

◎ 纳米技术应用丛书

纳米半导体技术

● 王占国 陈涌海 叶小玲 等编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

纳米技术应用丛书

纳米半导体技术

王占国 陈涌海 叶小玲 等编著



化学工业出版社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米半导体技术 I. 占国, 陈涌海, 叶小玲等编著. -- 北京: 化学工业出版社, 2006. 1
(纳米技术应用丛书)
ISBN 7-5025-8175-8

I. 纳… II. ①王…②陈…③叶… III. 纳米材料: 半导体材料 技术 IV. TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 002424 号

纳米技术应用丛书

纳米半导体技术

I. 占国 陈涌海 叶小玲 等编著

责任编辑: 高 炜

文字编辑: 李玉峰

责任校对: 凌亚男

封面设计: 于 兵

*

化学工业出版社 出版发行

材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 61918013

购书传真: (010) 61982630

http: www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 850mm×1168mm 1/32 印张 12 1/4 字数 333 千字

2006 年 4 月第 1 版 2006 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8175-8

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

出版者的话

纳米技术是在 20 世纪 80 年代末、90 年代初才逐步发展起来的前沿、交叉性新兴学科，它具有创造新生产工艺、新物质和新产品的巨大潜能，它将在 21 世纪掀起一场新的产业革命。

当前，国际纳米技术的发展进入了一个新的阶段，纳米技术提升了现有产业和产品的水平，纳米技术与传统技术的结合也构成了纳米技术发展的新局面。世界发达国家和地区十分重视发展纳米技术，大幅度增加了对发展纳米技术的投入，重点发展实用技术，加快了纳米技术实用化的进程。我国也非常重视纳米技术研究，建成了一些纳米技术研究基地，国内有一半的省市将发展纳米技术列为“十五”规划。国内一些著名高校及科研院所已形成了一支从事纳米技术研究的队伍，并在国际上取得了一系列令人瞩目的成果。

为了促进我国纳米材料和技术的快速发展，推进纳米技术的实用化进程，化学工业出版社组织了相关专家编写了《纳米技术应用丛书》。本套丛书的特点是：较全面地介绍纳米技术在传统领域中的应用研究以及对传统产业改造的现状与前景；突出实用性，介绍的相关纳米技术不仅经实践证明是可靠的，而且是有应用前景的实用技术。

《纳米技术应用丛书》共 9 本，包括《纳米半导体技术》、《纳米空气净化技术》、《纳米抗菌技术》、《纳米润滑技术》、《纳米复相陶瓷》、《纳米功能涂料》、《纳米阻燃材料》、《纳米材料与生物技术》以及《纳米技术与太阳能利用》。相信本套丛书对推动我国纳米技术健康有序的发展将起到积极作用。

2004 年 5 月

前 言

根据国际半导体工业协会 2001 年的预测,到 2022 年,硅集成电路的特征尺寸将达到 10nm,与硅中电子的相干长度相比拟,这时建立在玻尔兹曼方程和统计力学基础之上的现代硅微电子技术将遇到它的物理极限,摩尔定律不再成立,因为达到这个尺寸后,一系列来自器件工作原理和工艺技术自身的物理限制以及制造成本大幅度提高等将成为难以克服的问题。为迎接硅微电子技术的物理极限的挑战,满足人类社会不断增长的对更大信息量的需求,近年来,基于量子力学效应(如量子尺寸效应、量子隧穿、量子干涉、库仑阻塞和非线性光学效应等)的纳米半导体技术,特别是纳米半导体材料及其基于它的纳米电子学、光电子学、量子计算和量子通信等已成为当前国际前沿研究热点。纳米半导体技术的研究与发展极有可能触发新的技术革命,受到了世界各国政府、科学家和有眼光的高技术产业家的广泛重视。本书主要以近年来国内外发表的相关学术论文为基础,结合我们十多年来在该领域的研究成果和为研究生开设的讲座,经过整理、补充而成,力图能比较全面、系统地反映纳米半导体技术领域,特别是纳米半导体量子点、量子线材料与器件等方面取得的最新成就。

