

《半导体能带工程》

第二章 带隙工程

电子系 汪莱

第二章 带隙工程

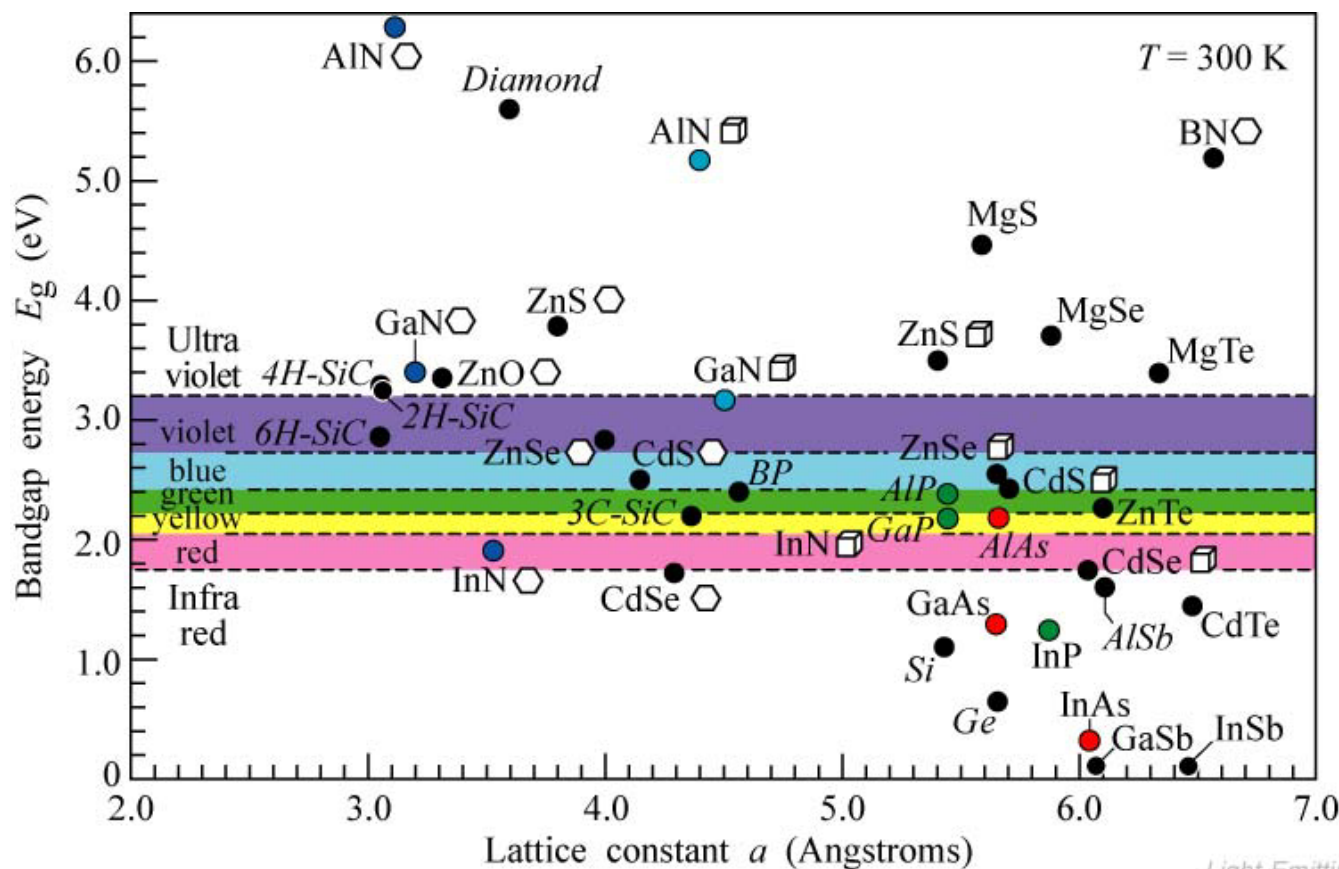
- **2.1 半导体固溶体及带隙工程**
 - 2.1.1 化合物半导体与半导体固溶体
 - 2.1.2 半导体固溶体的带隙和晶格常数
- **2.2 化合物半导体的外延生长**
 - 2.2.1 衬底选择与外延
 - 2.2.2 晶格失配
 - 2.2.3 外延生长技术

单质半导体与化合物半导体

- 单质半导体
- 化合物半导体
 - SiC, GeSi
 - GaAs, InP
 - GaN, InN, AlN
 - ZnO
 - ...

