

材料科学与工程著作系列
HEP Series in Materials Science and Engineering



“十一五”国家重点图书

王占国 郑有炆 等 编著

半导体材料 研究进展 第一卷

Research Progress of
Semiconductor Materials
Volume 1



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

“十一五”国家重点图书

王占国 郑有炆 等 编著

半导体材料 研究进展 第一卷

**Research Progress of
Semiconductor Materials**

Volume 1

BANDAOTI CAILIAO YANJIU JINZHAN



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

图书在版编目(CIP)数据

半导体材料研究进展. 第一卷/王占国, 郑有蚪等编著. —北京:

高等教育出版社, 2012. 1

ISBN 978-7-04-030699-6

I. ①半… II. ①王… ②郑… III. ①半导体材料—研究进展 IV.

①TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 132051 号

策划编辑 刘剑波
插图绘制 尹 莉

责任编辑 刘剑波
责任校对 金 辉

封面设计 王凌波
责任印制 朱学忠

版式设计 杜微言

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 涿州市星河印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 40.5
字 数 760 千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
版 次 2012 年 1 月第 1 版
印 次 2012 年 1 月第 1 次印刷
定 价 129.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 30699-00

前 言

20 世纪 40 年代末 50 年代初, 晶体管的发明、硅单晶材料和硅集成电路 (ICs) 的研制成功, 导致了电子工业革命; 60 到 70 年代, 光导纤维材料和 GaAs 等 III - V 族化合物半导体材料及其激光器的发明, 超晶格、量子阱微结构材料和高速器件的研制成功, 使人类进入光纤通信、移动通信和高速、宽带信息网络的时代。以 GaN 和 SiC 为代表的宽禁带半导体材料因具有高热导率、高电子饱和漂移速度以及大临界击穿电压等特点, 成为研制高频、大功率、耐高温、抗辐照半导体微电子器件和电路的理想材料。III 族氮化物同时还是极好的光电子材料, 它们在通信、航空、航天、国防和半导体白光照明、大屏幕显示、紫外探测器以及全光谱太阳能光伏电池等方面都有重要的应用前景。与其他宽禁带半导体材料相比, 半导体金刚石和立方氮化硼除具有上述宽禁带材料的优点外, 还以其特有的高热导率、超硬、更宽的禁带和更高的热稳定性与化学稳定性等受到科学界的极度青睐, 被认为是终极的理想半导体材料。II - VI 族 ZnO 基材料以其高的激子结合能 (60 meV)、低的外延生长温度和大尺寸单晶衬底材料等一些独特的优点, 有望用于室温低阈值激光器、生物传感器和抗辐照紫外探测器等新型光电器件的研制, 因而受到人们的关注。半导体材料已成为 21 世纪信息技术和新能源技术发展的基础, 它的发展和应用将会使通信、高速计算、大容量信息处理、可再生清洁能源、空间防御、电子对抗以及武器装备的微型化、智能化等这些对国民经济和国家安全至关重要的领域出现巨大的技术进步, 受到了世界各国政府、科学家和高技术企业家的广泛重视。由于本书的重点是介绍近年来半导体材料的研究进展, 因而除对半导体材料的结构性能和基本物理化学性质做简要介绍外, 主要内容以近年来国内外学者在该领域发表的学术论文为基础, 结合作者及其领导的科研团队取得的最新研究成果, 经过梳理、完善而成, 力图能比较全面、系统地反映半导体材料领域, 特别是半导体低维结构材料 (量子阱、量子线和量子点材料与器件) 和宽禁带半导体材料与器件取得的最新研究成果。

