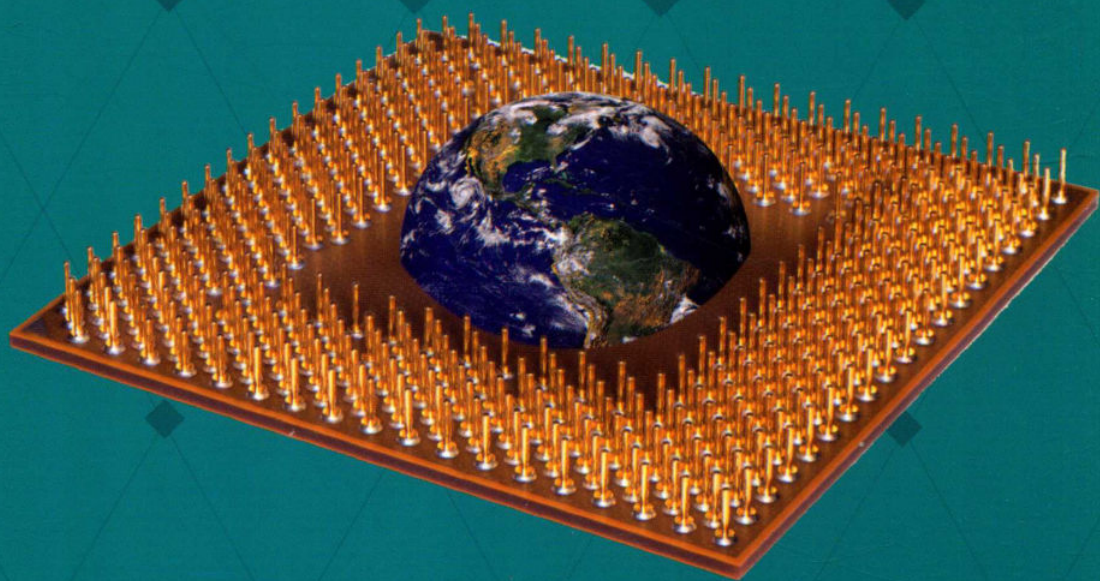


半导体材料



王如志 刘维 刘立英 编著

清华大学出版社

半导体材料

王如志 刘维 刘立英 编著

贵州师范学院内部使用

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本书是为材料、物理及电子信息等本科专业编写的教材,介绍了半导体材料的结构特性、制备工艺、测试表征、发展历程及研究前沿。全书共分5章,第1章为半导体材料概述;第2章为典型半导体材料;第3章为半导体材料的制备与工艺;第4章为纳米半导体材料;第5章为半导体材料测试与表征;附录为典型半导体材料的性能参数。本书尽量避免过多的理论阐述,结合作者多年科研积累,力求采用通俗易懂的语言讲清楚半导体材料的基本内容与思想方法,并着重突出了近年来纳米半导体材料发展及相应的新的理论成果、技术方法与器件应用。

本书可作为从事半导体材料及相关研究的科研人员和相关专业研究生的参考书。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

半导体材料/王如志,刘维,刘立英编著. —北京:清华大学出版社,2019.12

ISBN 978-7-302-54297-1

I. ①半… II. ①王… ②刘… ③刘… III. ①半导体材料—高等学校—教材 IV. ①TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 271684 号

责任编辑:袁 琦

封面设计:何凤霞

责任校对:赵丽敏

责任印制:丛怀宇

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

社总机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印装者:三河市宏图印务有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:10.25

字 数:245 千字

版 次:2019 年 12 月第 1 版

印 次:2019 年 12 月第 1 次印刷

定 价:48.00 元

产品编号:063300-01

前言

半导体材料涉及材料科学、凝聚态物理、微纳加工技术与电子信息等多学科的交叉领域,是应用微电子和光电子技术的基础,是推动现代信息技术蓬勃发展的关键元素。2014年,诺贝尔物理学奖授予第三代半导体典型材料 GaN 的制备及其 LED 应用,激发了人们对于以 GaN 为代表的第三代半导体材料研究的热情以及对半导体材料相关知识学习的强烈愿望。近年来,半导体材料在飞速发展的 5G 技术与中美贸易战中反复提及的“卡脖子”芯片中的重要应用,特别是中国在半导体芯片材料及技术上的短板尤其引起了人们的关注与重视。目前市面上的半导体材料相关教材较为缺乏,且知识陈旧,主要针对第一代半导体——Si 基半导体相关理论知识,远不能跟上目前半导体材料技术日新月异的发展速度,尤其是纳米半导体材料方面。基于此,本书定位于理工科院校的本科生,期望为培养新一代半导体材料技术人才做出贡献。尤其是目前经典半导体材料技术已发展到极限,本书将重点突出第三代半导体与纳米半导体材料的相关基础理论与工艺技术,为下一代半导体材料技术人才的培养储备良好的基础知识,让读者了解半导体材料的重要性及其应用基本原理、未来发展的技术难点与关键点,从而激发更多人投身于半导体材料事业,逐步改善我国半导体材料产业落后的局面。

本书由王如志负责总体规划、章节设计及主要内容构思,第 1 章由刘维撰写,第 2 章由刘立英撰写,其余章节与附录由王如志撰写并且对书稿进行了统编。

本书得到了北京工业大学“京华人才”支持计划与北京工业大学本科重点建设教材项目的经费资助。此外,我的部分研究生参与了本书的文档编辑,格式规范及图表处理工作,在此一并表示衷心的感谢。