本书共分八章,每章的主要作者和内容摘要如下:第 1 章(王占国)绪论在简单介绍纳米半导体材料的定义、性质及其在未来信息技术中的地位的同时,也对纳米半导体材料制备的共性关键技术,纳米材料性质评价新技术,近年来半导体纳米电子、光电子器件取得的主要进展和可能的应用以及纳米半导体技术研究发展中存在的问题和发展趋势做了扼要描述,以求使读者在读完本章时就能对全书有一个粗略的了解。第 2 章(叶小玲)首先介绍外延生长的

基本原理和几种有代表性的先进外延生长技术,进而介绍纳米半导体材料,即半导体超晶格、量子阱材料,半导体量子线和量子点材料的制备方法;本章的第四部分则重点讨论应变自组装 $\text{In}(\text{Ga})\text{As}/\text{GaAs}$ 量子点生长过程的实验研究和生长动力学与热力学原理,最后介绍纳米量子点的可控生长技术。第3章(吴巨、曲胜春)简述几种常用的纳米半导体材料评价技术和应变自组装半导体量子点(线)的尺寸、密度分布,形貌,组分和结构特性的实验研究。第4章(叶小玲)纳米半导体材料的电子结构是纳米半导体量子器件的基础,除对从事该领域的科技工作者和研究生外,其他读者可以跳过。第5章(陈涌海)和第6章(金鹏)分别着重介绍纳米半导体材料的光学和电学性质,其中主要包括量子尺寸效应、单量子点光谱、外场作用下量子点的光学性质、量子点中载流子弛豫和声子行为,微腔中的量子点光学性质和量子点中载流子的电学输运性质以及量子点的光谱烧孔效应等。第7章(刘峰奇)重点介绍基于子带跃迁的量子级联激光器的工作原理、特性和它的发展现状及其应用前景分析。第8章(陈涌海、金鹏)纳米半导体器件及应用是本书的重点章节之一,主要内容包括基于半导体量子点的光电子器件和基于库仑阻塞效应的单电子器件。其中主要有量子点激光器、超辐射发光管、红外探测器、单光子光源、量子点光放大器与光调制器、量子点网络自动机、单电子晶体管、单电子存储器和超高灵敏度静电计及其远红外、亚毫米波单光子探测器等。

本书适合于从事或对纳米半导体科学技术有兴趣的科研工作者、教师、研究生、本科生和工程技术人员阅读,有些章节也可以作为科普读物。书中存在的不当之处,敬请读者批评指正。

王占国

2006年2月于北京

内 容 提 要

本书共分八章。在简要介绍了纳米半导体材料的定义、性质及其在未来信息技术中的地位的同时，主要介绍了纳米半导体材料制备的方法和共性关键技术，几种常用的纳米半导体材料的评价技术和应变自组装半导体量子点（线）的尺寸、密度分布、形貌、组分及结构特性的实验研究，纳米半导体材料的电子结构、光学和电学性质，基于子带跃迁的量子级联激光器的工作原理、特性和它的发展现状及其应用前景分析，最后重点介绍了纳米半导体器件及应用。

本书适合于从事或对纳米半导体科学技术有兴趣的科研工作者、教师、研究生、本科生和工程技术人员阅读，有些章节可作为科普读物。

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 纳米半导体材料的定义	1
1.2 纳米半导体材料的基本特性	2
1.2.1 量子尺寸 (约束) 效应	4
1.2.2 量子隧穿效应	5
1.2.3 库仑阻塞效应	6
1.2.4 量子干涉效应	8
1.2.5 二维电子气和量子霍尔 (Hall) 效应	8
1.3 纳米半导体结构材料的制备技术	10
1.3.1 分子束外延 (MBE) 技术	10
1.3.2 金属有机化合物化学气相沉积 (MOCVD) 技术	11
1.3.3 半导体微结构材料生长和精细加工相结合的制备技术	12
1.3.4 应变自组装纳米半导体结构生长技术	13
1.4 纳米半导体材料的评价技术	14
1.4.1 近场光学显微镜	14
1.4.2 偏振差分反射光谱技术	16
1.4.3 显微拉曼光谱技术	18
1.5 纳米半导体量子器件	20
1.5.1 纳米半导体电子器件	21
1.5.2 纳米半导体光电子器件	25
1.6 纳米半导体材料和量子器件研究存在问题和发展趋势	31
1.6.1 存在问题	31
1.6.2 发展趋势	33
参考文献	34
第 2 章 纳米半导体结构材料的制备	36
2.1 外延生长基本原理	36

