

高等院校材料专业系列规划教材

# 宽禁带化合物 半导体材料与器件

朱丽萍 何海平◎编著

材料科学与工程  
Materials Science  
and Engineering

**WIDE BAND GAP  
COMPOUND  
SEMICONDUCTOR  
MATERIALS AND  
DEVICES**



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

高等院校材料专业系列规划教材

# 宽禁带化合物 半导体材料与器件

朱丽萍 何海平◎编著

材料科学与工程  
Materials Science  
and Engineering

WIDE BAND GAP  
COMPOUND  
SEMICONDUCTOR  
MATERIALS AND  
DEVICES



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

宽禁带化合物半导体材料与器件 / 朱丽萍, 何海平  
编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2016. 9  
ISBN 978-7-308-15746-9

I. ①宽… II. ①朱… ②何… III. ①禁带—化合物  
半导体—半导体材料 ②禁带—化合物半导体—半导体器件  
IV. ①TN304.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 079634 号

## 宽禁带化合物半导体材料与器件

朱丽萍 何海平 编著

---

责任编辑 许佳颖  
文字编辑 陈慧慧  
责任校对 潘晶晶  
封面设计 续设计  
出版发行 浙江大学出版社  
(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)  
(网址: <http://www.zjupress.com>)  
排 版 杭州金旭广告有限公司  
印 刷 杭州杭新印务有限公司  
开 本 787mm×1092mm 1/16  
印 张 12.25  
字 数 298 千  
版 次 2016 年 9 月第 1 版 2016 年 9 月第 1 次印刷  
书 号 ISBN 978-7-308-15746-9  
定 价 29.00 元

---

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行中心联系方式: (0571) 88925591; <http://zjdxcs.tmall.com>

# 前 言

随着信息技术的飞速发展,半导体材料的应用逐渐从集成电路拓展到微波、功率和光电等应用领域。传统元素半导体硅材料不再能满足这些多元化需求,化合物半导体应运而生并快速发展。本书是以浙江大学材料科学与工程学系“宽禁带化合物半导体材料与器件”课程讲义为基础,参照全国各高等院校半导体材料与器件相关教材,结合课题组多年的研究成果编写而成。此书的编写目的是为高等院校学生提供一本学习和掌握化合物半导体材料与器件的参考书。

全书共9章,主要内容为:绪论;化合物半导体材料基础;化合物半导体中的缺陷;宽带隙半导体发光;化合物半导体器件基本原理,包括pn结、超晶格与量子阱;宽带隙化合物半导体材料及其器件的应用,主要介绍SiC、ZnO和GaN的研究现状。

本书在内容取材和安排上具有以下特点:

(1)简明扼要、重点突出地介绍了半导体材料与器件的基本概念和基础理论,帮助学生建立清晰的半导体材料与器件的知识体系;

(2)通过总结浙江大学硅材料国家重点实验室多年的研究成果,结合化合物半导体材料的最新研究进展,对几种重要的宽禁带化合物半导体材料的基础研究及器件应用做了详细的阐述。

本书可作为高等院校半导体材料、微电子与固体电子学及相关专业研究生和本科高年级学生学习化合物半导体材料和器件的教材,也可为从事化合物半导体材料和器件研究的科研和工程技术人员提供参考。

由于作者水平有限,书中难免存在一些错漏,殷切希望得到广大读者批评指正。

# 目 录

第1章 绪 论	1
1.1 宽带隙半导体概念	1
1.2 常见宽禁带化合物半导体	1
参考文献	3
第2章 化合物半导体材料基础	4
2.1 半导体	4
2.2 半导体材料的分类	5
2.2.1 元素半导体	5
2.2.2 化合物半导体	7
2.2.3 半导体固溶体	8
2.3 化合物半导体的特性	9
2.3.1 化合物半导体的晶体结构和化合键	9
2.3.2 化合物半导体的能带结构	10
参考文献	18
第3章 化合物半导体中的缺陷	19
3.1 缺陷理论基础	19
3.1.1 点缺陷的分类	19
3.1.2 点缺陷的符号表示方法	20
3.1.3 点缺陷在半导体中的施主或受主作用及它们的能级位置	21
3.2 ZnO 中的杂质与缺陷	23
3.2.1 ZnO 中的本征点缺陷	23
3.2.2 ZnO 中绿色发光起源	26
3.2.3 ZnO 中的故意掺杂	27
参考文献	31