作者

2019 年 10 月

目 录

第 1 章 半导体材料概述.....	1
1.1 半导体材料的发展与应用	1
1.2 半导体材料的概念与性质	8
1.2.1 半导体材料的概念.....	8
1.2.2 半导体材料的性质	16
第 2 章 典型半导体材料	19
2.1 硅、锗单质半导体材料	19
2.1.1 硅	19
2.1.2 锗	24
2.2 II-VI 族化合物半导体材料	29
2.2.1 光学性质	32
2.2.2 杂质自补偿特性	33
2.2.3 应用概述	33
2.3 III-V 族化合物半导体材料	34
2.3.1 基本性质	37
2.3.2 晶体结构、化学键和极性.....	37
2.3.3 部分重要 III-V 族半导体材料的应用	39
2.4 非晶半导体材料.....	40
2.4.1 非晶半导体物理特性	40
2.4.2 非晶态半导体制备	42

2.4.3	非晶态半导体特性分析	42
2.4.4	非晶态半导体的应用	43
2.5	有机半导体材料	44
2.5.1	有机半导体材料的基本性质	44
2.5.2	有机半导体材料的分类	45
2.5.3	有机半导体材料的应用	51
第3章	半导体材料的制备与工艺	53
3.1	半导体单晶的制备方法	53
3.1.1	单晶提纯	53
3.1.2	单晶生长	56
3.1.3	晶片的制备	61
3.2	半导体薄膜生长方法	63
3.2.1	外延生长介绍	63
3.2.2	真空蒸发镀膜法	64
3.2.3	溅射法镀膜	67
3.2.4	离子成膜技术	68
3.2.5	化学气相沉积法	70
第4章	纳米半导体材料	72
4.1	纳米半导体材料的物理效应和特性	72
4.1.1	半导体材料的物理效应	73
4.1.2	纳米半导体材料的基本特性	76
4.2	一维硅、锗纳米半导体	77
4.2.1	硅纳米线	77
4.2.2	硅纳米管	79
4.2.3	锗纳米线	79
4.3	一维氧化锌纳米材料	80
4.3.1	一维氧化锌纳米材料的制备方法	81
4.3.2	一维氧化锌纳米材料的应用	84
4.4	碳纳米管	85
4.4.1	碳纳米管的结构	85
4.4.2	碳纳米管的性质	87
4.4.3	碳纳米管的制备	88
4.4.4	碳纳米管的纯化方法	91
4.4.5	碳纳米管的应用	91
4.4.6	表征技术	93
4.5	其他半导体量子材料	94
4.5.1	半导体量子点材料	94

4.5.2 半导体量子线材料	98
第5章 半导体材料测试与表征	102
5.1 半导体材料微区电阻测试技术	103
5.1.1 微区薄层电阻测试方法	104
5.1.2 微区电阻测试方法的基本原理	104
5.1.3 四探针测试方法	105
5.2 霍尔效应测试方法	107
5.2.1 霍尔效应的基本原理	107
5.2.2 霍尔测试样品	109
5.2.3 霍尔测试条件	110
5.3 俄歇电子能谱	111
5.3.1 俄歇能谱测试系统	111
5.3.2 俄歇电子能谱表面分析技术	112
5.3.3 俄歇电子谱在半导体领域中的典型应用	114
5.4 红外光谱分析技术	117
5.4.1 傅里叶变换红外光谱优点	118
5.4.2 傅里叶变换红外光谱测试系统	118
5.4.3 红外光谱测试样品制备	120
5.4.4 测试条件	121
5.5 扫描探针显微镜	121
5.5.1 扫描隧道显微镜	121
5.5.2 原子力显微镜	125
5.5.3 扫描近场光学显微镜	128
附录 A Si 半导体特性参数	132
A.1 基本参数(300K)	132
A.2 能带结构与载流子浓度	133
A.3 电学性质	133
A.4 光学性质	133
A.5 热力学性能	133
附录 B Ge 半导体特性参数	134
B.1 基本参数(300K)	134
B.2 能带结构与载流子浓度	135
B.3 电学性质	135
B.4 光学性质	135
B.5 热力学性能	135

附录 C C 半导体特性参数	136
C.1 基本参数(300K)	136
C.2 能带结构与载流子浓度	137
C.3 电学性质	137
C.4 热力学性能	137
附录 D GaAs 半导体特性参数	138
D.1 基本参数	138
D.2 能带结构与载流子浓度	139
D.3 电学性质	139
D.4 热力学性能	139
附录 E GaN 半导体特性参数	140
E.1 纤锌矿型 GaN 基本参数	140
E.2 力学性能相关参数	141
E.3 纤锌矿型 GaN 波传播特性	141
E.4 闪锌矿型 GaN 力学性能相关参数	142
E.5 闪锌矿型 GaN 波传播特性	142
E.6 GaN 的热性能参数	143
E.7 纤锌矿型 GaN 电学和光学特性	143
E.8 闪锌矿型 GaN 电学和光学特性	145
附录 F AlN 半导体特性参数	146
F.1 与纤锌矿机械性能相关的参数	146
F.2 与闪锌矿机械性能相关的参数	147
F.3 闪锌矿型 AlN 波传播特性	147
F.4 纤锌矿型 AlN 的热性能相关参数	147
F.5 纤锌矿型 AlN 的光电性能相关参数	148
F.6 闪锌矿型 AlN 的光电性能相关参数	149
参考文献	151

