

参 考 文 献

- [1] 廖国成, 化学通报, 12(1984), 26.
[2] 刘云圻, 大学化学, 2(1987), 8.
[3] 朱星, 物理, 20(1991), 203.
[4] 朱道本, 中国科学基金, 3(1994), 201.
[5] D. M. Pai and A. R. Melnyk, 感光科学与光化学, 9 (1991), 198.
[6] K. C. Nguyen and D. S. Weiss, *Electrophotography*, 27 (1988), 2.
[7] Z. Popovic, R. O. Loutfy and A. M. Hor, *Can. J. Chem.*, 63(1985), 134.
[8] P. M. Borsenberger, T. M. Regan and W. T. Standenmeyer, U. S. Pat., (1985), 4, 578, 334 and 4, 618, 560.
[9] W. A. Light, U. S. Pat., (1971), 3, 615, 414.
[10] C. H. Griffiths, M. S. Walker and P. Goldstein, *Mol. Cryst and Liq. Cryst*, 33(1976), 149.
[11] K. Arishima, H. Hiratsuka, A. Tate et al., *Appl. Phys. Lett.*, 40(1980), 279.
[12] C. W. Tang and S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.*, 51 (1987), 913.
[13] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown et al., *Nature*, 347(1990), 539.
[14] M. Era, H. Kawafuji, T. Tsutsui et al., *Thin Solid Fioens*, 210/211(1992), 163.
[15] P. W. Kenny, L. L. Miller, *J. Chem. Soc. :D.*, (1988), 84.
[16] M. J. Crossley and P. L. Burn, *J. Chem. Soc. : Chem. Commun.*, No. 21(1991), 1569.
[17] R. W. Wagner and J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 116(1994), 9759.
[18] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer et al., *Nature*, 369(1994), 133.
[19] A. S. Martin, J. R. Sambles, G. J. Aashwell, *Phys. Rev. Lett.*, 70(1993), 218.
[20] D. Clery, *New Scientist*, 137(1993), 21.
[21] D. H. Waldeck and D. H. Beratan, *Science*, 261(1993), 576.

半导体中的输运过程*

夏 建 白

(中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

摘 要 半导体的输运性质直接决定了半导体器件的性能, 如响应时间、截止频率等, 因此与半导体器件发展的同时, 人们对半导体的输运性质进行了广泛的实验和理论研究. 文章根据半导体物理的发展历史, 分体半导体输运、调制掺杂杂质结输运、超晶格微带输运、弹道输运以及介观系统输运等几个方面来讨论这一问题.

关键词 半导体, 输运, 超晶格, 介观系统

Abstract The transport properties of semiconductors decide directly the performance of semiconductor devices, for instance, their response time, cut-off frequency, etc. Hence, in the history of device development, transport properties have been studied widely both experimentally and theoretically with regard to the historical development of semiconductor physics, this paper will discuss transport in bulk semiconductors and modulated doped heterojunctions, miniband transport in superlattices, ballistic transport, and transport in mesoscopic systems.

Key words semiconductor, transport, superlattice, mesoscopic system

* 国家自然科学基金资助项目.

1995年5月30日收到初稿, 1995年10月10日收到修改稿.

1 体半导体输运

固体中的电子运动规律和在真空中的电子是不同的。固体是由许多原子或分子组成,在绝对零度下,且固体是一个完整无缺的晶体时,电子将以 Bloch 波的形式存在于固体中,也就是它是一个扩展态,几率分布于整个固体中。在准经典近似下,用 Bloch 波组成波包,它的空间分布 Δr 和动量分布 Δk 满足测不准关系。我们把波包看作一个准粒子,则波包中心 r_0 为该粒子的位置。中心动量 k_0 为该粒子的动量。可以证明,准粒子(以下简称电子)的速度 $v = \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial E(k)}{\partial k}$, 其中 $E(k)$ 是固体的能带。在外场 F 下,电子的动量变化满足 $\frac{\hbar dk}{dt} = F$ 。以上两个方程是固体中电子准经典运动的基本方程。这两个方程虽然在形式上与电子在真空中的运动方程有些相似,但实际意义有本质的不同。首先固体中电子的准动量 k 局限于布里渊区范围(与晶格常数成反比)。设在恒定电场下,电子由布里渊区中心($k = 0$)开始运动,当运动至布里渊区边缘 k_0 时,它又回复到 $-k_0$ ($-k_0$ 与 k_0 是等价的),再继续运动。其次,它的速度 v 与能带的具体形状 $E(k)$ 有关。在半导体的导带底附近(k 很小时),能带可以用一个抛物形状的带表示 $E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, 其中 m^* 代表能带的曲率大小,称为有效质量。一般在 k 较大时,特别是在布里渊区边缘处,能带将偏离抛物带,这时有效质量 m^* 将随 k 而变化,甚至会由正而变为负。由于这两个特点,在一恒定电场下,电子在布里渊区中循环运动,经历了有效质量 m^* 由正至负、由负至正的区域,它的速度也周期性地由正变为负、由负变为正,电子在实空间中来回振荡。这种振荡在理论上早就预言了,称为 Bloch 振荡。实际上电子在固体中运动将受到各种散射作用,因为在有限温度下,固体中