全书共分 10 章, 每章的作者和主要内容如下: 第一章绪论(王占国、郑有料、叶小玲), 在简述半导体材料的过去、现在和将来的同时, 对半导体材料功能结构的演进, 半导体材料的生长机制和半导体同质、异质外延生长动力学模式, 以及近年来新发展的碳基材料——石墨烯与碳纳米管做了概述。第二章现代半导体材料制备和表征技术(陈涌海、刘祥林、徐波、吴巨), 主要内容为分子束外延(MBE)和金属有机气相外延(MOCVD 或 MOVPE)技术, 以及近年来发展起来的扫描探针显微技术、反射差分谱和扫描近场光学显微镜表征技术等。第三章元素半导体材料锗和硅(杨德仁), 包括高纯多晶、单晶锗和硅材料的制备技术, 微电子和太阳能光伏硅材料研究进展等。第四章硅基异质结构材料(成步文), 主要内容为硅基Ⅳ族异质结构和硅基化合物材料的研究进展, 包括 SiGe 合金、硅基自组装 Ge 量子点、硅基 Ge 材料和硅基化合物半导体外延材料以及硅基键合型化合物半导体材料等, 它们在极大规模集成电路和硅基光电集成等方面有着重要的应用前景。第五章Ⅲ-V 族化合物半导体材料(金鹏、王元立、朱洪亮、梁松、刘峰奇), 第一部分主要介绍以 GaAs、InP 等为代表的Ⅲ-V 族化合物体单晶材料的制备技术、研发现状及其发展趋势, 第二部分重点描述Ⅲ-V 族半导体低维量子结构材料及器件应用, 包括超晶格量子阱材料、量子级联激光材料和半导体量子点材料及其相关器件应用。第六章Ⅲ族氮化物半导体材料(陈敦军、刘斌), 内容包括Ⅲ族氮化物的基本性质和 GaN、InN、AlN 及其三元合金材料的研究现状及存在的问题, GaN 基异质结构和量子阱结构制备及其相关器件在半导体固态照明和高频、大功率微波器件应用研究方面取得的最新进展。第七章 SiC 半导体材料(徐现刚、胡小波), 内容包括 SiC 的结构和基本性质, 不同导电类型 SiC 单晶及晶片的制备技术, SiC 单晶材料的应用及研究进展等。第八章Ⅱ-VI 族半导体材料(顾书林、叶志镇), 主要内容包括 ZnO 的基本结构、性质和体单晶材料的研制现状简介, ZnO 基异质结构材料生长与器件应用, 特别是 ZnO 及其三元合金(MgZnO、BeZnO 等)的 p 型杂质掺杂研究进展, ZnSe 等其他Ⅱ-VI 族化合物及合金材料的研究现状。第九章红外半导体材料(褚君浩), 重点描述 HgCdTe 材料及其在红外焦平面器件应用方面取得的最新成就的同时, 简述了基于半导体超晶格量子阱、量子级联和量子点等新型微结构的红外材料与器件的研究进展。第十章半导体金刚石和立方氮化硼材料(廖梅勇、张兴旺), 主要内容为半导体金刚石和立方氮化硼的结构、性质和体单晶的合成与制备技术, 半导体金刚石与立方氮化硼薄膜淀积、掺杂和器件研究的现状及其发展前景展望。

本书可作为高等院校、科研院所从事电子科学与技术、微电子和光电子学、电子工程与材料科学等专业的研究生和科研工作者的参考书, 部分内容也

可作为科普读物供有兴趣的读者选读。本书文责由各章作者自负，王占国和郑有料在统稿时仅删减了各章之间的重复部分，并对各章的文字做了校对，但限于水平，书中难免存在不当和错误之处，敬请读者批评指正。