第1章

半导体材料概述

1.1 半导体材料的发展与应用

半导体现象在 19 世纪被发现,随后半导体材料引起了人们的关注与重视。英国的法拉第(M. Faraday)在 1833 年发现硫化银的电阻随着温度的上升而减小,这种现象与金属的电阻随温度的上升而增大的现象相反,这属于一种典型的半导体现象。法国的贝克勒尔(A. E. Becquerel)在 1839 年发现了半导体的光生伏特效应,即半导体与电解质接触在光照条件会产生电流、电压的现象。随后,一些半导体效应与现象逐渐被发现。英国的史密斯(W. Smith)在 1873 年发现了某些晶体材料在光照下电导率增加的光电导效应。德国的布劳恩(F. Braun)在 1874 年发现了现代半导体最重要的应用特性——半导体的整流效应,观察到某些硫化物的电导与所加电压方向相关,正向电压导通,反向电压截止。此外,英国的舒斯特(A. Schuster)在同年也发现了铜与氧化铜的整流效应。显著不同于普通金属的半导体效应在 1880 年以前就被发现了,但“半导体”这个名词大约到 1911 年才被考尼白格(J. Konigsberger)和维斯(I. Weiss)首次提出。而对于半导体材料以上基本特性测试及其物理根源分析直到 1947 年才由美国的贝尔实验室完成。

半导体材料自正式确认与提出以来,发展迅速,直至今日,已经历几代的发展。通常,硅、锗元素半导体材料被认为是第一代半导体。以硅基半导体为代表的第三代半导体材料技术成熟,发展广泛,现在已被应用到社会生活各个领域,成为现代社会发展的技术基石。第二代半导体材料一般指一些化合物,其发展主要是在第一代半导体材料发展过程中发现并应用的。第二代半导体材料包括:砷化镓(GaAs)、锑化铟(InSb)等二元化合物半导体;GaAsAl、GaAsP 等三元化合物半导体,还包括一些固溶体半导体,如 Ge-Si、GaAs-GaP;非晶半导体;酞菁、酞菁铜、聚丙烯腈等有机半导体等。在第二代半导体中,砷化镓半导体材料制备与应

用技术最为成熟。第三代半导体材料通常又被称为宽禁带(宽带)半导体材料(禁带宽度一般大于 2.2eV)。代表性宽带半导体材料主要包括碳化硅(SiC)、氮化镓(GaN)、氧化锌(ZnO)、金刚石、氮化铝(AlN)等。与第一代、第二代半导体材料相比,由于第三代半导体具有禁带宽度大、击穿电场高、热导率大、电子饱和漂移速度高、介电常数小等独特的性能,因此在光电器件、电力电子、射频微波器件、激光器和探测器件等方面展现出巨大的应用潜力,当前成为国际半导体研究的热点研发领域。新近开展的第四代半导体材料主要指以量子阱、量子线和量子点为代表的一些低维半导体。

半导体材料是在应用的基础上逐步发展起来的。半导体材料最初主要是利用方铅矿、黄铁矿等的整流效应制作检波器件。到1927年,美国物理学家已成功研制了可初步用于工业的硒整流器和氧化亚铜整流器。1931年,兰治(Lange)和伯格曼(Bergmann)成功研制了硒光伏电池。1932年,德国科学家先后成功研制硫化铅、硒化铅和碲化铅等半导体红外探测器,并在第二次世界大战时的侦察机和战舰中得到了应用,英国曾利用红外探测器多次侦察到了德国的飞机。即使在现代战争中,半导体红外探测器仍扮演着重要的角色。虽然20世纪初期半导体材料的应用研究非常活跃,但是人们对半导体材料的物理本质的了解还是很肤浅的。

20世纪20年代,固体物理与量子力学飞速发展,尤其是能带理论日益完善,人们开始深入地理解半导体材料中的电子态和电子输运过程,并对半导体材料中的结构性能、杂质和缺陷行为有了更深刻的认识。同时也深刻认识到,半导体材料的晶体完整性与纯度对器件的应用发展至关重要,因此半导体材料提纯技术也得到了发展,半导体材料的器件发展应用到了一个新的层次。1947年12月,美国贝尔实验室的巴丁(J. Bardeen)和布拉顿(W. Brattain)公布了半导体发展史中里程碑的发明——锗点接触晶体管。这是第一个具有电流放大作用的半导体三极晶体管。该晶体管结构很简单,将两根非常细、相距很近的金属针尖扎在锗的表面,在一个探针上加正电压,在另外一个探针上加负电压,现在分别称为发射极和集电极,N型锗就变成了一个基极,这样就形成了一个有放大作用的PNP晶体管。1948年1月,肖克莱(W. Shockley)进一步地针对锗点接触晶体管结构不稳定的缺点,首先提出了面接触式的结型晶体管结构设计,这是真正具有实用价值的现代半导体晶体管雏形。它的发明引发了现代微电子学与集成电路的革命,成为半导体器件发展历史上的最重要的一个里程碑。基于半导体晶体管的发明,巴丁、布拉顿和肖克莱因此获得了1956年诺贝尔物理学奖。