2.1.1	晶体的表面结构	36
2.1.2	外延生长的理论模型	40
2.2	外延生长技术	54
2.2.1	分子束外延 (MBE) 技术	54
2.2.2	金属有机化合物化学气相淀积技术 (MOCVD)	57
2.2.3	气体源分子束外延技术	58
2.2.4	原子层外延 (ALE) 及其他超薄层材料外延技术	60
2.3	纳米半导体结构材料的生长制备方法	61
2.3.1	量子阱、超晶格材料的生长	61
2.3.2	层状异质结构生长和精细加工相结合制备量子线、量子点	64
2.3.3	量子线、量子点的化学合成方法	66
2.3.4	量子线的 MBE 直接生长	67
2.3.5	应变自组装生长量子点、量子线材料	69
2.3.6	VLS 技术生长量子线	70
2.4	应变自组装 In (Ga) As/GaAs 量子点的生长原理	72
2.4.1	SK 转变过程	72
2.4.2	量子点生长过程的实验研究	79
2.4.3	量子点生长过程的动力学理论	86
2.4.4	量子点尺寸分布的热力学平衡理论	91
2.4.5	GaAs 盖层对量子点形貌的影响	95
2.5	量子点的可控生长技术	97
2.5.1	选层量子点的生长	98
2.5.2	在高指数面衬底上生长量子点	101
2.5.3	在阳形化衬底 (模板) 上生长量子点	102
2.5.4	SPM 单原子操纵和加工技术	107
	参考文献	109
第 3 章	纳米半导体材料的评价技术与特性检测	111
3.1	纳米半导体材料的评价技术	111
3.1.1	透射电子显微分析技术	111
3.1.2	扫描探针显微分析技术	116
3.1.3	高空间分辨光致发光和电致发光技术	118
3.1.4	反射高能电子衍射 (RHEED) 和 X 光散射 (XRS)	121
3.2	纳米半导体结构特性的检测	124

3.2.1 纳米半导体量子点结构特性研究	124
3.2.2 纳米半导体量子线结构特性研究	143
3.2.3 Ge/Si (001) 量子点结构特性研究	146
参考文献	147
第4章 纳米半导体材料的电子能级结构	150
4.1 半导体材料的能带结构	150
4.1.1 体材料的能带结构	150
4.1.2 有效质量近似	151
4.1.3 态密度函数	153
4.2 理想低维半导体结构的电子态	154
4.2.1 无限深方势阱中低维结构的电子态	154
4.2.2 电子在无限深柱形势阱中的运动	158
4.2.3 其他势阱中量子点结构的电子态	159
4.3 应变自组装 In (Ga) As/GaAs 量子点的电子态	162
参考文献	168
第5章 纳米半导体材料的光学性质	169
5.1 量子尺寸效应	169
5.1.1 量子点发光的特殊温度变化行为	172
5.1.2 量子点 PL 谱的多峰结构	176
5.1.3 斯托克斯位移 (Stokes shift)	181
5.2 单量子点光谱	184
5.2.1 量子点激子态的精细结构	185
5.2.2 量子点中量子态相干控制	194
5.2.3 电报噪声	199
5.2.4 光学拉比 (Rabi) 振荡	202
5.2.5 耦合量子点	204
5.3 外场作用下量子点的光学性质	205
5.3.1 量子限制 Stark 效应和激子电偶极矩	205
5.3.2 磁场作用下的量子点	214
5.3.3 量子点的压力光谱	225
5.4 量子点中载流子弛豫与声子	227
5.4.1 载流子弛豫: 声子瓶颈和俄歇过程	227
5.4.2 声子模式和拉曼光谱	232