<b>第4章 宽带隙半导体发光</b> .....	33
4.1 半导体中的光跃迁 .....	33
4.1.1 半导体吸收跃迁 .....	35
4.1.2 半导体中的带间跃迁辐射复合发光 .....	35
4.2 激子 .....	36
4.3 半导体发光光谱和辐射复合 .....	38
4.4 激子复合 .....	40
4.5 深能级中心相关的发光跃迁 .....	43
4.6 时间分辨发光光谱 .....	44
4.7 宽带隙半导体材料发光研究实例 .....	45
参考文献 .....	46
<b>第5章 pn结</b> .....	48
5.1 同质结 .....	48
5.1.1 热平衡状态下的pn结 .....	48
5.1.2 pn结的伏安特性 .....	50
5.2 异质结 .....	52
5.2.1 异质结的能带图 .....	52
5.2.2 异型异质结的电学特性 .....	55
参考文献 .....	58
<b>第6章 超晶格与量子阱</b> .....	59
6.1 超晶格和量子阱发展概况 .....	59
6.2 量子阱 .....	61
6.3 超晶格 .....	61
6.3.1 复合超晶格 .....	62
6.3.2 掺杂超晶格 .....	63
6.3.3 应变超晶格 .....	64
6.3.4 多维超晶格 .....	65
6.4 量子阱与超晶格的实验制备方法 .....	66
6.5 超晶格和量子阱中的物理基础 .....	66
6.5.1 半导体中的两类载流子:电子(n)与空穴(p) .....	66
6.5.2 超晶格和量子阱的能带结构 .....	66
6.5.3 量子阱与超晶格中的电子态 .....	68
6.5.4 超晶格中的电子状态 .....	71
6.6 超晶格和量子阱中的物理效应 .....	72
6.6.1 量子约束效应 .....	72
6.6.2 量子阱中的激子效应 .....	73

6.6.3	量子受限的斯塔克效应(QCSE) .....	73
6.6.4	电场下超晶格中的 Wannier-Stark 局域态 .....	73
6.6.5	二维电子气 .....	74
6.7	超晶格和量子阱器件 .....	75
6.7.1	量子阱激光器发展历程 .....	75
6.7.2	垂直腔面发射激光器 .....	76
6.7.3	新型的量子阱激光器 .....	78
6.7.4	主要应用 .....	79
	参考文献 .....	83
<b>第 7 章</b>	<b>SiC</b> .....	<b>85</b>
7.1	SiC 的基本性质 .....	85
7.1.1	物理性质和化学性质 .....	85
7.1.2	晶体结构 .....	85
7.1.3	电学性能和能带结构 .....	87
7.2	SiC 材料生长、掺杂与缺陷 .....	88
7.2.1	SiC 体单晶生长 .....	89
7.2.2	SiC 薄膜生长 .....	91
7.2.3	SiC 纳米结构 .....	95
7.2.4	SiC 的掺杂 .....	98
7.2.5	SiC 材料中的缺陷 .....	99
7.3	SiC 电子器件 .....	101
7.3.1	SiC 肖特基接触理论 .....	101
7.3.2	肖特基势垒二极管(SBD)及其改进结构器件(JBD、MPS) .....	102
7.3.3	SiC 场效应晶体管 .....	105
7.3.4	SiC 双极型晶体管(BJT) .....	107
7.4	SiC 传感器件 .....	108
7.4.1	SiC 的压阻效应 .....	108
7.4.2	SiC 材料在气敏传感器中的应用 .....	110
7.4.3	SiC 材料在光电探测器中的应用 .....	110
	参考文献 .....	111
<b>第 8 章</b>	<b>GaN</b> .....	<b>116</b>
8.1	概 述 .....	116
8.2	GaN 的基本性质 .....	116
8.2.1	物理和化学特性 .....	116
8.2.2	晶体结构 .....	117
8.2.3	电学性质和掺杂 .....	119
8.2.4	光学性质 .....	120

8.2.5 GaN 与其他 III 族氮化物合金 .....	121
8.3 GaN 材料制备 .....	121
8.3.1 GaN 体单晶的生长 .....	121
8.3.2 GaN 薄膜外延生长衬底材料的选择 .....	123
8.3.3 GaN 外延生长技术 .....	125
8.4 GaN 光电器件 .....	126
8.4.1 GaN 基 LED .....	127
8.4.2 GaN 基 LD .....	129
8.4.3 GaN 基紫外探测器 .....	130
8.4.4 GaN 基电子器件 .....	131
参考文献 .....	132
<b>第 9 章 ZnO</b> .....	<b>138</b>
9.1 ZnO 材料概述 .....	138
9.1.1 ZnO 的基本性质和能带工程 .....	138
9.1.2 ZnO 中的杂质与缺陷 .....	140
9.1.3 ZnO 的电学性能及 p 型掺杂 .....	142
9.1.4 ZnO 的 p 型掺杂研究现状 .....	144
9.2 传统及新颖的 ZnO 制备技术 .....	146
9.2.1 ZnO 体单晶 .....	146
9.2.2 ZnO 薄膜 .....	147
9.2.3 ZnO 纳米结构 .....	147
9.3 ZnO 基光电器件 .....	150
9.3.1 纳米结构的掺杂与接触 .....	150
9.3.2 同质结 LED .....	151
9.3.3 异质结 LED .....	153
9.3.4 激光二极管(LDs) .....	158
9.3.5 光电探测器(PDs) .....	159
9.3.6 光伏太阳能电池 .....	160
9.4 ZnO 基透明导电薄膜和场效应器件 .....	163
9.5 ZnO 基压电器件 .....	167
9.6 ZnO 基传感器件 .....	168
9.7 ZnO 基自旋器件 .....	170
9.8 ZnO 基光催化材料 .....	171
9.9 小 结 .....	172
参考文献 .....	173
缩略词 .....	182