的原子由于热运动,产生晶格振动,用量子化的语言,就是声子,包括声学声子(类似于声波)和光学声子(相邻原子相对的高频振动)。此外,固体中还存在着杂质和缺陷,这些都将对电子的运动产生散射作用。通常用一个弛豫时间 τ 来描写这种散射作用,也就是电子的运动在时间 τ 内将被破坏掉。用散射作用就能解释为什么在固体中没有观察到 Bloch 振荡。要产生布洛赫振荡,至少要让电子在弛豫时间 τ 内,在布里渊区中走一个来回,也就是 $eF\tau \geq \frac{\hbar}{a}$, 其中 a 是晶格常数,约为 $5 \times 10^{-8} \text{cm}$, τ 约为 10^{-13}s , 可以估计出要求电场 F 大于 10^5V/cm , 在这样强的电场下,固体早已击穿了。

固体中电子有一定浓度 n 。对半导体来说,这些自由电子是由杂质带来的,一般浓度为 $10^{17} - 10^{18} / \text{cm}^3$, 而固体中的原子密度为 $10^{23} / \text{cm}^3$ 。因此自由电子对于组成固体的原子来说,只占很小的比例,它们主要分布在导带的底部,在一定的温度下近似满足玻耳兹曼分布。它们的运动能够用一个常数有效质量 m^* 描写。在没有电场时,电子分布相对于布里渊区原点对称的,统计平均的结果,电流为零。在外加电场下,由于散射的作用,电子分布相对于平衡分布有一个小的偏移,不再对称。统计平均的结果,产生电流。理论上要计算电子分布在电场下的变化,就要用到玻耳兹曼方程。如果偏移不是很大,可以用线性化近似,求得偏移量。最后计算得到电导率 $\sigma = ne\mu$, 其中 $\mu = \frac{e\tau}{m^*}$ 称为迁移率,它表征一种材料的导电性能,迁移率越大,电导率越高,性能越好。迁移率与弛豫时间 τ 成正比,与有效质量 m^* 成反比。在理论上可以计算晶格(声子)散射和杂质、缺陷散射的弛豫时间 τ , 由得到的公式,可找到提高材料迁移率的途径。目前硅材料的最高迁移率(4K)达到 $40000 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 而 GaAs 材料的最高迁移率(77K)约为 $200000 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。GaAs 的电子有效质量比 Si 的要小,因此 GaAs 的迁移率比 Si 的要大。根据理论,散射率($1/\tau$)与温度

T 的关系是:对于晶格散射,与 $T^{3/2}$ 成正比;而对于电离杂质散射,与 $T^{3/2}$ 成反比.因此在低温下,主要是电离杂质散射限制了迁移率.