王占国 郑有料
2011年8月

目 录

第一章 绪论	1
1.1 半导体材料发展简史	7
1.2 半导体材料功能结构的演进	11
1.2.1 半导体三维结构材料	11
1.2.2 半导体低维结构材料	12
1.3 半导体材料生长动力学模式	15
1.3.1 半导体材料生长方法概述	16
1.3.2 块状半导体晶体生长动力学	17
1.3.3 半导体异质结构材料外延生长动力学	20
1.3.4 半导体纳米材料的气-液-固(VLS)反应生长动力学	24
1.4 碳基材料——石墨烯与碳纳米管	26
1.4.1 石墨烯	26
1.4.2 碳纳米管	27
参考文献	28
第二章 现代半导体材料制备和表征技术	31
2.1 现代半导体材料制备技术	37
2.1.1 引言	37
2.1.2 分子束外延技术	37
2.1.3 金属有机气相外延技术	51
2.1.4 其他外延生长技术	69
2.2 现代半导体材料表征技术	69
2.2.1 引言	69
2.2.2 扫描探针显微技术	70
2.2.3 反射差分谱	82
2.2.4 扫描近场光学显微镜	90
参考文献	96

第三章 元素半导体材料锗和硅	105
3.1 锗的制备技术和应用进展	112
3.1.1 锗的研究和应用	112
3.1.2 锗的基本性质	113
3.1.3 金属锗的制备	115
3.1.4 高纯锗的制备	116
3.1.5 锗单晶的制备	117
3.2 高纯多晶硅的制备技术	118
3.2.1 硅的基本性质和应用	118
3.2.2 金属硅的制备技术	122
3.2.3 化学法制备多晶硅技术	123
3.2.4 物理冶金法制备多晶硅技术	127
3.3 微电子硅材料进展	131
3.3.1 微电子硅材料的研究和应用	131
3.3.2 大直径硅晶体的生长和加工	133
3.3.3 晶体硅的缺陷工程和杂质工程	140
3.3.4 外延硅薄膜的生长	147
3.3.5 新型硅基薄膜	150
3.3.6 纳米硅制备及其在纳电子的应用	154
3.3.7 硅基发光和硅基光电子	158
3.4 太阳能硅材料进展	163
3.4.1 太阳能硅材料的研究及应用	163
3.4.2 直拉硅单晶的生长和加工	166
3.4.3 铸造多晶硅的生长和加工	171
3.4.4 非晶硅薄膜的进展	180
3.4.5 带硅的应用和进展	185
3.4.6 纳米硅太阳能电池的应用	188
参考文献	189
第四章 硅基异质结构材料	193
4.1 引言	199
4.2 硅基Ⅳ族异质结构材料	200
4.2.1 SiGe 合金材料	201
4.2.2 自组装 Ge 量子点材料	204
4.2.3 硅基 Ge 材料	212

4.2.4 硅基 GeSn 和 SiGeSn 合金材料	218
4.3 硅基化合物半导体材料	227
4.3.1 硅基化合物半导体外延材料	227
4.3.2 硅基键合型半导体材料	229
参考文献	231
第五章 III - V 族化合物半导体材料	235
5.1 III - V 族化合物半导体单晶材料	241
5.1.1 引言	241
5.1.2 III - V 族化合物体单晶材料的主要生长技术简介	244
5.1.3 GaAs 体单晶材料	246
5.1.4 InP 体单晶材料	248
5.1.5 GaP 体单晶材料	249
5.1.6 InAs 体单晶材料	249
5.1.7 GaSb 体单晶材料	250
5.1.8 其他 III - V 族化合物半导体单晶材料简介	251
5.1.9 主要 III - V 族化合物单晶材料的发展趋势	251
5.2 半导体低维量子结构材料	252
5.2.1 III - V 族半导体多量子阱材料和器件	252
5.2.2 量子级联材料和器件	272
5.2.3 量子点材料和器件	293
参考文献	297
第六章 III 族氮化物半导体材料	311
6.1 引言	317
6.2 III 族氮化物半导体的基本特征	317
6.2.1 III 族氮化物的晶体结构	317
6.2.2 III 族氮化物的极化特征	318
6.3 III 族氮化物材料的制备	320
6.3.1 GaN 材料	320
6.3.2 InN 材料	333
6.3.3 AlN、AlGaN 合金生长及掺杂	339
6.4 GaN 基异质结构及相关器件	342
6.4.1 AlGaN/GaN 异质结构及相关器件	342
6.4.2 AlN/GaN 异质结构及相关器件	344