## 1.1 宽带隙半导体概念

一般把室温下禁带宽度大于 2.0 eV 的半导体材料归类为宽带隙半导体。与传统的元素半导体硅相比,宽带隙半导体除了具有较大的禁带宽度外,还具有高热导率、高电子饱和漂移速度、高击穿电压、优良的物理和化学稳定性等特点(见表 1.1),这些性质极大地拓宽了半导体材料的应用领域,如图 1.1 所示。

表 1.1 室温下(26.85℃)常见宽禁带化合物半导体的性质<sup>[1]</sup>

材料	禁带宽度/ eV	电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	热导率/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	晶格常数 $a$ / Å
SiC(W,6H)	3.0	600	40	3.6	3.081
SiC(Z,3C)	2.3	1000	10	3.2	4.36
AlN(W)	6.28	135	14	2.0	3.11
GaN(W)	3.44	1000	30	1.5	3.189
ZnSe(Z)	2.7	600	80	0.19	5.668
ZnS(Z)	3.68	165	40	0.27	5.41
ZnO(W)	3.37	200	5~50	1.2	3.245

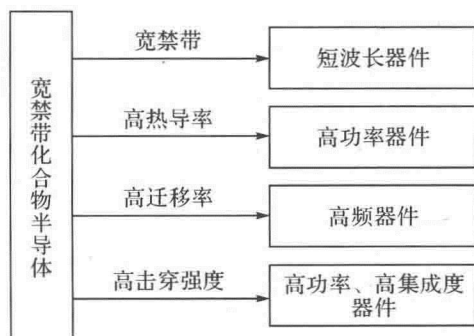


图 1.1 宽禁带半导体的应用领域

## 1.2 常见宽禁带化合物半导体

SiC、Ⅲ-V 族氮化物和 ZnO 是最常见的宽禁带化合物半导体,被研究得最为充分<sup>[1]</sup>。

SiC 具有很多同质多型体,如 2H-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 3C-SiC。其中,3C-SiC 和 6H-SiC 由于具有相对较高的电子迁移率和较大的禁带宽度,可用于制备性能优异的电子器件。虽然 SiC 为间接禁带半导体,但是易于同时获得 n 型和 p 型导电性能,以 SiC 基 pn 结为基础可制备出高温、高功率、高频器件。例如,以 Al 掺杂 SiC 为 n 型层,以 N 掺杂 SiC 为 p 型层,可制备出 SiC 基蓝光 LED。SiC 具有较大的热导率,使高集成度 SiC 基器件成为可能。此外,相比其他宽禁带半导体, SiC 易于形成稳定的绝缘氧化层,简化了器件的制备工艺,如 SiC 经过热氧化工艺后可在表面形成 SiO 绝缘层。

Ⅲ-V 族氮化物半导体具有六方纤锌矿结构(Wurtzite Structure),通过将不同的氮化物合金化[如 InN(2.0 eV)、GaN(3.4 eV)、AlN(6.3 eV)],可使其禁带宽度在可见光和紫外光范围内连续变化。缺乏合适的衬底材料是氮化物半导体材料应用推广的主要障碍。蓝宝石是最常用的衬底,但由于蓝宝石与氮化物半导体具有较大的晶格失配,不利于外延薄膜的制备。在实践中常利用缓冲层技术提高薄膜的结晶质量,如在沉积 GaN 薄膜之前先在衬底上沉积一层 AlN 作为缓冲层。Ⅲ-V 族氮化物本征为 n 型导电,通过掺入适量的 Mg,可使其导电类型转变为 p 型导电,从而实现同质 pn 结。目前,GaN 基 LED 在工艺和性能上已经较为成熟,在照明和显示等领域已具有较大的市场渗透率。相比六方纤锌矿 GaN,立方闪锌矿 GaN 有以下优势:①立方 GaN 的室温禁带宽度为 3.23 eV,比六方 GaN 小了 0.2 eV,将禁带宽度调节到可见光范围内所需掺入的 In 含量比六方 GaN 少,从而减小 In 掺杂引起的晶格畸变;②立方 GaN 的晶格对称性更高,声子散射更低,因此具有更高的载流子迁移率;③立方 GaN 与蓝宝石衬底的晶格失配更小,更易于实现外延生长。