2 调制掺杂异质结输运

1978年 Dingle 等人用分子束外延技术制成了调制掺杂异质结,如图 1 所示.在半绝缘 GaAs 衬底上,先外延一 GaAs 缓冲层,再外延一不掺杂的 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 薄层,接着外延掺 Si 杂质的 $n\text{-Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 层,这样就构成了调制掺杂异质结.由于杂质的空间电荷作用,使得在 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 与 GaAs 层的界面处形成一三角势阱,杂质上的电子最终落在这阱里,形成一薄层的电子气,如图 1 中的阴影所示,称为二维电子气.在这种异质结上面做上源、栅、漏金属电极,同样可以做成场效应管,但是这种调制掺杂场效应管(MODFET)比通常的金属-氧化物-半导体场效应管(MOSFET)有高得多的迁移率.原因就在于散射弛豫时间大大提高了.通常体材料中的自由电子与提供自由电子的杂质是混在一起的,它受到电离杂质的散射.而在调制掺杂异质结中,自由电子与电离杂质是空间分离的,中间隔了一层不掺杂的 $(\text{Al}, \text{Ga})\text{As}$ 层(见图 1),因此它受到电离杂质的散射作用大大减弱.还有一个原因就是二维电子气很薄,电子只能在平面内自由运动,也就是二维运动.弹性散射只限在平面上的一个等能圆上,不像在体材料中,散射发生在一个等能球上,因此又才能使散射几率减小.由于以上原因,在低温下起主要作用电离杂质散射在调制掺杂异质结中减小到最小程度,使迁移率大大增加.目前最高的迁移率已经达到(4K): $2 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,比体材料的大一个数量级,晶体管的截止频率已达到 270GHz.

最近贝耳实验室的谢亚宏等人在 $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ 调制掺杂异质结上也得到了高迁移率.利用 Ge 成分 x 渐变的分子束外延技术,他们将 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 作为缓冲层,上面外延了应变的 Si 层,再外延一薄层不掺杂的 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$,接着外

延掺 Sb 的 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 层.与图 1 类比, Si 层相当于 GaAs 层(势阱), $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 层相当于 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ 层(势垒).电子聚集在 Si 与 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 界面处的势阱中,用这种结构,他们得到了迄今为止 Si 材料的最高低温迁移率(4K): $177000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.除了上述原因外, Si 材料还有一个特点:它的导带底不在布里渊区中心,而在 x, y, z 轴上,一共 6 个.导带附近的能带不是各向同性的,在不同方向上有效质量是不同的.在 z 方向的导带底,沿 z 方向的有效质量($0.92m_0$)远大于沿其他两个方向的有效质量($0.19m_0$).假设生长方向是 z 方向,则在应变 Si 层中,沿 x, y 方向的晶格常数伸长(等于 $\text{Ge}_{0.3}\text{Si}_{0.7}$ 的晶格常数),而在 z 方向的晶格常数缩短.由于应变的结果,使得沿 z 方向的两个导带底低于其他四个沿 x, y 方向的导带底,电子主要集中在这两个导带底上,而电子是在 x, y 平面内运动,因此具有小的有效质量 $0.19m_0$,使迁移率又能增加.在体材料或者是没有应变的 Si 层中,6 个导带底的电子都参加输运,有效质量是三方向有效质量的平均,比 $0.19m_0$ 大得多.

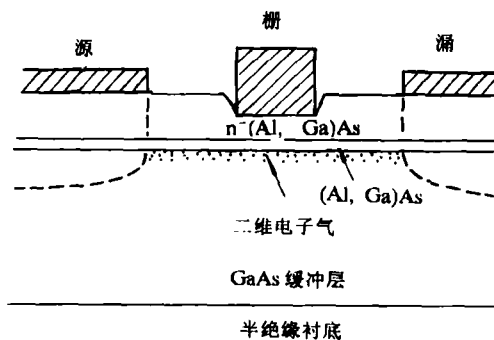


图 1 调制掺杂异质结以及制成的调制掺杂场效应管

3 超晶格微带输运

1969年江崎和朱兆祥在提出超晶格概念的同时,提出了超晶格微带输运的概念.在沿超晶格生长的方向上,由于量子约束效应和量子阱之间的耦合,电子能级形成具有一定宽度的微带.微带宽度一般只有几十 meV.比通常固

体中的能带宽度(1—10eV)小得多. 电子沿生长方向通过微带的运输就称为微带运输, 见图 2.

