



国家出版基金项目  
“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

# 第三代半导体材料

中国材料研究学会组织编写

丛书主编◎黄伯云

编 著◎郑有焘 吴 玲 沈 波 等

中国铁道出版社  
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE



国家出版基金项目

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

# 第三代半导体材料

中国材料研究学会组织编写

丛书主编 黄伯云

丛书副主编 韩雅芳

编 著 郑有料 吴玲 沈波 等

**中国铁道出版社**  
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

## 内 容 简 介

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究学会组织编写的，被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目，并获2016年度国家出版基金资助。丛书共16分册，涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等16种重点发展材料。本分册为《第三代半导体材料》。

本书主要论述了Ⅲ族氮化物半导体材料、SiC半导体材料、宽禁带氧化物半导体材料、金刚石材料的基本理论、制备技术、相关电子器件及其发展现状和趋势，半导体照明的现状、发展趋势、竞争格局，并论述了我国第三代半导体材料产业的战略意义及发展战略。

本书可供新材料科研院所、高等院校、新材料产业界、政府相关部门、新材料中介咨询机构等领域的人员参考，也可作为高等院校相关专业的大学生、研究生的教材或参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

中国战略性新兴产业. 新材料. 第三代半导体材料/郑有焯等  
编著. —北京: 中国铁道出版社, 2017. 12

ISBN 978-7-113-23973-2

I. ①中… II. ①郑… III. ①新兴产业-产业发展-研究-中国  
②半导体材料-产业发展-研究-中国 IV. ①F121.3②TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 269723 号

书 名: 中国战略性新兴产业——新材料  
          第三代半导体材料  
作 者: 郑有焯 吴 玲 沈 波 等 编著

策 划: 李小军  
责任编辑: 李小军 许 璐 绳 超  
封面设计: **MX** DESIGN STUDIO  
封面制作: 刘 颖  
责任校对: 张玉华  
责任印制: 郭向伟

读者热线: (010) 63550836

出版发行: 中国铁道出版社 (100054, 北京市西城区右安门西街8号)  
网 址: <http://www.tdpress.com/51eds/>  
印 刷: 中煤(北京)印务有限公司  
版 次: 2017年12月第1版 2017年12月第1次印刷  
开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16 印张: 21.75 字数: 472 千  
书 号: ISBN 978-7-113-23973-2  
定 价: 98.00 元

版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书, 如有印制质量问题, 请与本社教材图书营销部联系调换。电话: (010) 63550836

打击盗版举报电话: (010) 51873659

## “中国战略性新兴产业——新材料”丛书

### 编委会

- 主任：黄伯云（中国工程院院士、中国材料研究学会名誉理事长）
- 副主任：韩雅芳（教授、中国材料研究学会副理事长兼秘书长）  
田京芬（中国铁道出版社社长、全国新闻出版行业领军人才）
- 编委：李元元（中国工程院院士、中国材料研究学会理事长）  
魏炳波（中国科学院院士、中国材料研究学会副理事长）  
周玉（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）  
谢建新（中国工程院院士、中国材料研究学会常务副理事长）  
郑有焯（中国科学院院士、南京大学教授）  
李卫（中国工程院院士、北京钢铁研究总院教授级高级工程师）  
潘复生（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）  
姚燕（教授、中国材料研究学会副理事长）  
罗宏杰（教授、中国材料研究学会副理事长）  
韩高荣（教授、中国材料研究学会副理事长）  
唐见茂（教授、中国材料研究学会常务理事、咨询专家）  
张新明（教授、俄罗斯工程院院士、俄罗斯宇航科学院院士）  
朱美芳（教授、中国材料研究学会常务理事）  
张增志（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）  
武英（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）  
赵永庆（教授、中国材料研究学会理事）  
李贺军（教授、中国材料研究学会理事）  
杨桂生（教授、中国材料研究学会理事）  
吴晓东（清华大学材料学院副研究员）

吴 玲(教授、国家新材料行业生产力中心主任)

尚成嘉(北京科技大学教授、中国材料研究学会理事)

徐志康(浙江大学教授)

杨 辉(浙江大学教授)