5.4.3	拉曼散射干涉现象和量子点空间有序分布	237
5.4.4	量子点超晶格结构的热电效应	238
5.5	Ⅱ型量子点	239
5.6	量子点带内跃迁	243
5.7	微腔中量子点的光学性质	246
5.7.1	微柱微腔	247
5.7.2	微盘	249
5.7.3	光子晶体微腔	251
	参考文献	253
第6章	纳米半导体结构材料的电学性质	261
6.1	量子点的电学输运性质	262
6.1.1	横向输运性质	262
6.1.2	垂直隧穿性质	265
6.2	磁场中量子点的输运性质——近藤效应	267
6.2.1	金属中的近藤效应	267
6.2.2	量子点中的近藤效应	268
6.2.3	实验结果	272
6.3	光谱烧孔效应	272
6.3.1	光谱烧孔效应概述	272
6.3.2	量子点的光谱烧孔效应	274
6.3.3	实验结果	275
	参考文献	277
第7章	量子级联激光器材料与器件	279
7.1	半导体激光器发展的简要回顾	279
7.2	量子级联激光器的发展现状与趋势	280
7.3	量子级联激光器的工作原理	283
7.3.1	量子级联激光器的载流子输运	285
7.3.2	量子级联激光器的增益和损耗	287
7.3.3	量子级联激光器的有源区设计	289
7.4	量子级联激光器的结构与特性	293
7.4.1	Fabry-Perot (F-P) 腔量子级联激光器	293
7.4.2	分布反馈量子级联激光器	294
7.4.3	微腔型 QC 激光器	296

7.4.4 应变补偿量子级联激光器	299
7.5 量子级联激光器的应用	300
7.5.1 在中红外的大气痕量探测中的应用	301
7.5.2 量子级联激光器的高速工作	302
7.6 量子级联激光器研究的新进展	303
7.6.1 THz QC 激光器	303
7.6.2 量子点 QC 激光器	304
7.6.3 光子晶体量子级联激光器	304
参考文献	306
第 8 章 半导体纳米器件及其应用	308
8.1 量子点激光器	308
8.1.1 量子点激光器理论	310
8.1.2 量子点激光材料的外延生长	313
8.1.3 InAs/GaAs 量子点激光器	314
8.1.4 其他量子点激光器	322
8.2 量子点超辐射发光管	328
8.3 量子点红外探测器	330
8.4 量子点存储器件	335
8.4.1 量子点电荷存储	336
8.4.2 光存储器件	337
8.5 量子点单光子光源和单光子探测器	340
8.6 量子点光放大器和量子点光调制器	349
8.7 量子点条形码和生物成像	353
8.8 自旋极化量子点发光管	356
8.9 库仑阻塞效应和单电子器件	359
8.9.1 单隧道结	360
8.9.2 量子点双隧道结和单电子晶体管	361
8.9.3 单电子存储器	365
8.9.4 超高灵敏度静电计	367
8.9.5 远红外和亚毫米波单光子探测器	369
8.10 量子点网络自动机	373
8.10.1 QCA 的量子力学描述	374
8.10.2 基本电路和元件	376

8.10.3 半导体 QCA 的可能实现方法	381
8.10.4 实验结果	382
参考文献	383

第1章 绪 论

纳米科学技术是研究由尺度在 $0.1\sim 100\text{nm}$ 之间（也有定义在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间）物质组成体系的运动和变化规律以及在该特征尺度水平上对其操纵、加工制造具有全新功能物质的科学技术。所谓“全新功能”指的是块体材料所不具备的功能，本书则主要指基于量子特性的功能。人们常把作为长度单位的纳米（ $1\text{nm}=10^{-10}\text{m}$ ）与纳米科学技术相提并论，事实上，并不是所有物质只要它的尺寸缩小到纳米尺度，就自然地具有新的功能；弄清这一点，对纳米科学技术内涵的理解是很重要的。下面我们将讨论纳米科学技术家族中最重要的成员之一：半导体纳米科学技术。