ZnO 是一种 II-VI 族直接带隙化合物半导体,具有六方纤锌矿结构,室温禁带宽度为 3.37 eV,其激子束缚能高达 60 meV,是室温下热能( $k_B T = 25$  meV)的 2.4 倍。如此大的激子束缚能使激子在室温甚至更高的温度下能够稳定存在,有利于实现低激发阈值、高发光效率的激子发射,因此在短波长 LED 和激光器等光电子领域具有诱人的应用前景,有望取代 GaN 成为下一代新型发光材料<sup>[2-3]</sup>。相比 GaN,ZnO 具有以下优势:①ZnO 的激子束缚能(60 meV)是 GaN(24 meV)的 2.5 倍,理论上应具有更高的量子效率和更低的激发阈值;②ZnO 单晶的制备工艺已经成熟,以其为衬底可实现 ZnO 薄膜的同质外延;③ZnO 具有更强的抗辐射能力;④在制备工艺上,ZnO 更易于实现化学刻蚀。但是 ZnO 为本征 n 型导电,且 p 型掺杂难以实现。虽然经过十几年的努力,利用不同的掺杂源,发展了不同的制备方法,在 ZnO 的 p 型掺杂方面取得了很多研究成果,但稳定性和重复性问题仍无法得到解决,成为实现 ZnO 基光电器件应用的巨大障碍。本征施主缺陷的补偿效应、受主杂质的低固熔度和高的受主激活能被认为是高效、稳定、可靠的 p 型掺杂难以实现的主要原因<sup>[4]</sup>。

目前,短波长光电器件是宽禁带化合物半导体最重要的应用领域之一。传统的 Si 和 Ge 的能带结构均为间接跃迁型,在间接跃迁过程中,除了发射光子外,还需要声子的参与,跃迁的概率很小,因此 Si 和 Ge 的发光很微弱,不利于实现光电器件应用。而大部分的宽带隙半导体(AlN、GaN、ZnO、ZnS 等)为直接跃迁型半导体,直接跃迁的发光过程只涉及一个电子-空穴对和一个光子,辐射效率较高,使得它们在短波长光电器件领域具有巨大的应用潜力,目前已成为研究热点。1993 年,日本科学家中村修二研制出了第一只 GaN 基蓝色 LED,由此开启了 LED 的照明应用。随着技术的不断进步,进入 21 世纪后,白光 LED 的发展非常迅速,白光 LED 节能灯的发光效率提高得越来越快,大大超过白炽灯,向荧光灯逼近。材料技术、芯片尺

寸和外形工艺的进一步发展使商用化 LED 灯的光通量提高了几十倍。在当今能源危机日益严重,低碳经济受到全世界普遍关注的情况下,由于半导体照明具有显著的节能效果,对带动经济、技术发展也有较大的潜力,因此世界各国纷纷从国家战略的高度加紧半导体照明产业的全球部署,如立足国家战略推动技术及产业发展,发布白炽灯等高能耗传统照明灯具的禁、限令,出台示范应用与推广的政策,重视并积极推动检测与标准化进程,抢占产业主导权等。我国照明用电占电力总消耗的 13%,约占能源消耗的 6%,且每年以 5%~10% 的速度增长。据相关预测,2015 年如果半导体照明市场份额占普通照明市场的 30%,可年节电约 1 000 亿千瓦·时,每年可为单位 GDP 能耗降低贡献约一个百分点,可减少排放的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  及粉尘约 1 亿吨。此外,与目前大量应用的节能灯相比,半导体照明产品不含汞,废弃物少,而且制造过程几乎不存在污染,符合当今的环保理念。LED 的发展历程如图 1.2 所示。

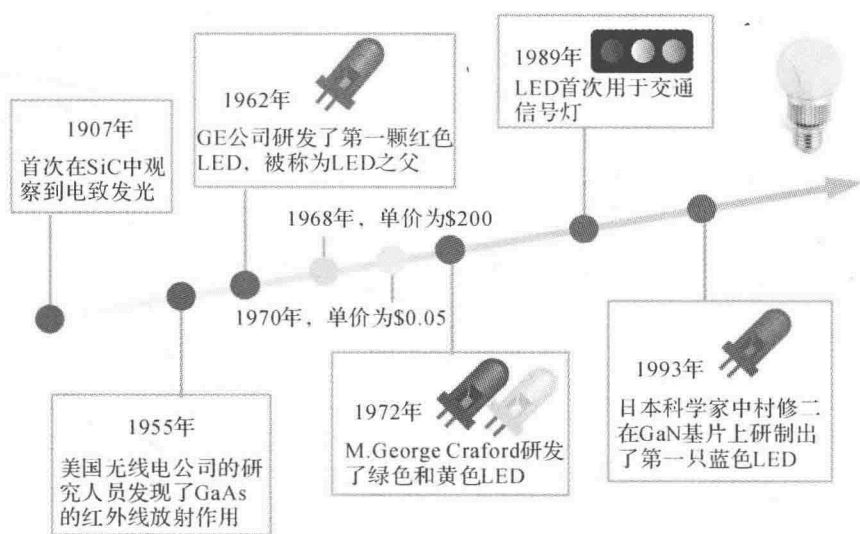


图 1.2 LED 的发展历程

化合物半导体器件主要发展方向有 3 个,即新功能、高性能、高集成度。新功能指已有器件所不具备的功能,如光接收(光探测器),光发射(发光二极管、半导体激光器),光电、热电、磁电、压电等各种换能功能。高性能指已有性能的高水平化,如超高速、超高频、低噪声、低功耗、高输出等。高集成度则包括高技术水平和高性价比两个方面。