姜希猛(深圳清华大学研究院研究员)

赵 静(中国铁道出版社总编办主任)

责任编辑:唐见茂

丛书主编:黄伯云

丛书副主编:韩雅芳

## 序

新材料是高技术和现代产业的基础和先导，对培育和发展战略性新兴产业、国家重大工程项目的建设以及可持续发展都具有重要的支撑和保证作用。在我国政府大力支持下，我国新材料在产业规模、技术进步、创新能力、应用水平等方面均取得了重大进展，自主的产业体系初步形成，具备了良好的发展基础。同时，从全球高新技术和新兴产业的发展前景看，新材料的基础地位和先导作用也越来越重要。

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是为贯彻落实国务院2010年颁布的《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》（国发〔2010〕32号）而组织编著出版的。在国发〔2010〕32号文中，新材料被列为我国七种重点发展的产业之一，其总体目标定位是：“大力发展稀土功能材料、高性能膜材料、特种玻璃、功能陶瓷、半导体照明材料等新型功能材料。积极发展高品质特殊钢、新型合金材料、工程塑料等先进结构材料。提升碳纤维、芳纶、超高分子量聚乙烯纤维等高性能纤维及其复合材料发展水平。开展纳米、超导、智能等共性基础材料研究。”本丛书由中国材料研究学会负责组织编著、中国铁道出版社出版，并成功入选“‘十二五’国家重点出版物出版规划项目”，获得2016年度国家出版基金资助。这是论述我国新材料发展战略的第一部系统性科技系列著作，代表了当代新材料发展的主流，对推动我国战略性新兴产业和可持续发展都具有重要的现实意义和深远的指导意义。

本丛书从发展国家战略性新兴产业的高度出发，重点选择了国发〔2013〕32号文件鼓励的高性能结构材料、特种功能材料和高性能纤维及其复合材料，全面系统阐述了发展这些重点新材料的产业背景及战略意义，系统地论述了这些新材料的理论基础和应用技术、我国取得的最新研究成果、应用方向及发展前景，针对性地提出了我国发展这些新材料的主要方向和任务，分析了存在的主要问题，提出了相应的对策和建议，是我国近年来在新材料领域内具有领先

水平的科技著作丛书。丛书最大的特点是体现了一个“新”字：介绍和论述了我国材料领域取得的最新研究成果、开发的最先进材料品种和最新制造技术，所著内容代表当代全球新材料发展方向和主流。丛书既具有较高的学术性和技术先进性，同时对我国新材料产业发展也具有重要的参考价值。

中国材料研究学会是全国一级学术团体，具有资源、信息和人才的综合优势，多年来在促进材料科学进步、开展国内外学术交流、承接政府职能转移、提供新材料产业发展决策咨询、开展社会化服务等方面做了大量的、卓有成效的工作，为推动我国新材料发展发挥了重要作用。参加本丛书编著的作者都是我国从事相关材料研究和开发的一流的科研单位和院校、一流的专家学者，拥有数十年的科研、教学和产业开发经验，并取得了国内领先的科研成果，创作态度严谨，从而保障了本套丛书的内容质量。

本丛书的编著和出版是近年来我国材料研究领域具有足够影响的一件大事。我们希望，本丛书的出版能对我国新材料技术和产业发展产生较大的助推作用，也热切希望广大材料科技人员、产业精英、决策机构积极投身到发展我国新材料研发的行列中来，为推动我国新材料产业又好又快的发展做出更大贡献！

中国材料研究学会名誉理事长  
中国工程院院士



2016年6月

## 前 言

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究学会组织编写的,被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目。

根据国务院《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》,新材料被列为我国战略性新兴产业之一。本丛书定位为:从战略性新兴产业的高度,着重论述该类新材料在国民经济和国防建设重大工程 and 项目中的地位和作用、技术基础、最新研究成果、应用领域及发展前景。其特点在于体现一个“新”字,即在遵守国家有关保密规定的前提下论述当代新材料的最先进的工艺和最重要的性能。它代表当代全球新材料发展主流,对实现可持续发展具有重要的现实意义和深远的指导意义。丛书共 16 分册,涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等 16 种重点发展材料。本分册为《第三代半导体材料》。