为进一步改善晶体管的半导体性能及其工作稳定性,随着半导体晶体管的发明,半导体材料的制备技术得到了迅速发展。1950年,美国的蒂尔(G. K. Teal)和里特尔(J. B. Little)把波兰人丘克劳斯基(J. Czochralski)在1918年用于测定金属结晶速率的直拉法工艺移植到锗单晶生长上,首次制备出了高纯度的锗单晶。1952年,美国的普凡(W. G. Pfann)利用高频感应加热发明了无坩埚悬浮区熔提纯法(FZ法),制备出更高纯度的锗单晶。此外,1956年,西门子公司多年发展的三氯氢硅还原法使硅中活性杂质浓度降到 10^{-9} (ppb)以下;采用硅烷法制备的多晶硅中硼、磷含量低于 2.5×10^{-11} ,活性杂质浓度低于 1×10^{-11} ,同时,为进一步降低半导体器件成本,大直径硅单晶的制备也在飞速发展,目前12英寸单晶硅已成为了主流商业产品。基于半导体材料提纯与制备技术的发展,1958年第一块锗集成电路研制成功,开辟了现代微电子技术的新纪元。硅半导体在微电子技术领域获得了广泛

的应用,但硅半导体材料为间接带隙,限制了其在光学器件方面的应用。因此,直接带隙半导体也引起了人们的关注与重视。20世纪50年代,人们就开始了对具有直接带隙的Ⅲ-V族化合物半导体如砷化镓、磷化铟(InP)等材料进行了理论与实验探索。随后在制备技术上取得了系列的进展与突破,20世纪60年代初发展的水平布里奇曼(Bridgman)法(horizontal bridgman method, HB法)和液封直拉法(liquid encapsulation czochralski method, LEC法),以及后来(1986年)发展起来的垂直梯度凝固法(vertical gradient freeze method, VGF法),均生长出了高质量的砷化镓、磷化铟和锑化镓(GaSb)等单晶半导体材料。制备技术发展过程中通过结合半导体液相外延(liquid phase epitaxy, LPE)和气相外延(vapor phase epitaxy, VPE或chemical vapor deposition, CVD)生长技术,使得化合物半导体材料在微波和光电领域得到了广泛的应用。此外,在半导体材料制备技术中,存在制约半导体器件发展与应用的一个关键问题——衬底匹配材料,大的晶格失配导致的高密度缺陷使器件性能难以提高,所以解决衬底匹配问题是半导体材料制备技术中的关键。例如,2015年国家技术发明一等奖授予了南昌大学的江益风团队的“硅衬底高光效氮化镓基蓝色发光二极管”项目,他们的主要贡献就是通过多年技术攻关,成功地解决了硅衬底外延生长氮化镓半导体材料的晶格适配问题。此外,从半导体异质结构材料生长制备技术发展的角度看,已由晶格匹配、小失配材料体系向应变补偿和大失配异质结构材料体系发展。如何避免和消除大失配异质结构材料体系在界面处存在的大量位错和缺陷,也成为材料制备中迫切需要解决的关键科学问题之一,它的解决将为材料科学工作者提供一个广阔的创新空间。近年来,发展柔性衬底技术等异质外延技术,进一步提高外延材料的质量与拓展半导体器件的应用领域,也成为新一代半导体材料体系走向大规模应用需要解决的关键科学与技术问题。

基于半导体材料技术日益成熟,随着半导体器件小型化与集成化的发展,集成电路芯片出现了,硅大规模集成电路的发明是半导体器件发展历史上的重要里程碑之一。集成电路首先是由美国的基尔比(J. S. Kilby)和诺伊斯(R. N. Noyce)于1958年发明的。随着半导体无位错单晶制备技术进一步发展,尤其20世纪七八十年代以来,对于硅半导体中的杂质、缺陷及其相关生长动力学系统研究,以及半导体材料外延制备技术的发展和完善,并成功引入了二氧化硅作为掩膜窗口的平面晶体管工艺,使得硅器件及其集成电路迅速发展。大规模集成电路为计算机、网络的发展打下了基础。1965年,英特尔(Intel)创始人之一摩尔(G. Moore)提出了半导体领域最著名的摩尔定律。按照摩尔定律,集成电路的集成度以每18~24个月翻一番的速度发展,最近计算机芯片的最小线度已经达到7nm,并已经向5nm制程逼近,每一个芯片上包含了上百亿个元件。基于现代半导体技术发展进步,我国2016年研制世界运算速度最快的超级计算机“神威·太湖之光”,运算速度已超过每秒十亿亿次,这将为各种高速运算、海量信息处理和转换提供了有力的工具。

1962年,美国通用电气公司的霍尔等发明了半导体激光器。1963年,美国的克勒默(H. Kroemer)和苏联的阿尔费罗夫(Z. I. Alferov)各自独立地提出了双异质结激光器原理,进一步提升了半导体激光器的性能,使之可以在室温下连续工作。半导体激光器的发明与应用是半导体器件发展历史上又一个里程碑进展。基于半导体激光器的发明与应用,克勒默、阿尔费罗夫和基尔比也因此获得了2000年的诺贝尔物理学奖。当今社会,以半导体激光器为核心的半导体光电技术及其相关应用(如光纤通信、宽带网)已成为支撑社会经济