## 参考文献

- [1] YACOBI B G. Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles[M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003: 149-152.
- [2] OZGUR U, ALIVOV Y I, LIU C, et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices[J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(4): 103.
- [3] CHOI Y S, KANG J W, HWANG D K, et al. Recent advances in ZnO-based light-emitting diodes[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2010, 57(1): 26-41.
- [4] PAN H L, YAO B, YANG T, et al. Electrical properties and stability of p-type ZnO film enhanced by alloying with S and heavy doping of Cu[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(14): 142101-142103.

### 2.1 半导体<sup>[1-2]</sup>

按照导电能力的差异,固体材料可分为导体、半导体和绝缘体。半导体材料是导电能力在导体和绝缘体之间的材料,其电导率范围为  $10^3 \sim 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图 2.1 列出了几种典型绝缘体、半导体和导体的电阻率范围。

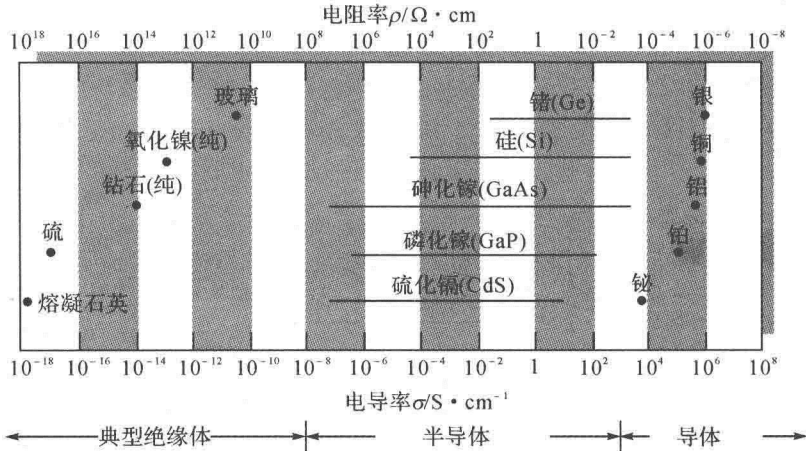


图 2.1 典型绝缘体、半导体、导体的电阻率范围

#### (1) 杂质敏感性

对于一般的固体材料来说,当纯度高达 99.9% 及以上时,含量低于 0.1% 的杂质并不会影响其物质的导电性质。而半导体则不同,微量杂质可以显著改变它的导电特性。例如,在纯净的硅单晶中,以每百万个硅原子掺入一个杂质原子的比例掺入一个磷原子,此时的纯度为 99.9999%,但室温下的电阻率却从掺杂前的大约  $214\,000 \Omega \cdot \text{cm}$  降低到  $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ ,即降低到掺杂前的百万分之一。利用半导体的杂质敏感性,通过控制杂质类别和数量,可以制备出不同类型、不同电阻率的各种半导体材料和器件。

#### (2) 正温度系数

半导体的电导率具有正温度系数,其导电能力随温度的升高而迅速增强,而金属导体则相反,其电导率的温度系数为负值。

#### (3) 光敏性

光的辐照可以显著改变半导体的导电能力。

#### (4) 电场、磁场效应

半导体的导电能力随着电场、磁场的作用而发生改变,这种现象分别称为电场效应和磁场效应。

综上所述,半导体是导电率介于绝缘体和导体之间,且容易受温度、光照、电场、磁场和微量杂质等外界因素影响的固体材料。半导体这些多变的特性使其可用于制备各种二极管、晶体管、热敏器件、光敏器件、场效应器件和集成电路芯片等,已经成为信息技术的基础功能材料,在现代社会中发挥着越来越重要的作用。

## 2.2 半导体材料的分类<sup>[2-4]</sup>

半导体材料按其组成可分为元素半导体和化合物半导体两大类。在元素半导体与化合物半导体之间还可形成组分连续可变和性能可控的固溶体。此外,还有非晶和微晶半导体以及人工设计并制造出的半导体超晶格材料。表 2.1 列出了几类主要半导体材料。

