值而引起广泛的重视,出现了不少深入的研究工作。



图6 双势垒共振隧穿二极管

尽管在我国最近才得以在少数样品上能成功进行共振隧穿的实验研究,但实验工作比较

全面深入,研究了国际上只是近年才发现的现象,并得到一些有特色的结果。

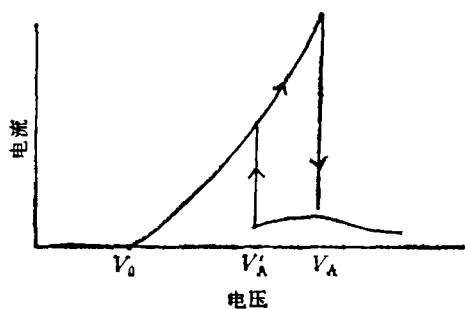


图7 电荷存贮和双稳特性

如图7的伏安特性结果就表示出近年才在国际上引起注意的共振隧穿的电荷存贮效应。电荷存贮效应是指在量子阱中伴随隧穿电流有显著的空间电荷。图7的伏安特性背后的物理过程可以这样理解:随着在发射电极加负电压 $-V$ ,其中一部分落在发射电极到量子阱之间,其余部分落在量子阱到正电极之间,当前者足以使发射区的 $E_F$ 达到以至超过量子阱的 $E_0$ 能级时,量子阱中就出现随电流增加的存贮电荷(负的空间电荷);这部分多余电荷增大了从量子阱到正电极之间的电压。换句话说,由于存贮电荷使加在二极管上的电压增加了这一份多余的电压,当电压上升到图7的 $V_A$ ,电流达到峰值时, $V_A$ 中就包含了这部分因存贮电荷而增加的电压。这时发射极和量子阱之间的压差再增加,就使它们脱离共振,阱中存贮电荷将随共振隧穿电流消失。这样,原来在 $V_A$ 中存贮电荷引起的从阱到正电极间的多余电压将重分布在两个电极之间,这意味着,发射极和量子阱之间的压差有一个突然的增加。所以,这时再从 $V_A$ 开始降低电压,并不会立即恢复共振,而是先要降低电压消除上述发射极一边的电压突增部分。这就是图7由 $V_A$ 降到 $V'_A$ 的一段,在这一段中伏安特性是双值的(双稳态),在加压的方向,处于共振隧穿的高电流态,越过峰值再减小电压,二极管处于电流“谷区”的低电流态。

另一系列实验研究了由于对电子的散射而出现在共振隧穿峰电压之上“谷区”的隧穿电流。在已经脱离共振的“谷区”能产生电流是由

于 LO 声子或各种晶格不完整性(杂质、缺陷、不规则界面)对电子的散射破坏了横向 $k_{\parallel}$ 的守恒,使横向能量发生变化。特别是在加垂直磁场条件下进行谷区电流的研究给出十分丰富的结果,并且最明显地揭示出这种因横向散射而产生谷区电流的机理。这是因为垂直磁场使原来以 $k_{\parallel}$ 表征的 $xy$ 面内的自由运动发生量子化,形成一系列朗道能级:

$$(n + 1/2)\hbar\omega_c \quad (n = 0, 1, 2, \dots),$$

$\omega_c = eB/m^*c$  是电子的回旋共振频率。在没有散射干扰的情况下,没有磁场时的动量 $\hbar k_{\parallel}$ 守恒,就被朗道能级指数 $n$ 守恒取代,两者都意味着横向能量不变。对电子的散射可以破坏横向 $\hbar k_{\parallel}$ 守恒,在有磁场时就变成散射使电子在隧穿中朗道指数 $n$ 可以发生变化。假使朗道指数 $n$ 增加 $\Delta n$ ,相应的能量( $xy$ 面内的运动能量)要增加 $\Delta n(\hbar\omega_c)$ 。为了补偿这样一个能量的变化,发射极一边的电压差必须相应增加 $\Delta V = \Delta n(\hbar\omega_c)/e$ 。换句话说,这种由于散射,伴随朗道指数增大( $\Delta n \geq 1$ )的隧穿电流的峰值电压将相应提高 $\Delta V = \Delta n(\hbar\omega_c)/e$ ,这样就延伸到原来谷区电压的范围。