发展的基石。光纤通信的两个主要窗口分别在 $1.55\mu\text{m}$ 和 $1.3\mu\text{m}$ 处。前者大都用于长距离、高速率的光通信系统,后者主要用于短距离局域通信网。基于半导体激光器技术并通过探测器及光放大器对光纤通信中光学信息的发射、传播、放大、接收,组成了现代社会高性能、高速率、高容量的新一代核心通信系统。此外,光盘存储和激光测距、激光打印等是半导体激光器的另一个重大应用领域。如 CD 盘(只读声盘)、DVD 盘(数字可视盘)所用的激光器波长分别为 780nm 、 670nm 和 650nm ,由激光器将信息“写”入光盘,或者从光盘上“读”出声音或光信号。激光器的波长越短,光盘存储密度就越高。当前,波长为 410nm 的 InGaN 蓝光激光器得到了广泛应用,可将光盘的存储量显著提升。另外,波长为 $630\sim 670\text{nm}$ 的 InGaAlP 激光器已逐步取代了 He-Ne 气体激光器,并在激光测距、激光打印、激光医疗仪器中得到了重要的应用。

近年来,基于半导体高频器件的一个重要应用——无线通信引起了人们广泛重视并已逐步渗透到日常生活中的各个领域。20 年前的无线电通信工作频率为 $150\sim 500\text{MHz}$,最近 20 年来出现的移动电话工作频率为 $0.9\sim 2\text{GHz}$,而微波通信、多媒体卫星通信的工作频率分别为 $4\sim 6\text{GHz}$ 和 $10\sim 20\text{GHz}$ 。一般而言,基于传统的硅基半导体器件的工作频率只能满足普通低速无线电通信的需要,砷化镓等高频半导体器件的出现将为高速宽带移动通信工具提供技术基础。因此,研发高频半导体材料也成为半导体新材料的一个重要研究方向。如最近发展的锗化硅双极晶体管的最高频率可达 210GHz ,将为高速宽带无线通信提供良好的终端器件保障。

自 20 世纪 90 年代以来,以氮化镓为代表的宽禁带半导体材料的发展和器件应用使得半导体技术能更广泛地应用人类发展的各个领域。氮化镓基材料与传统半导体材料(如锗、硅、砷化镓、磷化铟等)相比,具有耐高温、抗辐射、耐酸碱腐蚀、击穿电压高、电子饱和漂移速度大等优点,因此它特别适合制备在高温、大功率等苛刻环境下工作的半导体器件。例如,AlGaIn/GaN 异质结双极晶体管具有线性好、电流容量大、阈值电流均匀等优点,可应用在线性度要求高、工作环境苛刻的大功率微波系统中,如军用雷达、宽带通信等,还可以应用于在苛刻环境下工作的智能机器人等系统中。此外氮化镓基材料在全色显示和全固态半导体白光照明等具有巨大商业应用前景的领域。例如,氮化镓基的蓝色、绿色发光管(LED)从根本上解决了原有 LED 三基色的缺色问题,是全彩色显示不可缺少的关键器件;它的出现使白光半导体固态照明光源成为现实,特别是高效率白光发光二极管作为新型高效节能固体光源,使用寿命超过 10 万小时,可以比白炽灯节电 $5\sim 10$ 倍,从而达到节约资源和减少环境污染的双重目的,这种绿色照明光源已在世界范围内引发一场新的照明电光源革命。

另外一个宽带半导体材料研发热点是氧化锌基材料及其器件应用,与其他宽禁带半导体材料相比,氧化锌基材料具有较高的激子结合能(60meV)、极好的抗辐照性能、较低的外延生长温度和可选择的衬底材料等独特的优点,使其有望用于紫外发光二极管与低阈值激光器、紫外探测器、生物传感器以及抗辐照太空探测器等新型光电器件,引起了国内外研究者的广泛关注与重视。但氧化锌半导体材料较难实现 P 型掺杂,成为当前氧化锌基半导体器件应用的技术瓶颈。