表 2.1 主要半导体分类

元素 半导体	晶 体							非晶体	精细 结构 材料
	化合物及其固溶体								
	Ⅲ-V	Ⅱ-Ⅳ	Ⅳ-Ⅳ	Ⅳ-Ⅵ	V-Ⅵ	氧化物	多元化合物		
金刚石	GaAs	CdS							
	GaP	CdSe				Cu <sub>2</sub> O	CuFeS <sub>2</sub>	α-Si; H	多孔硅
Ge	GaSb	CdTe	SiC	PbS	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	ZnO		⋮	
Si	GaN	ZnS	SiGe	PbSe		NiO			
α-Sn	InAs	ZnSe		PbTe		TiO <sub>3</sub>	CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	GeS	纳米硅
Se	InP	ZnTe		SnTe		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	⋮	⋮	
⋮	InSb	HgS		PbSnTe		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	InN	HgSe		⋮		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			超晶格
	AlN	HgTe				EuO			
	⋮	⋮				⋮			
	GaAsP	TeCdHg							
	InGaAs	ZnSeTe							
	⋮	⋮							

### 2.2.1 元素半导体

半导体的种类繁多,已发现一些在元素周期表中处于ⅢA、ⅣA、VA 和ⅥA 族金属性和非金属性都不是很明显的元素具有半导体性质。这种由单一元素原子组成的半导体材料称为元素半导体(Elemental Semiconductor)。元素半导体在周期表中的位置如图 2.2 所示。

	III A	IV A	V A	VI A
	B 5	C 6	N 7	O 8
II B	Al 13	Si 14	P 15	S 16
Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34
Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52
Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84

图 2.2 元素半导体在周期表中的位置

半导体材料性质与物质结构关系密切,表 2.2 列出了元素半导体及一些主要的特性参数。处于 III A 族的硼(B),其熔点高(2 300℃)、制备单晶困难,且其载流子迁移率很低,被研究得不多,未获得实际应用。IV A 族中第一个是碳(C),其同素异形体之一的金刚石具有优良的半导体性质,但制备单晶困难,是目前研究的重点;石墨是碳的另一个同素异形体,系层状结构,难以获得单晶,故作为半导体材料未获得应用。新近引起普遍关注的 C<sub>60</sub> 晶体是继金刚石和石墨之后的第三种全碳组分晶体,具有半导体性质,因而也可以说是一种元素半导体,只不过其晶体结构远比一般元素半导体的晶体结构复杂。硫(S)的电阻率很高,它具有明显的光电导性。硒(Se)的半导体性质发现得很早,可用来制作整流器、光电导器件等。碲(Te)的半导体性质已有较多的研究,但因尚未找到 n 型掺杂剂等原因,未得到应用。

目前,同属 IV 族的锗(Ge)和硅(Si)是人们最熟悉的元素半导体。从材料提纯、晶体制备和晶片加工工艺来说最为成熟,使用也最为广泛。真正成为现代半导体材料起点的是锗,它是最早实现提纯和晶体生长、最早用于制作晶体管的半导体材料(1947 年)。由于其禁带宽度较窄,器件工作温度相对较低,加之资源有限,它的重要地位很快被硅取代。硅以其优越的物理性质,成熟又较易产业化的制备方法以及地球上丰富的资源成为当前应用最为广泛的半导体材料,是制造各类半导体器件、集成电路的最主要材料。

表 2.2 元素半导体及一些主要的特性参数

族	元素	熔点/ ℃	禁带宽度/ eV	相对介 电常数	迁移率/cm <sup>2</sup> · V <sup>-1</sup> · s <sup>-1</sup>		晶体结构
					电子	空穴	
III A	B	2 300	1.6	6.2	—	—	非晶态
IV A	C	3 727	5.47	5.67	1 800	1 200	金刚石
	Si	1 420	1.12	11.9	1 350	500	金刚石
	Ge	937.4	0.67	16.0	3 900	1 900	金刚石
	Sn	231.9	0.082	4.5	1 400	1 200	灰锡(金刚石)

续表

族	元素	熔点/ ℃	禁带宽度/ eV	相对介 电常数	迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$		晶体结构
					电子	空穴	
V A	P	44.2	2.0(白) 1.5(红)	4.1	220	350	立方/单斜
	As	817.0	1.2	—	65	60	灰砷(三方)
	Sb	630.5	0.1	5.4	3	—	非晶态
VI A	S	119.0	2.4	3.6~4.3	—	—	?
	Se	217.0	1.8	7.0	1.0	0.2	灰硒(三方)
	Te	449.5	0.3	5.0	900	570	六方晶系
VII A	I	113.7	1.3	—	—	—	?