6.4.3	AlInN/GaN 异质结构及相关器件	345
6.5	GaN 基量子阱结构及相关器件	345
6.5.1	InGaN/GaN 量子阱结构及相关器件	346
6.5.2	AlGaIn/GaN 量子阱结构及相关器件	349
6.5.3	非极性和半极性氮化物量子阱结构及相关器件	350
	参考文献	351
第七章	SiC 半导体材料	357
7.1	SiC 的结构和基本性质	363
7.2	SiC 单晶材料的研究进展	365
7.3	升华法生长 SiC 单晶	369
7.3.1	Lely 法	369
7.3.2	改进 Lely 法	370
7.3.3	低微管密度、低位错密度 SiC 单晶生长探索	372
7.4	不同导电类型 SiC 单晶生长	375
7.4.1	半绝缘 SiC 单晶生长技术	376
7.4.2	n 型和 p 型 SiC 单晶生长技术	380
7.5	溶液法和高温化学气相沉积法生长 SiC 单晶	384
7.5.1	溶液法生长 SiC 单晶	385
7.5.2	高温化学气相沉积 (HTCVD) 法生长 SiC 单晶	386
7.6	SiC 单晶加工技术	387
7.6.1	外延对 SiC 衬底片的技术要求	387
7.6.2	SiC 单晶片的制备工艺路线	388
	参考文献	394
第八章	II - VI 族半导体材料	399
8.1	ZnO 的基本结构	406
8.2	ZnO 的基本性质	409
8.2.1	ZnO 半导体的晶格动力学性质	411
8.2.2	ZnO 半导体的光学性质	414
8.2.3	ZnO 半导体的电学性质	418
8.3	ZnO 单晶的制备技术	422
8.4	ZnO 薄膜的外延生长	427
8.4.1	MOCVD 生长 ZnO 薄膜	428
8.4.2	MBE 生长 ZnO 薄膜	431

8.4.3	PLD 生长 ZnO 薄膜	433
8.4.4	磁控溅射生长 ZnO 薄膜	435
8.5	ZnO 薄膜的掺杂与性质	435
8.5.1	ZnO 中的本征点缺陷和非故意掺杂	435
8.5.2	ZnO 的 n 型掺杂	436
8.5.3	ZnO 的 p 型掺杂	437
8.5.4	ZnO 稀磁半导体	444
8.6	ZnO 基三元合金材料	445
8.6.1	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ 合金	447
8.6.2	$\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ 合金	450
8.6.3	$\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{O}$ 合金	452
8.6.4	$\text{ZnO}_{1-x}\text{X}_x$ 合金	453
8.7	ZnO 基低维结构材料	454
8.7.1	ZnO 低维纳米材料的制备方法	455
8.7.2	ZnO 低维纳米材料的性质	459
8.8	其他 II - VI 族半导体材料及其合金材料	463
8.8.1	II - VI 族化合物半导体材料的制备与掺杂	465
8.8.2	II - VI 族化合物的光学性质	469
8.8.3	ZnSe 基化合物半导体异质结构	471
8.8.4	ZnSe 发光器件的寿命限制	473
8.8.5	II - VI 族半导体的其他应用	474
	参考文献	475

第九章	红外半导体材料	479
9.1	概述	485
9.1.1	引言	485
9.1.2	HgCdTe 和相关光电传感材料和器件发展概况	486
9.2	能带结构	494
9.2.1	窄禁带半导体能带结构概述	494
9.2.2	能带参数	499
9.3	光学和电学性质	507
9.3.1	光学性质	507
9.3.2	输运性质	516
9.4	红外光电探测器	529
9.4.1	光电导器件	531