属	III A	IV A	V A	VI A
	5 B 硼 $2s^2 2p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^2 2p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^2 2p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^2 2p^4$ 16.00
	13 Al 铝 $3s^2 3p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^2 3p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^2 3p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^2 3p^4$ 32.07
II B	30 Zn 锌 $3d^{10} 4s^2$ 65.39	31 Ga 镓 $4s^2 4p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^2 4p^2$ 72.61	33 As 砷 $4s^2 4p^3$ 74.92
	48 Cd 镉 $4d^{10} 5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^2 5p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^2 5p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^2 5p^3$ 121.8
	80 Hg 汞 $5d^{10} 6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^2 6p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^2 6p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^2 6p^3$ 209.0
				84 Po 钋 $6s^2 6p^4$ [209]

半导体材料的晶格常数和带隙



“Italics” = indirect gap

Roman = direct gap

○ hexagonal structure

□ cubic structure

Fig. 21.4. Room-temperature bandgap energy versus lattice constant of common elemental and binary compound semiconductors.

E. F. Schubert

Light-Emitting Diodes (Cambridge Univ. Press)

www.LightEmittingDiodes.org

固溶体

- **固溶体定义**：两种或两种以上同一类型的半导体材料组成的合金
- 可看成是两种或两种以上的材料通过互溶方式形成，每种材料的含量用组分表示
 - $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ ： $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ (可以用任意比例相溶)
 - $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ ： $\text{GaAs}_{0.3}\text{P}_{0.7}$
 - $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ： $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$
 - $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ： $\text{Al}_{0.1}\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$

固溶体的基本特征

- 性质一般会随组分比的变化而连续变化
 - 禁带宽度、载流子迁移率、折射率等
- 晶格常数服从**Vegard关系**：某种晶体的晶格常数等于所组成化合物晶格常数乘以其所占比例之和：
 - 两种化合物组成：
 - $a(\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}) = xa(\text{GaAs}) + (1-x)a(\text{GaP})$
 - 三种化合物组成：
 - $a(\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}) = xa(\text{AlN}) + ya(\text{InN}) + (1-x-y)a(\text{GaN})$
- 通过对固溶体**晶格常数**的测定，可以确定固溶体的**组分**

固溶体的带隙

- 禁带宽度是固溶体组分的函数
- 某些固溶体的禁带宽度可以表示成组分比的**线性函数**
 - $E_g(AB) = xE_g(A) + (1-x)E_g(B)$
 - $E_g(ABC) = xE_g(A) + yE_g(B) + (1-x-y)E_g(C)$
- 某些固溶体的禁带宽度随组分变化偏离线性规律，需引入**弯曲因子***b(bowing factor)*
 - $E_g(AB) = xE_g(A) + (1-x)E_g(B) - bx(1-x)$
 - 不同组分区间弯曲因子有可能不一样

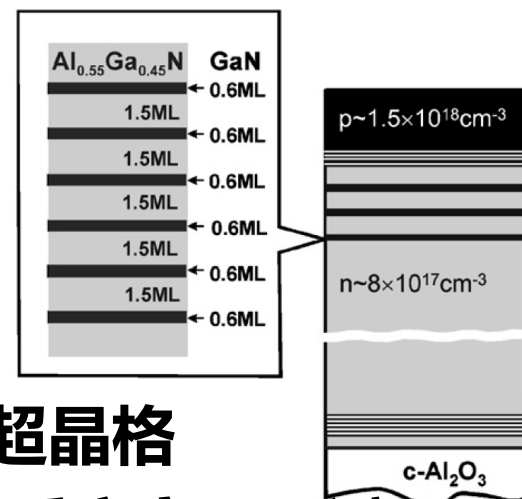
固溶体的带隙与跃迁类型的转变

- 同类型的半导体材料的**禁带宽度随组成元素的平均原子序数的增加而减小**
 - $E_g(\text{InN}) < E_g(\text{GaN}) < E_g(\text{AlN})$; $E_g(\text{GaAs}) < E_g(\text{GaP})$
- 用一种**较窄的直接带隙材料**和一种**较宽的间接带隙材料**，通过组分比的控制，制备出一种**较宽的直接带隙材料**。
 - GaAs: 直接带隙1.43eV; GaP: 间接带隙2.3eV
 - GaAsP: 直接带隙可接近2eV
 - InP: 直接带隙1.33eV; GaP: 间接带隙2.3eV
 - GaInP: 直接带隙可接近2.2eV