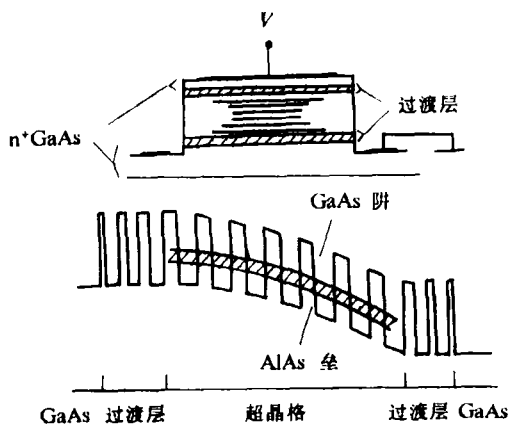


图 2 研究微带运输样品的典型结构和能带示意图

图中阴影部分代表微带, 在电场作用下发生倾斜. 电子在微带中的运动规律也满足第一节中所说的两条定律, 但是超晶格微带运输有它的特殊性. 超晶格在生长方向上的周期 d 远大于晶格常数 a , 因此在该方向的布里渊区 ($\sim \frac{1}{d}$) 就远小于晶体的布里渊区 ($\sim \frac{1}{a}$). 在弛豫时间 τ 内, 电子有可能从布里渊区中心运动到布里渊区边缘, 满足 Bloch 振荡的条件 $eF\tau \geq \frac{\hbar}{d}$. 江崎等预言在超晶格中可能观察到 Bloch 振荡. 由于在布里渊区边缘电子的有效质量与在中心的有效质量不同, 因此在考虑微带运输时, 不能用一个常数有效质量来描写电子的运动, 玻耳兹曼方程也要作相应的修正, 也就是说要考虑能带的效应. 这时计算在电场下电子分布的偏移就变得比较复杂, 为此发展了各种理论方法. 江崎等用一个简单的模型得到微带运输的迁移率不是常数, 而与外加电场 F 有关, 因而是非线性的. 当电场小于一个临界场 F_c 时, 迁移率变化不大, 当电场大于 F_c 时, 迁移率急剧下降. 临界场 $F_c = \frac{\hbar}{ed\tau}$, 对应于布洛赫振荡的条件. 图 3 就是实验上观察到的微带运输的电流—电压特性, 由图 3 可明显地看

到电导的非线性, 以及大于临界场时出现的负电导. 利用这种特性, 可制造负阻或振荡器件. 出现负电导的物理原因也是清楚的, 当电场较小时, 电子分布偏移还局限在微带底附近, 因此电导是线性的. 当电场接近或大于临界场时, 大部分电子运动到布里渊区边缘, 那里电子的有效质量是负的, 在电场下减速, 因此出现负电导.

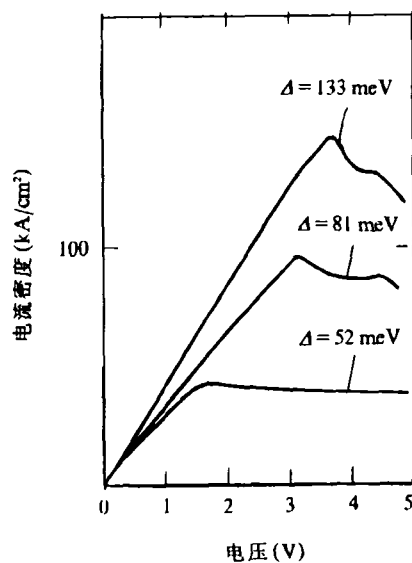


图 3 微带运输的电流—电压特性 (Δ 是微带宽度)

4 弹道运输

随着半导体微细加工技术, 特别是高分辨率的电子和 X 射线刻蚀技术的发展, 半导体器件的尺寸越来越小. 单个器件的尺寸已经能做到 $0.1\mu\text{m}$ (亚微米) 的量级. 这种小尺寸的器件可以工作在非常高的频率下或具有非常短的开关时间. 在这种器件内, 运输往往是一种“非稳态运输”. 在前面所讨论的几种运输过程中, 在外加电场下, 电子分布偏离了原来的平衡分布, 但是最终达到了一个稳态分布, 它与时间无关, 在空间(相对)是均匀的, 这样的运输过程称为稳态运输, 但在非稳态运输中, 由于器件的尺寸太小, 或者时间过程太短, 电子的分布来不及达

到稳态,或者在空间是不均匀的. 这时虽然仍然能用玻耳兹曼方程描述输运过程,但是求解非稳态分布函数要比求稳态的复杂得多. 通常采用蒙特卡罗模拟方法研究这种输运过程. 图4是在 $t = 0$ 时突然加一个 40kV/cm 电场后,各种半导体在一个 $\text{ps}(10^{-12}\text{s})$ 时间尺度内漂移速度的变化. 由图可见,在加上电场以后的十分之几 ps 时间内,漂移速度急剧上升. 这是由于一方面电子受到电场的加速,另一方面它还来不及受到碰撞,因此能达到很高的漂移速度. 通常称这一阶段的输运为弹道输运. 随着时间的延长,散射作用逐渐加强,使漂移速度减小,趋于稳态值.