1.1 纳米半导体材料的定义

维是几何学及空间理论的一个基本概念，构成空间的每一个因素（如长、宽和高）叫做一维，普通的空间是三维的，理想的平面是二维的，直线是一维的，而理想的点则是零维的。纳米半导体材料，也称之为半导体低维结构材料或量子工程材料，通常是指除三维块体材料外的二维（2D）半导体超晶格、量子阱材料，一维（1D）半导体量子线和零维（0D）半导体量子点材料。在超晶格、量子阱材料中，载流子仅在与生长平面垂直的方向上的运动受到约束，而在其他两个生长平面内的方向的运动则是自由的。所谓约束是指材料在这个方向上的特征尺寸与电子的德布罗意波长（ $\lambda_d = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}$ ），其中 h 是普朗克常数， m^* 是电子的有效质量；GaAs 导带边附近的电子能量约为 0.1eV 时，对应的电子德布罗意波长 λ_d

约为 20nm) 或电子的平均自由程 $[L_{2\text{DEG}} = \frac{h\mu}{q} \sqrt{2\pi n_s}]$, 其中 $L_{2\text{DEG}}$ 和 μ 分别是二维电子气 (2DEG) 中电子的平均自由程和电子迁移率, n_s 是 2DEG 的面密度, q 是电子电荷] 相比拟或更小时, 电子沿这个空间方向不能自由运动, 即它在这个方向运动的能量是量子化的。一维量子线材料, 是指载流子仅在一个方向可以自由运动, 而在另外两个方向的运动受到约束; 零维量子点材料, 是指载流子在三个方向上运动都要受到约束的材料体系, 载流子在三个维度上运动的能量都是量子化的。不同维度的半导体材料及其相应的电子态密度函数分别如图 1-1 和第 4 章中的图 4-5 所示。

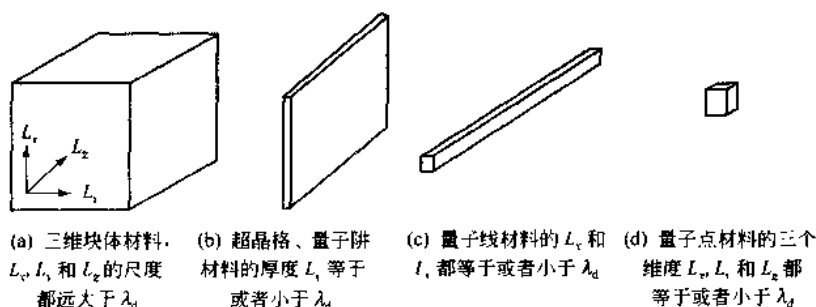


图 1-1 不同维度的半导体材料及其相应的电子态密度函数
注: 与 (a), (b), (c) 和 (d) 相应的电子态密度函数分别为抛物线、台阶状、锯齿状和分离的 δ 函数分布, 参见第 4 章中的图 4-5

下面将会看到, 正是由于纳米材料所特有的电子态密度函数分布, 才使它们具有块体材料所没有的许多优异性能, 成为新型量子器件研制的理论基础。

1.2 纳米半导体材料的基本特性

纳米半导体材料是一种人工可改性的 (通过能带工程实施) 新型半导体材料, 具有与三维块体材料截然不同的优异性能。随着材料维度的降低和材料结构特征尺寸的减小 ($\leq 50\text{nm}$), 量子尺寸效

应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应、量子干涉效应、多体相关和非线性光学效应以及表面、界面效应等都会表现得越来越明显，这将从更深的层次揭示出纳米半导体材料所特有的新现象、新效应，构成了新一代量子器件的基础。如基子量子效应的微/纳电子器件和光电子器件分别以其固有的超高速、超高频、超高集成度、高效、低功耗和极低阈值电流密度、极高量子效率、极高调制速度、极窄线宽和高的特征温度以及微微焦耳平均功耗等特点，在未来纳米电子学、光子学和光电集成等方面有着极重要的应用前景，极有可能触发新的技术革命，受到世界各国政府、科学家和有眼光的企业家的重视。