无序合金和数字合金

- **无序合金(Random Alloy) 【會有固溶度問題】**

- 同族但不同种的原子随机分布的固溶体
- 生长时多种组分同时通入反应室
- E-k关系随组分连续变化



- **数字合金 (Digital Alloy)**

- 原子层级别的 (Monolayer) 超短周期超晶格
- 同族但不同种的原子生长时不同时通入反应室，可避免相分离
- E-k关系可能会发生明显改变

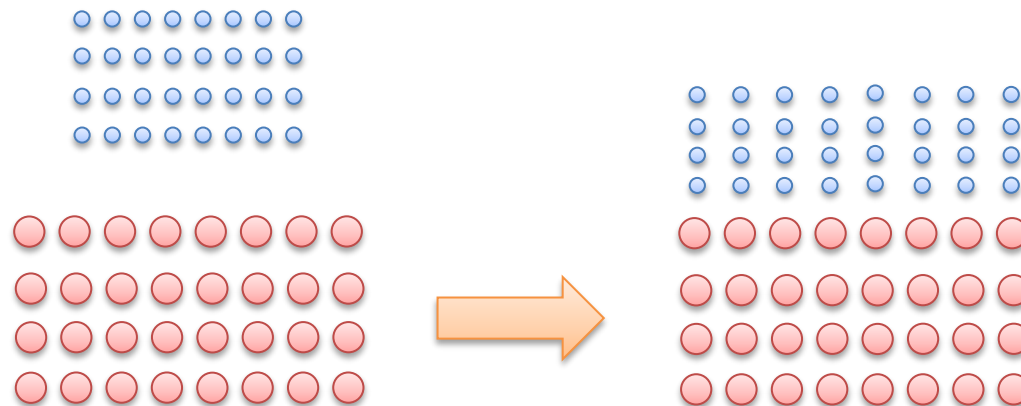
第二章 带隙工程

- **2.1 半导体固溶体及带隙工程**
 - 2.1.1 化合物半导体与半导体固溶体
 - 2.1.2 半导体固溶体的带隙和晶格常数
- **2.2 化合物半导体的外延生长**
 - 2.2.1 衬底选择与外延
 - 2.2.2 晶格失配
 - 2.2.3 外延生长技术

外延生长

- 外延 (Epitaxy)

- 生长材料与某种起始单晶（衬底）具有相同或接近的结晶学取向的薄膜单晶的生长过程——共格生长



外延生长的优点

- 与从熔体中直接拉制体单晶相比较，外延有下列优点：
 - 可以在**低于衬底熔点的温度下生长**半导体单晶薄膜；（一般在1/2熔点）
 - 可以生长**薄层、异质外延层和低维结构材料**；（~1-10nm）
 - 可以生长**组分或杂质分布陡变或渐变的外延层**；
 - 可以在衬底指定区域内进行**选择性外延(SAE, Selective Area Epitaxy)**生长。