注: ? 表示不确定。

### 2.2.2 化合物半导体

化合物半导体种类繁多,据统计可能有 4 000 多种,但是目前已研究出的有 1 000 多种,另外 2 000 多种是预见性的,尚待开发。许多化合物半导体具有与硅不同的光电特性,近年来已被应用于各种器件中。其中砷化镓(GaAs)是研究得最深入、应用最广泛的化合物半导体之一。与硅相比,砷化镓的电子迁移率很高,约是硅的 6 倍,因此砷化镓晶体管具有较高的工作频率,可用于高速光电器件。另外,砷化镓的禁带宽度比硅稍大,使其相关器件能在较高温度下工作。

化合物半导体按其构成的元素数量可分为二元、三元、四元半导体等,按其构成元素在元素周期表中的位置可分为 III-V 族化合物半导体、II-VI 族化合物半导体等。

二元化合物半导体由元素周期表中的两种元素组成。例如,III-V 族元素化合物半导体砷化镓(GaAs)由 III 族元素镓(Ga)和 V 族元素砷(As)组成。通常,对于一个已知的化合物半导体,根据元素周期表替换元素得到的材料也可能是化合物半导体。例如:化合物半导体材料砷化镓(GaAs),如果用 In 替换 Ga,就变成也是半导体的 InAs;如果把 As 换成 P 或 Sb,同样也是半导体。这种替换是垂直方向的,它服从元素周期表的规律,即从上往下金属性变强,最后就不是半导体了。也可以在周期表中进行横向替换,仍以 GaAs 为中心,Ga 向左移变成 Zn,As 向右移变成 Se,ZnSe 也是半导体。这些替换都要注意原子价的平衡。

一般三元及四元化合物半导体都具有非常大的非线性光学常数,用其作为光参量振荡、放大及谐波发生器的非线性介质材料,在中、远红外波段的叛逆率转换方面具有广阔的应用前景。与二元化合物相比,多元化合物的制备和提纯要困难得多,直到 20 世纪末才取得较大进展。

黄铜矿( $\text{CuFeS}_2$ )是典型的三元系化合物半导体,其原子排列的基本重复单元仍是四面体,但不再像金刚石或闪锌矿结构那样具有立方对称性。分子相当于两个 ZnS 分子的组合,只是其中的 Zn 分别被一个 Cu 和一个 Fe 所取代。因此,黄铜矿结构的晶胞可以用两个相邻的闪锌矿晶胞组合而成,只是要按照上述法则将其中的全部 Zn 原子用 Cu 原子和 Fe

原子替换。可以将这一结构看成是两个 II-VI 族化合物分子之中的 II 族原子被一个 III 族和一个 I 族原子取代之后的结果,例如  $\text{CuInS}_2$ 、 $\text{AgGaS}_2$  等。同样,如果利用一个 II 族原子和一个 IV 族原子取代两个 III-V 族化合物分子中的 III 族原子,也会得到一系列 II-IV-V 族三元化合物,例如  $\text{CdGeAs}_2$ 、 $\text{ZnSnAs}_2$ 、 $\text{CdGeP}_2$ 、 $\text{ZnSnP}_2$  等。所有这些三元化合物都被统称为黄铜矿型化合物半导体。

以此类推,四元化合物 I-II-IV-VI 可以看作分别由一个 II 族原子和一个 IV 族原子代替两个 I-III-VI 三元化合物分子中的 III 族原子而构成。例如, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$  可以认为是 Fe 原子和 Sn 原子取代了  $\text{CuAlS}_2$  分子中的 Al 原子, $\text{Cu}_2\text{CdSnTe}_4$  可以认为是 Cd 原子和 Sn 原子取代了  $\text{CuAlTe}_2$  分子中的 Al 原子。这些材料就是所谓的黄锡矿,也具有半导体性质。

### 2.2.3 半导体固溶体

半导体固溶体(或称混晶)是由两种或两种以上同一类型的半导体材料组成的合金,且一般都是组分连续的固溶体。固溶体与化合物半导体不同,后者是依据价键按一定化学配比构成的,固溶体组成元素的含量则可在固溶度范围内连续变化,其成分及有关性质也随之变化。固溶体增加了材料的多样性,为应用提供了更多的选择性。

为了使固溶体具有半导体性质,常常使两种半导体互溶,如  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  ( $x < 1$ );也可将化合物半导体中的一个元素或两个元素用其同族元素局部取代,如用 Al 来局部取代 GaAs 中的 Ga,即  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ;或用 Ga 局部取代 In,用 P 局部取代 As,形成  $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  等。固溶半导体可分为二元、三元、四元、多元固溶体,也可分为同族或非同族固溶体等。表 2.3 列举了一些重要的固溶体材料。

许多化合物半导体具有与元素半导体不同的光学和电学特性。虽然化合物半导体的技术不如硅半导体技术成熟,但近几年来化合物半导体材料生长技术获得了长足的进步,而且硅半导体技术的快速发展也同时带动了化合物半导体技术的成长。在本书中,我们主要介绍以砷化镓、氧化锌和碳化硅为代表的化合物半导体材料及器件。