本书主要论述了Ⅲ族氮化物半导体材料、SiC 半导体材料、宽禁带氧化物半导体材料、半导体金刚石材料的基本理论、制备技术、相关电子器件及其发展现状和趋势,半导体照明的现状、发展趋势、竞争格局,并论述了我国第三代半导体材料产业的战略意义和发展战略。

本书由中国科学院院士、南京大学教授郑有料,国家半导体照明工程研发及产业联盟秘书长、科技部“第三代半导体材料”项目管理办公室主任、研究员吴玲,国家半导体照明工程研发及产业联盟研究员沈波等人编著。

限于时间和资料收集等原因,疏漏之处在所难免,欢迎广大读者批评指正。

编著者  
2017年10月



# 目 录

第 1 章 概论 .....	1
1.1 第三代半导体材料的概念和发展历程 .....	1
1.1.1 第三代半导体材料的概念 .....	1
1.1.2 第三代半导体材料的发展历程 .....	2
1.2 第三代半导体材料的结构性质及应用 .....	5
1.2.1 III 族氮化物半导体材料的结构性质及应用 .....	5
1.2.2 SiC 半导体材料的结构性质及应用 .....	6
1.2.3 宽禁带氧化物半导体材料的结构性质及应用 .....	6
1.2.4 半导体金刚石材料的结构性质及应用 .....	7
1.3 第三代半导体材料的应用前景展望 .....	8
1.3.1 III 族氮化物半导体材料的应用前景 .....	8
1.3.2 SiC 半导体材料的应用前景 .....	9
1.3.3 宽禁带氧化物半导体材料的应用前景 .....	9
1.3.4 半导体金刚石材料的应用前景 .....	10
参考文献 .....	11
第 2 章 III 族氮化物半导体材料 .....	12
2.1 III 族氮化物半导体材料的基本性质 .....	13
2.1.1 III 族氮化物半导体材料的晶体结构 .....	13
2.1.2 III 族氮化物半导体材料的能带结构 .....	14
2.1.3 III 族氮化物半导体材料的基本物理性质 .....	14
2.1.4 III 族氮化物半导体材料的极化特性 .....	16
2.2 III 族氮化物半导体材料的制备技术 .....	18
2.2.1 蓝宝石异质衬底技术 .....	18
2.2.2 III 族氮化物同质衬底制备技术 .....	21
2.2.3 氮化镓(GaN)和氮化铝(AlN)衬底材料 .....	32
2.2.4 金属有机化学气相沉积(MOCVD)外延生长方法 .....	46
2.2.5 分子束外延(MBE)生长方法 .....	51
2.2.6 氮化铟(InN)和铟镓氮(InGaN)外延生长 .....	54

2.2.7	氮化铝(AlN)和铝镓氮(AlGaN)外延生长	62
2.2.8	硅(Si)衬底上 GaN 的外延生长	65
2.3	Ⅲ族氮化物光电子器件及应用	70
2.3.1	蓝光、白光发光二极管(LED)及其半导体照明应用	70
2.3.2	蓝绿光激光器(LD)及其应用	76
2.3.3	紫外光 LED 及其应用	83
2.3.4	紫外光激光器及其应用	87
2.3.5	紫外光电探测器及其应用	92
2.4	Ⅲ族氮化物电子器件及应用	96
2.4.1	GaN 基异质结构中二维电子气的电学性质	96
2.4.2	微波功率电子器件及其应用	98
2.4.3	电力电子器件及其应用	101
2.5	国内外Ⅲ族氮化物材料产业发展现状及趋势	104
2.5.1	GaN 基 LED 照明材料产业	104
2.5.2	GaN 基微波半导体材料与器件产业	107
2.5.3	GaN 基电力电子器件及材料产业	109
	参考文献	111
<b>第 3 章</b>	<b>SiC 半导体材料</b>	<b>118</b>
3.1	SiC 半导体材料的基本性质	118
3.1.1	SiC 的晶体结构	118
3.1.2	SiC 半导体材料的基本性质	120
3.1.3	SiC 单晶材料的研究进展	121
3.2	SiC 半导体材料的制备技术	125
3.2.1	SiC 单晶生长技术	125
3.2.2	SiC 单晶衬底加工技术	137
3.2.3	SiC 化学气相沉积法(CVD)外延生长技术	140
3.3	SiC 半导体器件及相关应用	154
3.3.1	功率半导体器件及其应用	154
3.3.2	SiC 紫外光电探测器及其应用	159
3.3.3	SiC 高温传感器及其应用	162
3.4	国内外 SiC 半导体材料产业发展现状及趋势	165
3.4.1	SiC 半导体材料产业的市场	165
3.4.2	SiC 衬底的产业现状和发展趋势	167
3.4.3	SiC 分立器件的产业现状和发展趋势	169
3.4.4	SiC 功率模块的产业现状和发展趋势	170