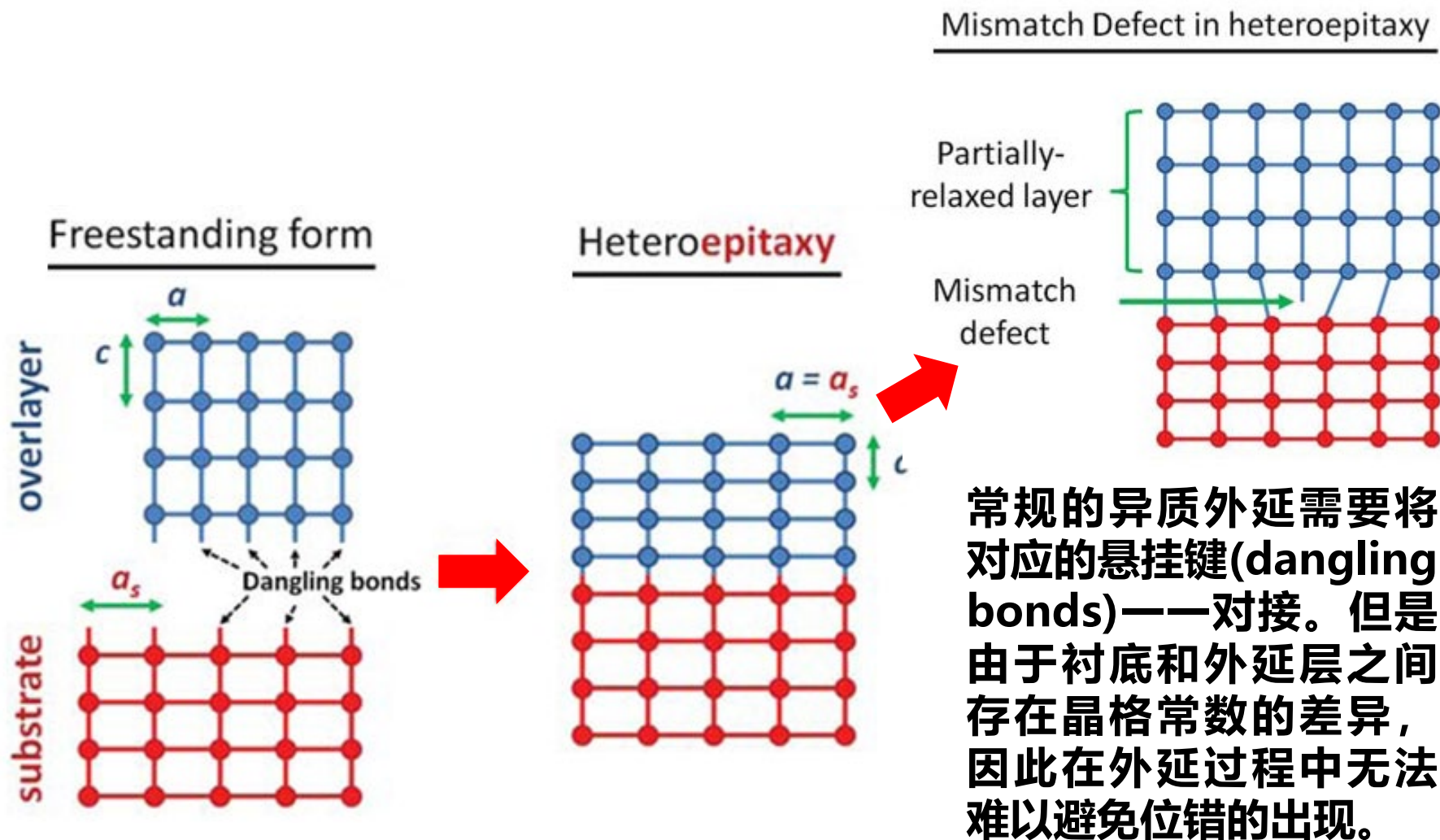
外延衬底的选择

- 同质衬底或晶格匹配的异质衬底
- 耐高温(同质衬底無問題，異質衬底要注意)
- 大尺寸单晶（高质量）容易获得
- 导电性和透明性

第二章 带隙工程

- **2.1 半导体固溶体及带隙工程**
 - 2.1.1 化合物半导体与半导体固溶体
 - 2.1.2 半导体固溶体的带隙和晶格常数
- **2.2 化合物半导体的外延生长**
 - 2.2.1 衬底选择与外延
 - 2.2.2 晶格失配
 - 2.2.3 外延生长技术

异质外延的特点



晶格失配

两种材料的**晶格常数应尽量接近**，才能构成比较理想的异质结，为此引入**晶格失配度**来描述两种材料的晶格常数的偏差程度

设两种材料的晶格常数分别为 a_1 、 a_2

$$\text{晶格失配度} \quad \frac{\Delta a}{a} = \frac{|a_1 - a_2|}{\frac{1}{2}(a_1 + a_2)}$$

晶格失配

- **晶格匹配材料**（晶格失配小于1%）
 - 界面无缺陷，无应力
- **晶格失配材料**（晶格失配最高可到7-9%）
 - 只要单晶材料足够薄，晶格失配应力就可通过薄膜的弹性应变得得到调节
 - 应力可以作为一个新参量，和组分一起改变材料的性质

晶格失配

常见半导体材料的晶格常数

表 2.4^[7~9,13]