9.4.2 光伏器件	538
9.5 相关红外材料	540
9.5.1 半导体低维结构红外材料	540
9.5.2 热敏红外材料	541
9.5.3 红外光学薄膜	543
参考文献	549
 第十章 半导体金刚石和立方氮化硼材料	553
10.1 引言	559
10.2 金刚石的结构和性能	560
10.3 单晶金刚石的合成	562
10.3.1 金刚石的化学气相沉积	562
10.3.2 原子级表面金刚石薄膜的生长	564
10.3.3 单晶金刚石的高速生长	566
10.4 金刚石中的杂质和半导体掺杂	568
10.4.1 p 型掺杂	569
10.4.2 n 型掺杂	572
10.5 金刚石的表面和界面性质	575
10.5.1 氢终端金刚石表面	575
10.5.2 氧终端金刚石表面	576
10.5.3 金属/半导体金刚石接触	576
10.6 半导体金刚石器件	578
10.6.1 功率器件	578
10.6.2 光电器件	582
10.6.3 半导体金刚石异质结	588
10.6.4 金刚石的其他应用	588
10.7 立方氮化硼的结构、性质及制备方法	590
10.7.1 氮化硼的结构	590
10.7.2 立方氮化硼的基本性质及应用前景	592
10.7.3 立方氮化硼薄膜的制备及表征	595
10.8 立方氮化硼薄膜的研究进展	603
10.8.1 立方氮化硼薄膜的应力弛豫及厚膜制备	604
10.8.2 立方氮化硼薄膜的界面微结构研究	606
10.8.3 立方氮化硼薄膜的异质外延生长	608
10.8.4 立方氮化硼薄膜的力学性质研究	610

10.8.5 立方氮化硼薄膜的电学及光学性质研究 612

10.9 总结和展望 615

参考文献 617

Contents

Chapter 1	Introduction	3
1.1	History of semiconductor materials development	7
1.2	Evolution of functional structures of semiconductor materials	11
1.2.1	Bulk materials of semiconductors	11
1.2.2	Low-dimensional structure materials of semiconductors	12
1.3	Dynamic modes of semiconductor materials growth	15
1.3.1	Growth techniques of semiconductor materials	16
1.3.2	Growth dynamics of bulk semiconductor materials	17
1.3.3	Epitaxial growth dynamics in heterostructural semiconductor materials	20
1.3.4	VLS growth dynamics of semiconductor nanomaterials	24
1.4	Carbon-based materials—graphene and carbon nanotube	26
1.4.1	Graphene	26
1.4.2	Carbon nanotube	27
	References	28
Chapter 2	Methods for Fabrication and Characterization of Modern Semiconductor Materials	33
2.1	Fabrication methods of modern semiconductor materials	37
2.1.1	Introduction	37
2.1.2	Molecular beam epitaxy	37
2.1.3	Metalorganic vapour phase epitaxy	51
2.1.4	Other epitaxy methods	69
2.2	Advanced methods for semiconductor materials characterization	69
2.2.1	Introduction	69
2.2.2	Scanning probe microscope	70
2.2.3	Reflectance-difference spectroscopy	82

2.2.4 Scanning near-field optical microscope	90
References	96

Chapter 3 Element Semiconductor Materials: Germanium and Silicon

3.1 Fabrication and application of germanium	112
3.1.1 Application of germanium	112
3.1.2 Property of germanium	113
3.1.3 Fabrication of metallurgical germanium	115
3.1.4 Fabrication of high purity germanium	116
3.1.5 Fabrication of single crystal germanium	117
3.2 Fabrication of high purity silicon	118
3.2.1 Property and application of silicon	118
3.2.2 Fabrication of metallurgical silicon	122
3.2.3 Chemical process for the fabrication of high purity silicon	123
3.2.4 Fabrication of up-grade metallurgical silicon	127
3.3 Silicon used for microelectronics	131
3.3.1 Application of silicon used for microelectronics	131
3.3.2 Growth and process of larger diameter CZ silicon	133
3.3.3 Defect engineering and impurity engineering of CZ silicon	140
3.3.4 Epitaxy silicon thin film	147
3.3.5 Silicon based thin films	150
3.3.6 Nano-silicon fabrication and its application in nano-electronics	154
3.3.7 Silicon based opto-electronic light emitting materials	158
3.4 Silicon used for photovoltaic	163
3.4.1 Application of silicon used for photovoltaic	163
3.4.2 Growth and process of CZ silicon	166
3.4.3 Growth and process of mc-silicon	171
3.4.4 Amorphous silicon thin film	180
3.4.5 Ribbon silicon	185
3.4.6 Nano-silicon in photovoltaic	188
References	189