参考文献 .....	171
<b>第 4 章 宽禁带氧化物半导体材料 .....</b>	<b>176</b>
4.1 引言 .....	176
4.1.1 氧化物半导体材料的基本概况 .....	176
4.1.2 氧化物半导体材料的基本问题 .....	176
4.1.3 氧化物半导体材料的整体发展状况 .....	177
4.2 氧化锌(ZnO)半导体材料及器件 .....	181
4.2.1 ZnO 的晶体结构与基本性质 .....	181
4.2.2 ZnO 材料制备 .....	194
4.2.3 ZnO 半导体器件应用及研究进展 .....	200
4.3 铟镓锌氧(IGZO)透明氧化物材料及器件 .....	205
4.3.1 IGZO 薄膜材料的结构与性质 .....	205
4.3.2 IGZO 薄膜的制备技术 .....	206
4.3.3 IGZO 薄膜晶体管(TFT)器件制备及其性质 .....	208
4.3.4 IGZO TFT 器件的电学稳定性 .....	209
4.3.5 IGZO TFT 器件的显示技术应用 .....	211
4.4 氧化镓( $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )材料及器件 .....	212
4.4.1 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶体的结构和基本性质 .....	212
4.4.2 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶体的主要生长方法 .....	213
4.4.3 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶体在透明导电氧化物薄膜方面的应用 .....	214
4.4.4 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶体在日盲紫外探测器及气体传感器方面的应用 .....	215
4.4.5 $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 晶体在功率电子器件方面的应用 .....	216
4.5 钙钛矿材料及器件 .....	217
4.5.1 钙钛矿材料晶体结构 .....	217
4.5.2 钙钛矿材料及其发光特性 .....	219
4.5.3 钙钛矿型太阳能电池及其发展动态 .....	224
4.5.4 钙钛矿材料电学特性和器件应用 .....	231
4.6 宽禁带氧化物半导体材料的应用展望 .....	232
4.6.1 宽禁带氧化物半导体的近期应用 .....	233
4.6.2 宽禁带氧化物半导体的预期应用 .....	234
4.6.3 宽禁带氧化物半导体的潜在应用 .....	236
参考文献 .....	237
<b>第 5 章 半导体金刚石材料 .....</b>	<b>247</b>
5.1 半导体金刚石材料的基本性质 .....	247