表 2.3 一些重要固溶体材料的分类

III-V 族 固溶体材料	III-III'-V 型 固溶体材料	$\text{AlGaN}$ 、 $\text{InGaN}$ 、 $\text{AlGaP}$ 、 $\text{InGaP}$ 、 $\text{AlInP}$ 、 $\text{AlGaAs}$ 、 $\text{InGaAs}$ 、 $\text{AlInAs}$ 、 $\text{AlGaSb}$ 、 $\text{InGaSb}$ 、 $\text{AlInSb}$ 、 $\text{InTlSb}$
	III-V'-V 型 固溶体材料	$\text{GaAsN}$ 、 $\text{GaAsP}$ 、 $\text{GaAsSb}$ 、 $\text{InAsP}$ 、 $\text{InAsSb}$ 、 $\text{AlAsP}$ 、 $\text{AlAsSb}$ 、 $\text{GaPN}$ 、 $\text{InPN}$
	四元 固溶体材料	$\text{GaInAsN}$ 、 $\text{GaInAsP}$ 、 $\text{GaInAsSb}$ 、 $\text{GaAlAsN}$ 、 $\text{GaAlAsP}$ 、 $\text{GaAlAsSb}$ 、 $\text{GaAlInN}$ 、 $\text{GaAlInP}$ 、 $\text{GaAlInAs}$ 、 $\text{GaAlInSb}$ 、 $\text{InPAsSb}$
II-VI 族 固溶体材料	II-II'-VI 型 固溶体材料	$\text{HgCdTe}$ 、 $\text{ZnCdSe}$ 、 $\text{ZnBeSe}$ 、 $\text{CdZnTe}$ 、 $\text{HgZnTe}$
	II-VI'-VI 型 固溶体材料	$\text{ZnSeTe}$ 、 $\text{ZnSSe}$
	四元 固溶体材料	$\text{ZnMgSSe}$ 、 $\text{ZnMgBeSe}$



续表

IV-VI族 固溶体材料	IV-IV'-VI型 固溶体材料	PbSnSe、PbEuSe、PbSnTe、PbEuTe、PbSrS、PbCdS
	IV-VI'-VI型 固溶体材料	PbSSe、PbSeTe
	四元 固溶体材料	PbCdSSe

## 2.3 化合物半导体的特性

### 2.3.1 化合物半导体的晶体结构和化合键<sup>[3]</sup>

#### 1. 闪锌矿结构

由化学元素周期表中的Ⅲ族元素铝、镓、铟和Ⅴ族元素磷、砷、锑合成的Ⅲ-V族化合物绝大多数具有闪锌矿结构。闪锌矿结构的晶胞如图2.3(a)所示,可看成是由两类原子各自组成的面心立方晶格沿空间对角线彼此位移四分之一空间对角线长度套构而成。每个原子周围被4个异族原子包围。例如,如果角顶上和面心上的原子是Ⅲ族原子,则晶胞内部4个原子就是Ⅴ族原子,反之亦然。角顶上8个原子和面心上6个原子可以认为共有4个原子属于某个晶胞,因而每一个晶胞中有4个Ⅲ族原子和4个Ⅴ族原子,共有8个原子。

闪锌矿结构的特点是每个原子周围都有4个最近邻的原子,组成一个正四面体结构,如图2.3(a)所示。这4个原子分别处在正四面体的顶角上,它们与正四面体中心的原子依靠共价键结合,但有一定的离子键成分,这是因为两个原子间共有的价电子实际上并不是对等地分配在两个原子附近。以砷化镓为例,由于砷具有较强的电负性,成键的电子集中在砷原子附近,因而在共价化合物中,平均来说,电负性强的原子带有负电,电负性弱的原子带有正电,正负电荷之间的库仑作用对结合能有一定的贡献。在共价键占优势的情况下,这种化合物倾向于构成闪锌矿结构。

在垂直于 $[111]$ 方向看闪锌矿结构的Ⅲ-V族化合物时,可以发现它是由一系列Ⅲ族原子层和Ⅴ族原子层构成的双原子层堆积起来的,如图2.3(b)所示。每一个原子层都是一个 $(111)$ 面,由于Ⅲ-V族化合物具有离子性,因而这种双原子层是一种电偶极层。通常规定由一个Ⅲ族原子到一个相邻的Ⅴ族原子的方向为 $[111]$ 方向,而一个Ⅴ族原子到一个相邻的Ⅲ族原子的方向为 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向,并且规定Ⅲ族原子层为 $(111)$ 面,Ⅴ族原子层为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面。因而,Ⅲ-V族化合物的 $(111)$ 面和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面的物理化学性质有所不同。

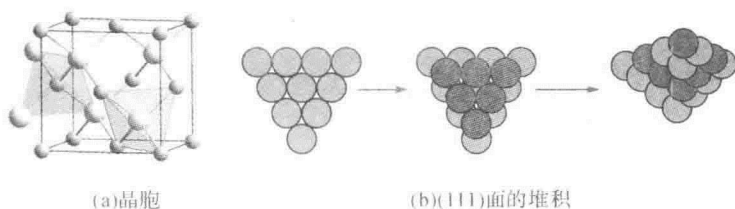


图2.3 闪锌矿结构