从 20 世纪 70 年代以来，以分子束外延 (MBE)、金属有机物化学气相淀积 (MOCVD) 等为代表的先进薄层材料生长技术，超精细原子加工和电子束光刻技术等不断发展、完善与进步，以及随后发展起来的应变自组装半导体量子点、量子线生长技术等，为纳米半导体材料的生长、制备和量子器件的研制创造了条件。目前，超晶格、量子阱材料的工业生产制备技术已很成熟，基于它的量子器件如高电子迁移率晶体管 (HEMT)、双异质结晶体管 (HBT) 和量子阱激光器 (QWLD) 等在光纤通信和移动通信领域得到了广泛的应用，并已形成了高技术产业。纳米半导体量子点和量子线结构材料制备相对困难，虽然可采用超晶格、量子阱材料生长与高空间分辨的刻蚀工艺相结合 (即所谓的“自上而下”技术) 来制备纳米半导体量子点和量子线，并可在设备空间分辨率的范围内对其形状、密度和空间分布进行人为控制，从而得到希望的结构；但由于加工带来的边缘损伤和杂质污染等，导致器件的性能与理论的预测值相差甚远。为此，在过去的近 20 年里，人们又探索发展了以半导体应变自组装和气-液-固 (V-L-S) 等为代表的所谓“自下而上”的生长技术。近年来，采用这种技术，在制备无缺陷的纳米半导体量子点、量子线材料方面获得巨大成功，特别是大功率、高性能半导体量子点激光器和量子点红外探测器的研制取得了突破性进展，展示了潜在的应用前景。下面将对纳米半导体结构材

料所特有的量子效应做扼要的介绍^[1]。

1.2.1 量子尺寸（约束）效应

1970年江琦和朱兆祥在寻找负微分电阻新器件时，提出了超晶格的概念。他们设想，如果把两种晶格匹配很好、但禁带宽度不同的半导体材料（如 AlGaAs 和 GaAs 等）交替生长成周期结构，则会在生长轴方向产生一个附加周期，由于这个周期比天然材料的晶格常数大许多倍，故称为超晶格。1971年，卓以和首先利用分子束外延（MBE）技术，生长出 AlGaAs/GaAs 这种周期结构。超晶格概念的提出和超晶格结构材料生长的实现，不仅推动了半导体物理和材料科学的发展，而且以全新的概念改变着光电器件的设计思想，使半导体器件的设计与制造从过去的所谓“杂质工程”发展到“能带工程”，为研制光电性质“可剪裁”的新型量子器件打下了基础。图 1-2 是 AlGaAs/GaAs/AlGaAs 超晶格、量子阱结构导带边和价带边能带的空间变化示意图。AlGaAs 势垒层和 GaAs 势阱层的禁带宽度和层厚分别用 E_{g1} 、 E_{g2} 和 L_w 、 L_b 表示。若 L_w 足够厚，处于相邻阱中的电子和空穴的波函数之间无重叠，即两者之间没有相互作用，仍保持其各自的分离能值，称这种量子结构为量子阱。相反，若势垒层 L_w 很薄，相邻阱中电子和空穴的束缚能级相互耦合形成微带，则称之为超晶格结构。

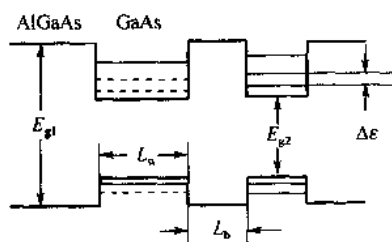


图 1-2 AlGaAs/GaAs/AlGaAs 超晶格、量子阱结构导带边和价带边能带的空间变化示意图

我们知道，当量子阱的宽度 L_w 等于或小于电子的德布罗意波长 λ_d 时（对硅和 GaAs 等半导体材料的 λ_d 分别在几纳米到几十纳米之间），处于量子阱中的电子沿量子阱生长方向的运动受到限制而不能自由运动，这时，电子的能态由块体材料的连续分布变为一系列