5.1.1	金刚石晶体概述 .....	248
5.1.2	金刚石的基本性质 .....	253
5.2	半导体金刚石材料的制备技术 .....	259
5.2.1	高压高温法(HPHT) .....	259
5.2.2	CVD法 .....	260
5.2.3	微波等离子体法 .....	261
5.2.4	单晶金刚石衬底的制备 .....	264
5.2.5	单晶金刚石薄膜同质外延 .....	267
5.2.6	单晶金刚石薄膜异质外延 .....	267
5.2.7	多晶金刚石薄膜的生长 .....	271
5.2.8	金刚石的掺杂与接触 .....	273
5.3	半导体金刚石器件及相关应用 .....	277
5.3.1	金刚石基电子器件 .....	277
5.3.2	金刚石基发光器件 .....	282
5.3.3	金刚石基探测器和传感器 .....	285
5.4	半导体金刚石材料的产业现状与发展趋势 .....	290
5.4.1	半导体金刚石材料的产业现状 .....	290
5.4.2	半导体金刚石材料的产业发展趋势 .....	290
	参考文献 .....	292
<b>第6章</b>	<b>第三代半导体材料光电应用——半导体照明</b> .....	<b>298</b>
6.1	半导体照明概述 .....	298
6.1.1	产业链环节及产品 .....	299
6.1.2	产业链关键技术 .....	300
6.2	半导体照明产业发展现状与趋势 .....	301
6.2.1	国际发展态势 .....	301
6.2.2	中国发展态势 .....	305
6.2.3	半导体照明未来发展趋势 .....	311
6.2.4	新型行业组织发展模式探索 .....	312
6.3	中国半导体照明产业竞争格局及面临形势 .....	317
6.3.1	半导体照明产业发展竞争格局重塑 .....	317
6.3.2	中国半导体照明产业发展面临的形势 .....	319
6.4	中国半导体照明产业发展对策建议 .....	319
6.4.1	围绕应用需求进行系统布局,加大对技术创新的研发投入 .....	319
6.4.2	探索协同、开放的体制机制,构建以企业为主体的创新体系 .....	320
6.4.3	支持发展“众创空间”,为创业创新搭建新平台 .....	320

6.4.4	积极参与“一带一路”,加强国际产业合作 .....	320
6.4.5	加强市场监管,优化产业生态环境 .....	320
参考文献 .....		321
<b>第7章 我国第三代半导体材料产业的战略意义及发展战略 .....</b>		<b>322</b>
7.1	我国第三代半导体材料产业的战略意义 .....	322
7.1.1	抢占技术制高点,掌握国际竞争主导权 .....	322
7.1.2	支撑节能减排,转变经济发展方式 .....	323
7.1.3	引领信息器件产业变革,构建高性能信息网络 .....	325
7.1.4	保卫国家信息安全,提升国防建设水平 .....	326
7.2	我国第三代半导体材料产业的发展战略 .....	327
7.2.1	组织关键技术的攻关 .....	327
7.2.2	推动需求导向的创新应用 .....	329
7.2.3	促进公共研发及服务平台建设 .....	330
7.2.4	产业生态环境与可持续发展能力建设 .....	331

# 第 1 章 概 论

第三代半导体材料在大功率、高温、高频、抗辐射的微电子领域,以及短波长光电子领域,有明显优于硅(Si)、锗(Ge)、砷化镓(GaAs)等第一代和第二代半导体材料的性能。第三代半导体材料正在抢占下一代信息技术、节能减排技术及国防安全技术的战略制高点,是战略性新兴产业的重要组成部分。第三代半导体包含了几个不同的半导体材料体系,本书分别从Ⅲ族氮化物半导体材料、碳化硅(SiC)半导体材料、宽禁带氧化物半导体材料及半导体金刚石薄膜材料等材料体系入手,着重论述这些代表性材料体系的背景及战略意义,以及在国民经济和国防建设重大工程和项目中的地位和作用、技术基础、产业现状、最新研究成果、发展前景及主要的技术挑战和应对策略。

## 1.1 第三代半导体材料的概念和发展历程

### 1.1.1 第三代半导体材料的概念

物质的存在形式是多样的,人们通常把导电性差的材料,如木材、琥珀、玻璃等,称为绝缘体;把导电性好的材料,如金、银、铜、铁、铝等金属,称为导体。而导电性介于绝缘体和导体之间的材料,则称为半导体。但从材料科学的角度看,半导体与绝缘体、导体的本质区别并不是电阻率,半导体与金属导体的区别在于金属原子中价电子占据的能带是部分占满的,使得金属是良好的导体;而半导体与绝缘体的区别在于禁带宽度的不同,绝缘体的禁带宽度非常大,使得电子无法通过自身的热能量跃迁至导带参与导电。