目前,以氮化镓为代表的第三代半导体材料正在引起清洁能源和新一代电子信息技术

这种高性能的半导体材料有着极大的需求。如图 1-1 所示,第三代半导体主要应用包括半导体照明、电力电子器件、激光器和探测器等领域。

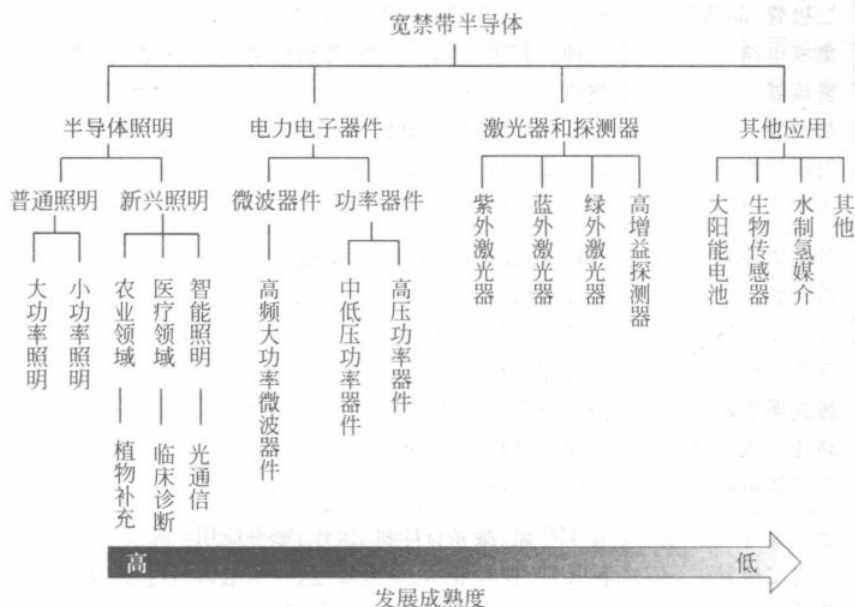


图 1-1 第三代半导体的应用领域

半导体材料及其器件应用已成为现代社会发展的基石,以下将分别阐述第一、二、三代半导体材料最具代表的硅、砷化镓及氮化镓材料的应用现状。硅半导体材料目前处于无可替代的地位,具有储量丰富、价格低廉、热性能与机械优良、易于可控生长大尺寸高纯度晶体等优点,处在广泛应用阶段。硅材料是电子信息产业最主要与最核心的基础材料,95%以上的半导体器件和99%以上的集成电路(IC)是用硅材料制作的。即使21世纪,其主导和核心地位在短期内也不可动摇,但是硅材料的一些本质的物理性质限制了其在光电子和高频大功率器件方面的应用。

成本较为高昂的砷化镓材料的电子迁移率是硅的6倍多,在高频、高速和光电性能比硅基材料具有明显优势,尤其可在同一芯片同时处理光电信号,被公认为比较优异的光电通信材料。随着当今社会高速信息产业的蓬勃发展,砷化镓已成为继硅之后发展最快、应用最广、产量最大的半导体材料,并且在军事电子系统中的应用日益广泛。当前,砷化镓半导体材料在某些应用领域有着不可取代的重要地位。

室温下,第三代半导体材料氮化镓的禁带宽度约为3.4eV,相对于硅器件和砷化镓器件,其在大功率、高温、高频、高速和光电子应用方面具有更为明显的优势,尤其在蓝光、紫外光的发光器件和探测器件等领域近年来取得了很大进展,并已开始广泛应用。但与制造技术非常成熟和制造技术成本相对较低的硅半导体材料相比,其面临的最主要挑战是发展适合氮化镓薄膜外延生长的低成本衬底材料和大尺寸高质量的氮化镓体单晶生长工艺。

硅、砷化镓、氮化镓的主要用途如表1-1所示。从表中可知,以硅材料为主体,砷化镓半导体材料及新一代宽禁带半导体材料共同发展趋势,将持续成为超大规模集成电路及新型半导体器件产业发展的主题。

表 1-1 硅、砷化镓、氮化镓的主要用途

材料名称	制作器件	主要用途
硅	二极管、晶体管	通信、雷达、广播、电视、自动控制
	集成电路	各种计算机、通信、广播、自动控制、电子钟表、仪器
	整流器	整流
	晶闸管	整流、直流输配电、电气机车、设备自控、高频振荡器、超声波振荡器
	射线探测器	原子能分析、光量子检测
	太阳能电池	太阳能发电
砷化镓	各种微波管	雷达、微波通信、电视、移动通信
	激光管	光纤通信
	红外发光管	小功率红外光源
	霍尔元件	磁场控制
	激光调制器	激光通信
	高速集成电路	高速计算机、移动通信
	太阳能电磁	太阳能发电
氮化镓	激光器件	光学存储、激光打印机、医疗、军事应用
	发光二极管	信号灯、视频显示、微型灯泡、移动电话、普通照明
	紫外探测器	分析仪器、火焰检测、臭氧监测
	集成电路	通信基站(功率器件)、永久性内存、电子开关、微波电路、导弹、卫星

在第一、二、三代半导体广泛发展与应用的基础上，低维纳米半导体材料制备与器件应用也逐步进入人们的视野。其中，最有代表性的是半导体超晶格。半导体超晶格概念在1970年首先被提出，随着分子束外延(molecular bam epitaxy, MBE)、金属有机气相外延(metal-organic vapor phase epitaxy, MOVPE 或 metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD)和化学束外延(chemical beam epitaxy, CBE)等先进外延生长技术的进步与发展，已成功地生长出一系列砷化镓和磷化钢基的晶态、非晶态薄层、超薄层周期微结构材料。半导体超晶格的提出与发展不仅推动了半导体物理和半导体材料科学的发展，而且以全新的理念改变了光电子和微电子器件的设计思想，使半导体器件设计与制造从过去的所谓“掺杂工程”发展到“能带工程”，提出了“电学和光学特性可剪裁”半导体器件设计与应用的新思想，半导体超晶格也成了新一代固态量子器件的基础材料。在半导体超晶格材料发展的基础上，一些超高速、高频微电子器件的量子阱发光二极管、量子阱激光器与探测器等不断涌现与发展。

新一代半导体材料发展与应用，也取决于新的纳微表征技术的出现。20世纪80年代以来，随着扫描隧道显微术(scanning tunnel microscope, STM)和原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)技术的发明和应用，纳米科学与技术(包括“自下而上”的纳米组装化学技术、“自上而下”的纳微加工技术与二者结合的制备技术等)的飞速发展，使人们有可能在原子、分子和纳米尺度的水平上操控、制造具有全新功能的半导体材料与器件。于是，以碳纳米管为代表的纳米半导体材料，以及半导体量子点、量子线材料及其半导体量子器件等已成为材料、物理与化学科学研究领域中的热点，掀起了纳米半导体科技的研究高潮。可以预见，基于量子力学原理的新一代半导体纳米材料、器件、电路和系统将引领人