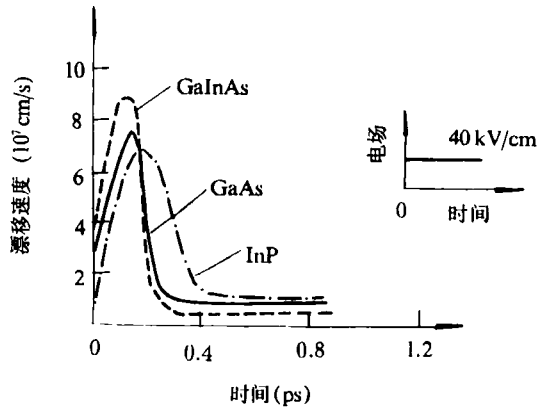


图4 在一时间阶梯电场下,半导体中瞬态漂移速度随时间的变化

弹道输运在器件应用上有很重要的意义,可以设计这样的器件,使得它的电子越渡区域特别短,电子在其中的运动保持为弹道输运,这样器件就可以达到非常高的工作频率. 根据这种思想,已经提出了隧道热电子输运放大器 (THETA),如图5所示. 其中 GaAs 层做得特别薄,电子从 AlGaAs 势垒层隧穿出来,几乎无碰撞地到达收集极.

在图1所示的调制掺杂场效应管[又称高电子迁移率晶体管 (HEMT)]中,如果源极与漏极之间的距离做得非常短(例如 $1\mu\text{m}$),这时其中电子的分布函数就不再是空间均匀的. 图6就是用蒙特卡罗方法计算的电子平均速度在源-漏极距离上的变化, L_G 是栅极长度. 由图可见,在靠近漏极的右端,电子有明显的加速现象.

这些特性决定了器件的高频特性.

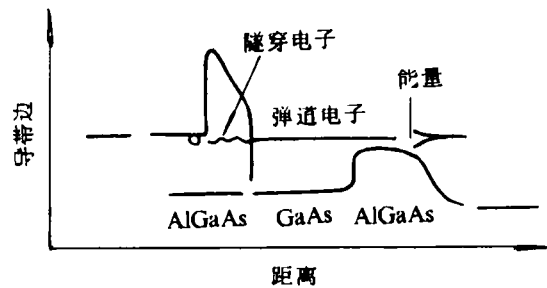


图5 隧道热电子输运放大器能带示意图

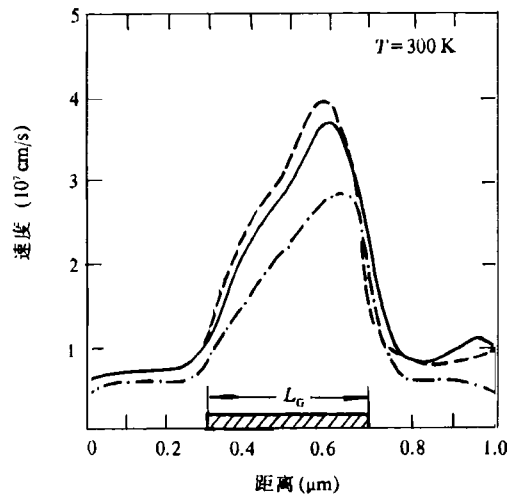


图6 HEMT 器件中不同漏极电压 V_d 下,电子速度与距离的关系(栅压 $= 0.4\text{V}$)
(--- $V_d = 0.3\text{V}$; — $V_d = 1.0\text{V}$;
- - - $V_d = 2.5\text{V}$)

5 介观系统的输运

电子器件的尺寸如果进一步减小到小于由各种散射所限制的电子平均自由程时,电子在器件中运动时波的相干性不被破坏. 在这种情况下,器件中电子的运动规律大大偏离基于经典运动的玻耳兹曼方程,而类似于在波导中运动的电磁波,通常称这种系统为介观系统. 关于介观系统的介绍已经很多,如金属的 Aharonov-Bohm 环等,这里只举一个半导体的例子——劈裂栅结构的电导. 在调制掺杂异质结