与绝缘体和导体几千年的发展历史相比,半导体从被发现至今只有不到 200 年的历史。半导体的发现最早可以追溯到 1833 年,英国的法拉第(Michael Faraday)最早发现硫化银的电阻随着温度上升而降低,与金属的电阻随温度上升而增加的现象相反,从而发现了半导体特有的导电现象;1839 年,法国的贝克莱尔(Alexandre Edmond Becquerel)发现光生伏特效应;1873 年,英国的史密斯(Willoughby Smith)发现了硒晶体的光电导现象;1874 年,德国的布劳恩(Ferdinand Braun)观察到半导体的整流效应。上述半导体的四个效应虽然在 19 世纪就先后被发现了,但是半导体这个名词大约到 20 世纪初才被考尼白格(J. Königsberger)和维斯(I. Weiss)首次使用。

半导体材料的发展与它的应用是密不可分的。半导体材料的发展可以划分为三个时代。20 世纪 40 年代,第一只晶体管的发明,开创了微电子产业快速发展的时代;20 世纪 60 年代初期,第一只发光二极管(light emitting diode, LED)和第一只半导体激光二极管(laser diode, LD)的发明开创了信息产业时代;20 世纪 90 年代之后,第一只蓝光 LED 和宽禁带高温

微电子器件的研制成功,开辟了高效电子及光电子产业的时代。

而从能带角度看,同样可以划分为三个半导体材料时代。

第一代半导体材料以硅和锗等元素半导体材料为代表。其典型应用是集成电路,主要应用于低压、低频、低功率晶体管和探测器中,在未来一段时间,硅半导体材料的主导地位仍将存在。但是,硅材料的物理性质限制了其在光电子和高频电子器件上的应用,如其间接带隙的特点决定了它不能获得高的电光转换效率;且其带隙宽度较窄(1.12 eV),饱和电子迁移率较低[ $1450\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ],不利于研制高频和高功率电子器件。

第二代半导体材料以砷化镓和磷化铟(InP)为代表。砷化镓材料的电子迁移率是硅的6倍,具有直接带隙,故其器件相对Si器件具有高频、高速的光电性能,被公认为是很合适的通信用半导体材料。同时,其在军事电子系统中的应用日益广泛且不可替代。然而,其禁带宽度范围仅涵盖了1.35 eV(InP)~2.45 eV(AlP),只能覆盖波长为506~918 nm的红光和更长波长的光,而无法满足中短波长光电子器件的需要。由于第二代半导体材料的禁带宽度不够大,击穿电场较低,极大地限制了其在高温、高频和高功率器件领域的应用。另外,由于GaAs材料的毒性,可能引起环境污染问题,对人类健康存在潜在的威胁。

第三代半导体材料是指Ⅲ族氮化物[如氮化镓(GaN)、氮化铝(AlN)等]、碳化硅(SiC)、氧化物半导体[如氧化锌(ZnO)、氧化镓( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )、钙钛矿( $\text{CaTiO}_3$ )等]和金刚石等宽禁带半导体材料。与前两代半导体材料相比,第三代半导体材料禁带宽度大,具有击穿电场高、热导率高、电子饱和速率高、抗辐射能力强等优越性质,因此采用第三代半导体材料制备的半导体器件不仅能在更高的温度下稳定运行,而且在高电压、高频率状态下更为可靠,此外,还能以较少的电能消耗,获得更高的运行能力。

在节能减排方面,基于Ⅲ族氮化物的半导体照明技术被证实具有巨大的节电潜力。与此同时,第三代半导体材料还向人们展现出一个新的机遇,即更小、更快和更高效的电力电子器件可以应用于消费类电子设备、混合和纯电动汽车、高速列车、可再生能源并网、智能电网等领域,具有可观的节能空间。

在信息技术方面,基于第三代半导体材料的短波长光电子器件、射频功率器件、高效电源和驱动管理模块等可应用于海量光存储、可见光通信、移动互联、高速计算等领域,为物联网、云计算、智慧城市的发展提供技术支撑。

在国防建设方面,基于第三代半导体材料的紫外探测器、微波器件等可应用于短距离安全通信、雷达、电子战等领域,对提升国家信息安全和国防建设水平具有重要作用。

第三代半导体材料和器件在能源、交通、信息、先进制造、国防等领域有着诸多应用,其中不少应用起到不可替代的作用,因而能有效带动这些领域的技术进步和产业发展。

## 1.1.2 第三代半导体材料的发展历程

### 1.1.2.1 氮化镓(GaN)的发展历程

第三代半导体的发展历史并不久远,是一类非常年轻的半导体材料。以Ⅲ族氮化物为例,GaN薄膜材料的研究始于20世纪60年代。1969年,Maruska等人采用氢化物气相沉积