图8是进行这类实验所获结果的一个实例。在加垂直磁场条件下,通过微分电导 $dI/dV$

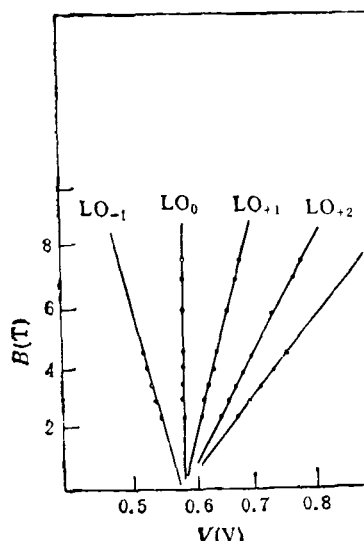


图8 LO 声子散射诱导的“谷区”电流  $dI/dV$  峰随垂直磁场的变化



$dV$ , 在超过共振隧穿峰电压的谷区可以观察到与以上  $\Delta n$  相对应的一系列峰, 这些峰电压随磁场  $B$  的变化在图 8 中以图线形式表示出来。它们以  $LO_{\Delta n}$  加以标记, 表明电流是由 LO 声子散射产生的,  $\Delta n^*$  是散射中朗道指数的变化。图中的竖直线表明该电流峰电压值不随磁场  $B$  改变。这显然是  $\Delta n = 0$  的情形, 图中各峰的  $\Delta n$  值就是据此顺序标定的。

这里对应  $\Delta n = 0$  (甚至  $\Delta n = -1$ ) 的电流峰是在谷区电压的范围内, 这是由于伴随 LO 声子散射都要发射一个声子  $\hbar\omega_c$ , 所以, 即使  $\Delta n = 0$ , 即没有横向能量的变化, 发射极一边也必须增加相应的电压差 ( $e\Delta V = \hbar\omega_c$ ) 以补偿电子发射声子的能量。我们可以看到, 当  $B$  趋于 0 时, 所有各  $LO_{\Delta n}$  电压峰也都集中到这个电压上来。实验中实际还看到由弹性散射 (晶格缺陷等) 引起的完全类似的谷区  $dI/dV$  的峰, 不同之处就是在  $B$  趋于 0 时各峰电压都集中到与共振隧穿峰电压相吻合。这表明, 这些峰出现在谷区范围完全是由于需要补偿朗道指数变化导致的横向能量改变, 散射本身则是弹性的。

还值得提到的是这项工作采用的是很不对称的双势垒 (两个 AlAs 势垒厚度分别是 17 Å 和 25 Å), 发现二极管在正反两个方向上, LO 声子和弹性散射导致的谷区电流强度有很大的差别, 对此作了初步的解释。

上述这组工作很引人注意的是以下两个结果:

一个结果是发现外加垂直磁场完全不影响共振隧穿电流的伏安特性 (在二极管的“正向”)。这个结果如果可以完全确立, 现在看来唯一的解释是, 这里实现了 2D 到 2D 的隧穿, 而不是一般情况的 3D 到 2D 的隧穿。

3D 到 2D 的隧穿是指发射电极一边入射的电子仍是一般在三维空间中自由运动的电子, 而到了量子阱中电子运动的性质是准二维的。在加垂直磁场的条件下, 在发射区和量子阱中  $xy$  面内的运动都量子化成为一系列朗道能级:

$$\bar{E}_n = (n + 1/2)\hbar\omega_c,$$

不考虑散射, 在共振隧穿中朗道指数是守恒的。在阱中电子态是完全量子化的, 取以下的离散值:

$$E_0 + \bar{E}_n = E_0 + (n + 1/2)\hbar\omega_c, \\ (n = 0, 1, 2, \dots),$$

$E_0$  是  $x$  方向量子化能级。当外加电压使发射区电子的费米能级  $E_F$  提高到阱内最低能级  $n = 0$  时, 发射区中  $n = 0$  的电子就可以通过与阱内  $n = 0$  能级共振产生共振隧穿电流。随着电压增加, 发射区的费米能级每超过阱内一个朗道能级  $n$  时, 就增加一条这样的共振隧穿渠道。所以 3D 到 2D 的隧穿, 如果加有垂直磁场, 应当在伏安特性上观察到相应的依赖于磁场的特征结构。

所谓 2D 到 2D 的隧穿是设想在发射区一边, 由于外加电压使能带倾斜下降, 与势垒之间形成一个三角形的势阱, 并有足够的宽度和深度可以形成  $x$  方向的量子态, 以至发射区的人射电子也象阱中电子一样, 运动成为准二维的。对于这样从 2D 到 2D 的共振隧穿系统, 如果加垂直磁场, 量子阱和发射区的电子态都成为一系列  $n = 0, 1, 2, \dots$  分立的朗道能级。对于这种情形, 只有发射区一边的电压差恰好使这两套朗道能级完全相互对应时, 才能发生共振隧穿电流。这样的隧穿电流的伏安特性仍会由于存储电荷引入的附加压降而有一定的宽度。