上做一个如图 7 所示的金属电极, 电极之间有一个宽 250nm 的空隙, 通过加到金属电极上的负偏压, 可以使电极下面的电子耗尽, 形成一个在 x 方向上的窄一维电子通道. 实验发现, 沿 x 方向的电阻率除了随负栅压减小(通道变宽)而减小外, 还出现一系列平台. 经计算, 发现电导率是 $2e^2/h$ 的整数倍. 这就是由电子运动量子波动性质决定的, 可以从理论上严格证明.

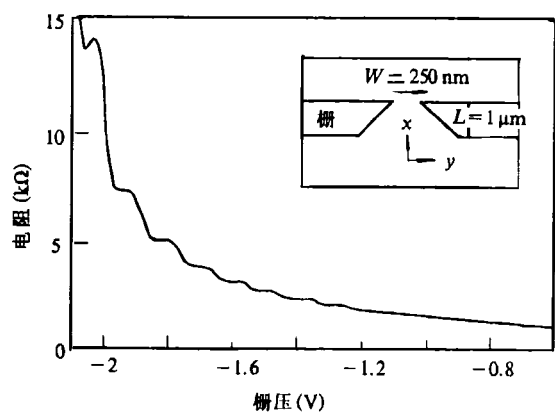


图 7 劈裂栅结构和电阻率随栅压的变化

利用在介观系统中电子运动的波动性质, 已经设想了许多新型量子干涉器件, 其中之一如图 8 所示. 它与普通的 MOS 器件根本的区别在于栅极不是在源和漏之间, 而是在旁路上. 按照经典理论, 栅极与交叉点之间的距离 L (通过加栅压控制) 将不影响电流从源极流向漏极. 而理论计算得出, 单模的电导率随 L 作周期性变化, 如图 8(b) 所示. 这是由于在这种器件中, 电子以波的形式运动, 波由源极运动至交叉点, 一路转向栅极, 反射后返回至交叉点, 与原来的波叠加. 如果反射波相位与原来波的相位相同, 则增强, 反之则减小. 相位则决定于 L 的大小. 因此电导率振荡是波的干涉效应所造成

的, 称为量子干涉效应. 目前由于制备工艺条件的限制, 系统的横向尺度不可能做得很小, 因此电子运动不是单模的, 而是多个模式同时存在. 多个模式波互相干涉的结果, 将图 8(b) 中的振荡行为模糊掉了, 因此在实验上还没有实现这种器件.

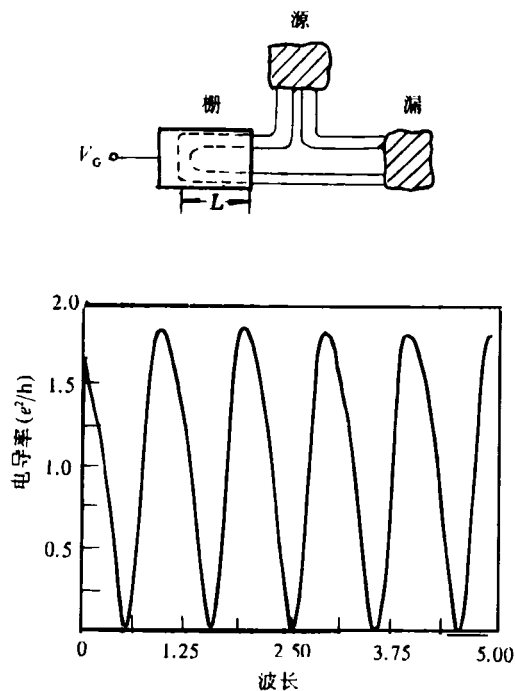


图 8 量子干涉器件及其电导率与长度的关系

- (a) 一种量子干涉器件;
- (b) 单模传播的电导率与长度 L 的关系

随着工艺条件的改进, 这种建立在量子力学基础上的新型器件将会出现. 到那时候, 正如贝耳实验室的 Capasso 所说: “看来我们只要查查微波或光学的教科书, 就能找到一些新量子器件的概念.”