技术(hydride vapor phase epitaxy, HVPE)在蓝宝石上沉积出了较大面积的氮化镓薄膜<sup>[1]</sup>。但是由于材料质量较差和 p 型掺杂困难, GaN 材料曾一度被认为是没有前景的材料。Ⅲ族氮化物半导体作为功能半导体材料在光电子器件、电子器件等应用中往往只需要几微米以内的多层薄膜结构。外延生长是实现这类多层薄膜结构最常用的方式。Ⅲ族氮化物的外延生长方法主要有:金属有机化学气相沉积(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)、氢化物气相外延、分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)。MOCVD 是目前生长Ⅲ族氮化物最成功也是应用最广泛的一种外延生长方式。20 世纪 80 年代后期,随着 MOCVD 技术的发展, GaN 的研究取得重要突破。通过引入异质外延缓冲层技术、双流 MOCVD 技术和 p 型掺杂技术等一系列关键的 MOCVD 生长技术,解决了在蓝宝石上生长出 GaN 薄膜材料和 GaN 的 p 型掺杂两大难题,从而为发展高性能Ⅲ族氮化物器件奠定了基础。材料的突破使得基于氮化物半导体的器件有了突飞猛进的发展。以蓝光 LED 的崛起为例,1973 年松下电器公司东京研究所的 Isamu Akasaki(赤崎勇)最早开始了蓝光 LED 的研究。随后,20 世纪 80 年代, Akasaki 和 Hiroshi Amano(天野浩)在名古屋大学合作进行了蓝光 LED 的基础性研发,突破了晶体质量和掺杂等困扰氮化物生长多年的关键技术,于 1989 年首次研发成功了蓝光 LED。而当时任职于日亚化学工业公司的 Shuji Nakamura(中村修二),他的实用化研究让该公司于 1993 年首次推出商业化的 LED 照明成品,将蓝光 LED 的亮度提升到最初的 100 倍,从而引发了照明技术的革新,随即在国际上掀起了 GaN 器件研发的新高潮。以上三名科学家因发现新型节能光源获得 2014 年度诺贝尔物理学奖。诺贝尔物理学奖评选委员会的声明写道:“这三名科学家于上世纪 90 年代早期通过半导体导出蓝色光束,为照明领域的发展带来了根本性转变。”“他们的发明具有革命性,白炽灯点亮了 20 世纪,21 世纪将由 LED 点亮。”评选委员会还认为,LED 对电力的要求非常低,这种新型光源的问世为全球 15 亿未能受益于电网的人们带来了更高的生活品质。GaN 材料的研究也带动了其他各种Ⅲ族氮化物,如 AlN、铟镓氮(InN)、铝镓氮(AlGaN)的发展。各种高性能Ⅲ族氮化物器件,如 LED、LD、紫外探测器等光电子器件和高电子迁移率晶体管(HEMT)等高功率电子器件相继问世。

### 1.1.2.2 碳化硅(SiC)的发展历程

另一种第三代半导体材料碳化硅(SiC)的发展历史则相对“悠久”一些。SiC 在大自然以莫桑石(moissanite)这种稀罕的矿物的形式存在。1893 年,法国的化学家亨利·莫瓦桑(Henri Moissan)在研究来自亚利桑那州的代亚布罗峡谷陨石样品时发现了罕见的在自然条件下存在的 SiC 矿石。莫瓦桑也通过几种方法合成了 SiC,包括用熔融的单质硅熔解单质碳,将碳化硅和硅石的混合物熔化和在电炉中用单质碳还原硅石的方法。SiC 单晶生长随晶体生长技术有所突破,单晶直径从 20 世纪 90 年代初小于 1 英寸(1 英寸=2.54 cm)发展到现在的 6 英寸,这个过程仅用了 20 年左右的时间。随 SiC 单晶生长技术不断完善,晶体的完整性大大提高,主要表现为微管密度大大降低、小角晶界基本消除、包裹体数目减少等。不到十年的时间里,将微管密度从  $100 \text{ cm}^{-2}$  降低到  $0.1 \text{ cm}^{-2}$ ,穿透性螺位错和基平面位错密度控制在  $10^2 \text{ cm}^{-2}$  量级。作为微电子和光电子器件衬底的 SiC 单晶也需要像硅晶圆一样,通过扩大衬底尺寸来降低器件成本和扩大产业规模。SiC 功率器件制造的快速发展得益于 SiC 偏晶向衬