类进入“不可思议”的量子半导体时代；基于全新原理设计的半导体器件将彻底改变人类社会的科技发展历史，并极大地改变经济社会的生产和生活方式。

我们知道，当器件的尺寸、维度进一步减小，使电子运动的平均自由程大于器件的尺寸时，电子在运动过程中将不受杂质、晶格振动等的散射，而是做一种相干波运动。如三维束缚的量子点单电子晶体管将使动态随机存储器(DRAM)的功耗大大降低。利用电子相干特性可以制造出超高速、超低电能的电子器件。因此，具有纳米低维结构的半导体超晶格、量子线、量子点具有一些奇异的物理性质：如量子限制效应和电子运动的二维或一维特性。我们可以利用这些特性制成一些性能优异的器件，如激光器、高电子迁移率器件、光双稳器件、共振隧穿器件等。当前低维半导体材料生长与制备主要集中在几个比较成熟的材料体系上，如 GaAlAs/GaAs, In(Ga)As/GaAs, InGaAs/InAlAs/GaAs, InGaAs/InP, In(Ga)As/InAlAs/InP, InGaAsP/InAlAs/InP 以及 GeSi/Si 等，已在量子点激光器、量子线共振隧穿、量子线场效应晶体管和单电子晶体管和存储器研制方面得到应用，特别是量子点激光器研制已取得了一些重要进展。

此外，应变自组装量子点材料与量子点激光器的研制近年也取得了较大突破，成为当前低维半导体器件应用的热点研究领域。在大自然中，水气、甲烷、氨气、二氧化碳、一氧化碳、盐酸、溴酸、硫化氢等气体的灵敏吸收峰在 $1.5\sim 2.0\mu\text{m}$ 范围内，而 InAsSb 或 GaInAsSb 应变量子阱激光器的波长范围为 $1.0\sim 4.0\mu\text{m}$ ，另外新近研发成功的量子级联激光器的波长范围可达到 $4.0\sim 17\mu\text{m}$ ；因此，采用这些量子半导体激光器可覆盖红外-远红外范围，将在环境保护方面，为大气监控、监测提供重要技术表征手段与工具。

当今是信息社会，随着信息载体从电子向光电子和光子转换步伐的加快，半导体材料也经历了由三维体材料到薄层、二维纳米薄层、一维量子线与零维量子点材料，并正向集材料、器件、电子与光子传输为一体的功能系统集成芯片(SOC)材料发展；材料外延生长制备的控制精度也逐步向单原子与单分子尺度发展。当前，除进一步深入拓展当前微电子技术的基础硅和硅基材料外，将重点研发在高速、低功耗、低噪声器件和电路具有优异的光电性质的化合物半导体及新一代纳米低维半导体材料，发展新一代光电子器件、光电集成和光子集成半导体器件。近年来，航空、航天以及国防建设的紧迫要求促进了宽带隙、高温微电子材料和中远红外激光材料的发展。氮化镓基紫、蓝、绿异质结构发光材料和器件的研制成功，不仅将使光存储密度成倍增长，更将会引起照明光源的革命，经济效益和社会效益巨大。

近年来硅和砷化镓、磷化铟等Ⅲ-V族化合物混合集成半导体技术取得的重大进展使人们看到了硅基混合光电半导体器件集成的曙光。此外，柔性有机半导体发光材料因其低廉的成本已成为全色高亮度发光材料研发的另一个重要发展方向，或许会引领新一代柔性可穿戴显示研发与应用的高潮。当前进一步探索低维半导体结构材料的量子效应及其在未来纳米电子学和纳米光子学器件方面的应用，特别是基于单光子光源的量子通信技术，基于固态量子比特的量子计算和无机/有机/生命体复合功能半导体结构材料与器件的发展应用，已成为目前材料科学最活跃的研究领域，并极有可能触发新的技术革命，从而彻底改变人类的生产和生活方式。半导体材料作为现代信息与交互技术的核心基础，随着信息与交互技术的不断发展，半导体材料和器件也将持续发展、永无止境。

1.2 半导体材料的概念与性质

1.2.1 半导体材料的概念

1.2.1.1 半导体能带

1. 电子的共有化

根据现代量子理论,电子在空间的占据或分布是以概率统计形式存在的。对单个原子环绕电子而言,其空间分布最大概率局限在离原子核中心很小的范围内,即玻尔半径数量级。因此,对于孤立原子系统,由于静电引力(库仑力)作用,电子总是围绕原子核在轨道上运动,并在某一特定轨道上出现的概率最大。原子核外电子按照一定的壳层排列,每个壳层容纳一定数量的电子。

制造器件所用的半导体材料大多是单晶体。单晶体是由原子按一定周期重复紧密排列而成,相邻原子间距最多只有几埃的量级。由于原子间距已接近玻尔半径值,因此围绕原子核运动的电子轨道将相遇而交叠,原来仅受到单个原子核作用的电子将同时受到多个原子核及其电子作用。在多种原子与电子作用影响下,电子不仅可以围绕自身原子核旋转,某些电子在轨道杂化耦合的情况下也可以转到另一个原子周围,即同一个电子可以被多个原子共有,电子将不再局限在某一个原子上,可以在不同原子轨道运动,进而可以在整个晶体中运动,这就是电子共有化的概念。

在晶体周期势场作用下,电子共有化运动可由图 1-2 描述。由图可知,外层电子的轨道重叠较多,因此共有化程度较强,而内层电子的轨道交叠较少,共有化程度较弱。从图中也可看出,对于最内层电子,电子轨道基本没有重叠,电子处于非共有化状态。一般而言,共有化电子对器件性能影响较大,而非共有化电子对器件性能影响很小。