化合物半导体名称	晶格常数/ \AA	化合物半导体名称	晶格常数/ \AA
Ge	5.6575	SnTe	6.327
Si	5.4307	PbS	5.936
GaAs	5.6533	ZnS	5.4093
AlAs	5.6622	CdS	5.5818
InP	5.8687	PbTe	6.462
GaP	5.4512	PbSe	6.124
InSb	6.4794	CdTe	6.481
InAs	6.0583	HgTe	6.462
GaSb	6.0959	ZnSe	5.6676

临界厚度

- 较薄的失配生长层称为应变层，这时薄膜内部晶格发生了弹性应变，存在着应力（压应力或者张应力）。
- 为了避免在界面上出现失配位错，就应该控制外延生长层的厚度，使得不要超过某一定的临界厚度。
- 临界厚度 t_c 与晶格失配率 D 之间有一定的关系，为（经验关系） $t_c = a_1 / (2D)$ a_1 是外延层的原晶格常数
- 例如，当 $D=2\%$ 时，对于 $a_1=5\text{\AA}$ 的外延薄膜，其临界厚度约为10nm。

晶格失配

悬挂键密度与晶格失配度成正比

假设一块异质结晶体的长为 L ，宽为 S

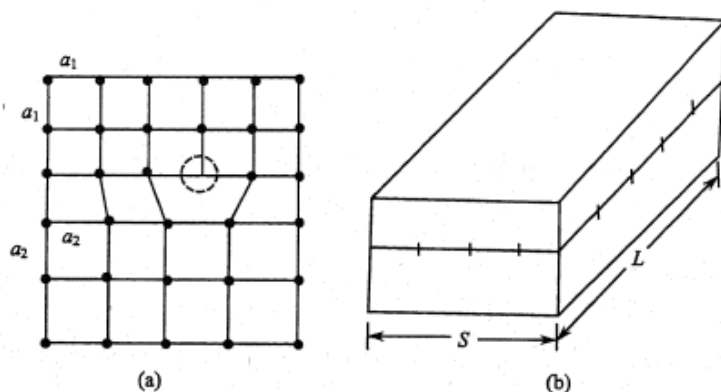


图 2.19 晶格失配形成位错缺陷

上面材料的格点数为 LS / a_1^2

下面材料的格点数为 LS / a_2^2

两种格点数之差即为悬挂键数目

则悬挂键密度为

$$N_{ss} = \frac{1}{LS} \left[\frac{LS}{a_1^2} - \frac{LS}{a_2^2} \right] = \frac{a_2^2 - a_1^2}{a_1^2 a_2^2} = \frac{(a_2 - a_1)(a_2 + a_1)}{a_1^2 a_2^2} \approx \frac{\Delta a \cdot 2a}{a^4} = \frac{2\Delta a}{a^3}$$

金刚石或闪锌矿结构中，对(100)面，

$$N_{ss} = 4 \frac{a_2^2 - a_1^2}{a_1^2 a_2^2} \approx \frac{8\Delta a}{a^3}$$

对(111)面，

$$N_{ss} \approx \frac{8\Delta a}{\sqrt{3}a^3}$$

晶格失配

常见异质结的晶格失配度和悬挂键密度

表 2.5^[7~9,13]

异质对名称	晶格失配(%)	N_s	异质对名称	晶格失配(%)	N_s
Ge/Si	4.1	1.1×10^{14}	CdTe/HgTe	0.29	3.5×10^{12}
Ge/AlAs	0.08	1.5×10^{12}	PbTe/SnTe	2.1	4.1×10^{13}
GaAs/AlAs	0.16	4.3×10^{12}	InAs/GaSb	0.6	1.3×10^{13}
InP/GaAs	3.7	9.3×10^{13}	Ge/ZnSe	0.18	5.1×10^{12}

热失配

- **热失配**——两种材料的热膨胀系数之差
- **室温晶格匹配，高温晶格失配**
 - 冷却过快，生长温度下形成的位错会冻结下来
- **高温晶格匹配，室温晶格失配**
 - 快速冷却使位错数目减少，但在室温下将产生很大的应力
- **热失配在极端条件下会导致龟裂**
 - Ge/Si，热失配 $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，快速冷却发生龟裂
 - Ge/GaAs，热失配 $5 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ ，快速冷却不发生龟裂