底上外延生长技术——台阶控制外延(step-controlled epitaxy)、原位掺杂技术及表面缺陷控制技术成功实现。

### 1.1.2.3 氧化锌(ZnO)的发展历程

氧化锌(ZnO)是宽禁带氧化物半导体材料的代表,也是Ⅱ~Ⅵ族宽禁带半导体的代表。古罗马人早在公元前200年就学会用铜和含氧化锌的锌矿石来制作黄铜(铜和锌的合金)。虽然ZnO的历史非常悠久,但是其作为半导体材料却只有40多年的时间。1972年,人们在ZnO半导体中观察到了电泵浦受激发射现象,但是实现这一过程非常困难,并未得到更多的重视。20世纪90年代之前,与ZnO同为Ⅱ~Ⅵ族半导体的硒化锌(ZnSe)一直是蓝绿光发光器件的优选材料,但是材料质量一直无法提高,使其在与GaN材料的竞争中败下阵来。与此同时,与GaN结构和性能非常接近的ZnO材料得到人们的广泛关注,而且随着MBE、MOCVD和脉冲激光沉积(PLD)等材料生长技术的进步,ZnO材料的质量显著提高,并且光和电泵浦的ZnO室温激射已被相当多的研究组所报道,这使得ZnO在紫外光电子器件方面具有很好的应用前景。但ZnO的光电子器件应用依然面临着巨大的技术困难,其中高质量ZnO的p型掺杂是其中最主要的技术难点,也是目前制约ZnO半导体材料进一步发展的主要障碍。

### 1.1.2.4 金刚石的发展历程

金刚石是地球中的碳原子在地球深部(近200 km)、高温(1 000 °C以上)、高压(高达6 GPa)的特殊条件下历经亿万年的“修炼”转化而成的。由于地壳的运动,它们从地球的深处来到地表,蕴藏在金伯利岩(kimberlite)中。金刚石作为一种无比珍贵的宝石,在历史上具有独特的地位。18世纪以后,人们认识到高贵的金刚石其实是碳原子组成的晶体,与19世纪发现的石墨是同素异形体。碳原子互相共价结合的正四面体结构使得金刚石非常坚硬,金刚石也是目前自然界最坚硬的物体。人们自从发现金刚石的成分是碳以后,便开始探索人造金刚石的方法。直到20世纪50年代随着高压研究和高压实验技术的进步,人造金刚石技术才获得成功。1955年,美国通用电气公司专门制造了高温高压静电设备,得到世界上第一批工业用人造金刚石小晶体,从而开创了工业规模生产人造金刚石的先河;不久,杜邦公司发明了爆炸法,利用瞬时爆炸产生的高压和急剧升温,也获得了几毫米大小的人造金刚石。

尽管金刚石的发现有几千年的历史,但是其作为半导体材料的发展却是近几十年的事情。1952年,人们发现含硼原子的金刚石具有p型半导体的导电性能。1982年和1987年,首只天然金刚石晶体管和点接触高压高温金刚石晶体管分别被研制成功。两年后,由于化学气相沉积(CVD)技术的发展,首只薄膜型场效应晶体管研制成功。1997年,金刚石的n型磷掺杂也获得成功。尽管金刚石材料在早期获得了很大的进展,但是其半导体器件性能却一直不理想,其主要原因是金刚石中的受主和施主能级都很深,要实现高性能的金刚石器件,单晶金刚石的制备和导电性能的控制都非常重要。