Chapter 4 Si-based Heterostructure Materials

4.1 Introduction	199
------------------------	-----

4.2	Research progress on Si-based group – IV heterostructure materials	200
4.2.1	SiGe alloy	201
4.2.2	Self-organized Ge quantum dots	204
4.2.3	Ge on Si substrate	212
4.2.4	GeSn and SiGeSn alloys on Si substrate	218
4.3	Research progress on Si-based compound semiconductors	227
4.3.1	Epitaxial compound semiconductors on Si substrate	227
4.3.2	Compound semiconductors bonded on Si substrate	229
	References	231
Chapter 5	III – V Compound Semiconductor Materials	237
5.1	III – V compound semiconductor single crystal materials ...	241
5.1.1	Introduction	241
5.1.2	Ingot growth technology of III – V compound bulk single crystal	244
5.1.3	GaAs bulk single crystal	246
5.1.4	InP bulk single crystal	248
5.1.5	GaP bulk single crystal	249
5.1.6	InAs bulk single crystal	249
5.1.7	GaSb bulk single crystal	250
5.1.8	Introduction of other III – V compound bulk single crystals	251
5.1.9	Development trend of principal III – V compound bulk single crystals	251
5.2	Low-dimensional semiconductor quantum structural materials	252
5.2.1	III – V compound multiple quantum well materials and devices	252
5.2.2	Quantum cascade materials and devices	272
5.2.3	Quantum dot materials and devices	293
	References	297
Chapter 6	III – Nitride Semiconductor Materials	313
6.1	Introduction	317
6.2	Fundamental properties of III – nitride semiconductors	317
6.2.1	Crystal structures of III – nitrides	317

6. 2. 2	Polarization properties of III – nitrides	318
6. 3	The growth of III – nitride materials	320
6. 3. 1	GaN semiconductor	320
6. 3. 2	InN semiconductor	333
6. 3. 3	AlN, AlGaN alloys and doping of AlGaN	339
6. 4	III – nitride heterostructures and related devices	342
6. 4. 1	AlGaN/GaN heterostructure and devices	342
6. 4. 2	AlN/GaN heterostructure and devices	344
6. 4. 3	AlInN/GaN heterostructure and devices	345
6. 5	III – nitride quantum well structures and related devices	345
6. 5. 1	InGaN/GaN quantum well structure and devices	346
6. 5. 2	AlGaN/GaN quantum well structure and devices	349
6. 5. 3	Non-polar and semi-polar III -nitride quantum well structures and devices	350
References		351
Chapter 7	SiC Semiconductor Materials	359
7. 1	Structures and basic properties	363
7. 2	Progress in the research of SiC single crystal materials	365
7. 3	Sublimation growth of SiC single crystal	369
7. 3. 1	Lely method	369
7. 3. 2	Modified Lely method	370
7. 3. 3	Exploration of growth of SiC single crystal with low density micropipe and dislocation	372
7. 4	Growth of SiC single crystals with different electrical conduction behaviors	375
7. 4. 1	Crystal growth technology of semi-insulating SiC	376
7. 4. 2	Crystal growth technologies of n-type and p-type conduction SiC	380
7. 5	Crystal growth of SiC by solution and high temperature chemical vapor deposition method	384
7. 5. 1	Solution method	385
7. 5. 2	High temperature chemical vapor deposition method	386
7. 6	SiC single crystal processing technology	387
7. 6. 1	Requirement of epitaxial growth for SiC substrate	387
7. 6. 2	Route map of SiC substrate processing	388