另一个引人注意的结果是在所用的样品上测得高达 22 的峰谷比。

以上两个结果结合起来提出一个很有意思的问题, 这就是它们之间是否存在内在的联系? 如果答复是肯定的, 这将为设计高峰谷比的双势垒共振隧穿二极管提供一条新的线索。

## 六、光调制反射谱的机理

读者可能都熟悉, 由原子组合成晶体而形成电子能带的简单图象, 如图 9 表示, 设想把原子聚集组成晶体的过程, 当原子相互接近到它们的电子轨道 (波函数) 相互重叠时, 电子就开

始可以在整个晶体中运动(扩展态)。这时局限于单个原子上的原子能级转变成有一定宽度的能带:能带的宽度反映电子扩展态运动可以具有的不同能量。相邻原子相互重叠越多,能带越宽,表明扩展运动越自由(即有效质量越小)。

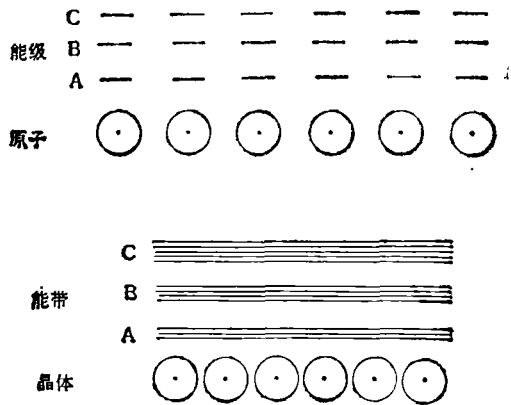


图9 晶体中能带的形成

在超晶格中也会进一步地形成超晶格的能带,原理和以上一样,但是单个的量子阱取代了单个的原子,单个阱中电子的运动(只是 $x$ 方向的运动),由于阱的限制,也象在原子中那样形成一系列分立的能级。这样能级上的电子由于隧穿作用与邻阱中对应能级上的电子轨道(波函数)将发生一定重叠,这时电子就可以穿行于各量子阱之间,量子阱中的能级被有一定宽度的超晶格能带所取代。

半导体的能带是研究半导体电子结构的中心课题。研究半导体的能带历来有许多实验方法。光调制反射光谱是其中一种灵敏度高,又特别易于实现的方法,其原理就是测量在光照射下半导体表面光反射率的变化: $\Delta R/R$ ( $R$ =(反射率)的光谱。这样测得的 $\Delta R/R$ 作为光子频率 $\omega$ 的函数可以灵敏地反映出半导体的特征电子结构,如半导体的能带边的位置等。

光调制反射谱能够有效地研究介质的电子结构是因为介质表面对光的反射率是由介质的介电函数决定的。而介电函数则表达了介质中的电子对振荡电场(如单色光的电磁场)的反应(感生的电子振动),这直接依赖于介质的电子结构。光照能够调制表面的反射率是由于光照

在表面内产生的电子和空穴调制了存在于表面内的自建电场,这种电场的变化导致介电函数发生相应的变化。早在70年代以前,已经发展了在电场作用下能带中的电子运动如何影响介电函数的理论,并证明在一定近似范围内电场导致介电函数的变化正比于介电函数本身的三阶微商。

国外最早对半导体超晶格进行的光调制反射谱的实验就曾用这种三阶微商理论进行分析。自1986年,我国也开展了超晶格光调制反射谱的实验,并结合自己的具体实验条件对其机理作了理论上研究。这项工作十分重要的一点是明确地指出,根据该实验的具体情况沿用体材料的三阶微商理论是不符合实际的。