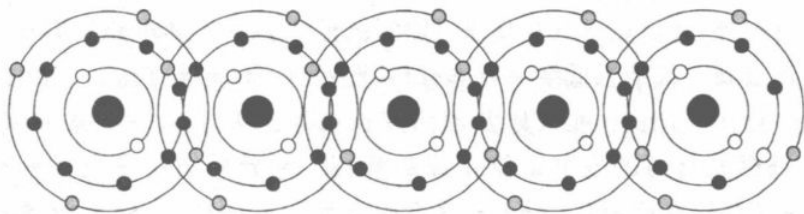


图 1-2 电子共有化示意图

2. 能带

在孤立原子中,核外电子按照壳层结构排列,不同壳层的原子数量不一样,电子能量也是不一样的。电子按照能量大小占据不同的壳层,每个壳层的电子能量相同,该能量称为电子能级。在单原子体系中,电子能级是分立的,是量子化的。而在半导体晶体结构中,原子周期排列形成的周期势场使得电子产生共有化运动。电子的分立能级因为电子轨道交叠而形成能带。能带形成的物理根源在于,由于晶体周期势场扰动,使得本来处于同一能量状态的电子能量发生变化,在分立能级附近位置扩展为能带。不同半导体结构具有不同的能带结构,从而具有不同的半导体性能与特征。

如图 1-3 所示,在半导体能带结构中,允许被电子占据的能量范围称为导带。导带之间

的能量范围是电子不能占据的,该范围称为禁带。处于较低能量的电子壳层的能带首先被电子填充,然后依次填充较高的能带。被电子完全占满的允许带称为满带,所有能级上都没有被电子占据的能带称为空带。

对于半导体材料而言,在热力学温度为 0K 的情况下,其满带被价电子占满,因此也称其满带为价带,而比价带能量更高的能带在热力学温度为 0K 时为空带,也称为导带,因为只有价带的电子被激发到导带后,电子才具有导电电子的特性。

一般情况下,半导体导带中只有少量从半导体价带激发过来的电子,导带中大多数能级是空的,在准连续的导带中,导带底的电子可被看成是自由电子,在外场作用能改变电子的定向运动状态,因此导带中的电子能够导电。在半导体中,价带中的电子被激发到导带中后,将在价带中留下一个电子空位,称为空穴。导电中的电子与价带中的空穴都具有导电能力,称为半导体中的载流子。

图 1-4 清晰地给出了导带、价带及禁带之间的关系。图中,导带底能级表示为 E_c ,价带顶能级表示为 E_v , E_c 与 E_v 之间的能量间隔为禁带宽度(也叫带隙) E_g ,单位是 eV 。

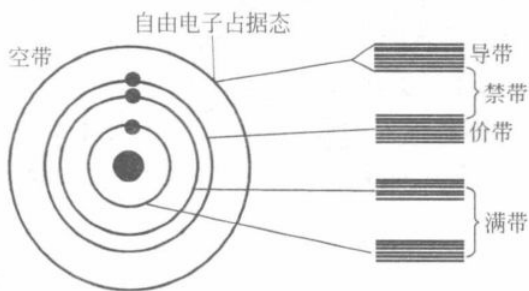


图 1-3 能带示意图

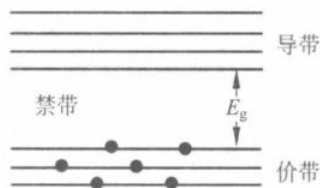


图 1-4 价带与导带的关系示意图

通过分析材料的能带结构,可以大致判断其导电能力的强弱。一般而言,禁带宽度越大,电子从价带跃迁至导带越困难,因此导带中电子越少,导电能力越弱。从图 1-5(a)可以看出,导带被电子部分占满,电子在导带中可自由运动,在电场作用下这些电子可形成定向运动实现导电功能。而对于绝缘体,如图 1-5(b)所示,禁带很宽,价带电子很难被激发到空的导带,自由电子很少,导电能力非常弱。但对于半导体,如图 1-5(c)所示,禁带较窄,即使在常温下,也有一部分价带电子被激发到空的导带,从而在导带有电子,价带上有空穴,所以有较多的载流子导电。例如,绝缘材料二氧化硅的带隙一般大于 8eV ,常温下导带中电子极少,是一种较好的绝缘材料,其电阻率一般可大于 $10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ 。而典型的半导体材料硅的带隙约为 1.12eV ,锗的带隙约为 0.67eV ,砷化镓的带隙约为 1.42eV ,常温下,其导带中就有一定数目的电子,从而有一定的导电能力,它们的电阻率一般为 $10^{-3}\sim 10^8\Omega\cdot\text{cm}$ 。从能带图可知,导体的导带与价带发生重叠,可认为其带隙为 0 ,价带电子可认为是自由电子,所以导电性能良好,其电阻率一般小于 $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 。

对于未掺杂的本征半导体,电子在外场作用下被激发,从价带跃迁至导带的过程称为本征激发。产生本征激发的最小能量一般要大于半导体的禁带宽度。本征激发在价带上产生空穴,导带上出现电子。在本征激发过程中的电子和空穴是成对产生的,因此电子浓度总是等于空穴浓度,这也是本征半导体的基本特征。虽然说本征半导体的电子与空穴浓度必然相等,但是两种不同载流子浓度相等的半导体未必是本征半导体。例如在高温条件下,未掺