三阶微商的理论是根据体材料能带中的电子在电场中的加速运动得到的。虽然如上面指出,超晶格能带形成的原理和一般材料是相似的,但具体情形是很不同的。这是因为,对一般超晶格来说,相邻阱的电子相互重叠比体材料相邻原子的重叠微弱得多,这意味着超晶格能带的电子扩展运动是很弱的。另一方面,单个量子阱中的电子运动和单个原子中电子相比,受电场的影响要大很多。由于这种差别,虽然在超晶格中也形成能带,但是电场引起的主要是各量子阱中电子态的变化,而超晶格能带中电子的加速效应则是次要的。电场从这两个方面引起的效应具有很不同的性质。电场通过影响量子阱中的电子态所引起介电函数的变化是正比于介电函数本身的一阶微商的。国内最初进行的这项工作是在掺杂超晶格(即以同一晶体的N型和P型掺杂区为A和B的A-B超晶格)上作的,和在国外同时在不同对象(组份不同的A-B超晶格的激子)上作的工作,都得出超晶格的光调制反射谱应遵循一阶微商理论的结论。国内继续进行工作,并通过国际合作,已经形成了在概念上能统一概括三阶和一阶效应的理论。

最后再一次指出,本文只介绍了这个大项目之下几件作者个人较熟悉的工作,远没有包括所有主要的工作。特别是在非线性光学方面

# 1987 年以来我国高温超导研究进展<sup>1)</sup>

杨 国 楨

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

本文评述了自 1987 年以来我国高临界温度氧化物超导体研究工作的进展,包括超导体材料研究和制备,超导薄膜研究和制备,基础性研究以及超导量子干涉器件等应用方面的进展。

## 一、1987 年—1988 年研究进展

经过不到一年的努力,除原来的钇钡铜氧外,已相继研制出铋锶钙铜氧和铈钡钙铜氧等新型高温超导材料,临界温度由开始的 90K 左右提高到 125K 左右,临界电流密度达到 1500 A/cm<sup>2</sup> 以上;薄膜制作工艺渐趋稳定,临界电流密度达到  $1-2 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>。与此同时,在探明钇钡铜氧高温超导体的结构和超导机制的研究中,我国科学家做出了有意义的贡献。

在先期发现 Y-Ba-Cu-O 化合物的高温超导电性后不久,我国科学工作者便认识到超导相是基于钙钛矿结构的一种准四方结构。稍后,又对这种结构(通称 123 结构)的原子排列、四方到正交的转变、含氧量等发表了较细致的数据。我国是最先发表证实 YBCO 中确实存在 Meissner 效应和持续电流效应的少数几个国家之一,也是属于最早一批发表有关 YBCO 材料的磁化测量结果,并指出为典型的第二类超导体,报道了它的上临界场值。我国科学工作者也比较早地证实了陶瓷型高温超导体中的颗

粒超导电性的现象。我国最先发表了用 YBCO 材料制成的超导微桥观察到的交流 Josephson 效应,并从电压台阶推断出载流电荷是电子电荷的两倍。我国也是第一批发表了用 YBCO 制成的弱连接回路中的量子干涉现象的实验结果。在国际上,我国最先系统地用各类稀土元素去替代 123 结构中的 Y 原子并研究其特性。我国最早证实 123 结构的 La-Ba-Cu-O 的临界温度超过 80K,而且较早证实在某些用稀土元素替代 Y 的材料中,有稀土离子的反铁磁有序与超导电性共存的现象。我国比较早地发表了用光谱学和隧道的方法证实了在 YBCO 中存在着的超导能隙。我国也进行了用铜的同位素观察临界温度的同位素效应的实验。在比热、热电、拉曼光谱、电子能谱等方面,我国也做了一些有意义的工作。我国还提供了一些高质量的样品给国外某些研究单位。至于成材工艺方面,在不断改进干法制备技术的同时,发展了多种“湿法”技术,包括用溶胶法制备钇钡铜氧材料,提出并采用分步合成方法,获得了较高质量

1) 摘自作者“七·五”期间超导攻关工作汇报。

作了很有份量的实验和理论工作,器件研制已进行多项有成效的工作等都未包括在本文之内。

- [1] K. Huang et al., *J. Luminescence*, **40 & 41** (1988), 88.
- [2] 黄 昆,物理,17(1988),385.
- [3] B. Zhu, *Phys. Rev. B*, **37**(1988), 15.
- [4] K. Huang and B. Zhu, *Phys. Rev. B*, **38** (1988),

- 13377.
- [5] Z. P. Wang et al., *Solid State Commun.* **65** (1988), 661.
- [6] Z. P. Wang et al., *Phys. Rev. B*, **38** (1988), 8483.
- [7] J. Xia, *Phys. Rev. B*, **38**(1988), 8358.
- [8] G. H. Li et al., *J. Luminescence*, **46** (1990), 261.
- [9] H. Zheng et al., *Phys. Rev. B*, **42**(1990), 5270.
- [10] Y. Tang et al., *Solid State Commun.*, **63** (1987) 793.