半导体材料的线膨胀系数

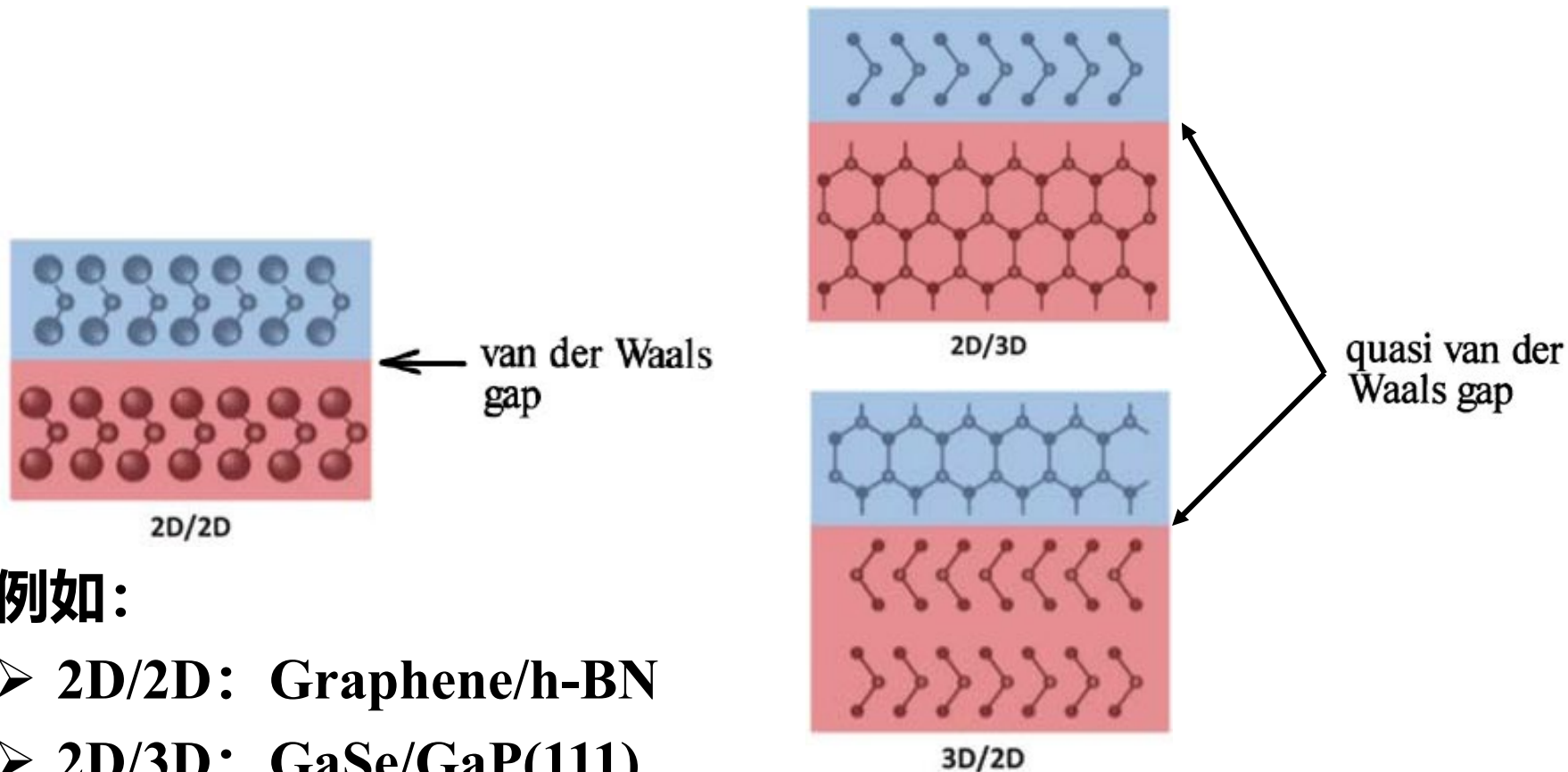
表 5-5 室温下部分半导体材料的线膨胀系数

材料	晶体结构	线膨胀系数 $1/^\circ\text{C}$ (300K)	材料	晶体结构	线膨胀系数 $1/^\circ\text{C}$ (300K)
Ge	金刚石	5.5×10^{-6}	GaP	闪锌矿	5.81×10^{-6}
Si	金刚石	2.44×10^{-6}	AlSb	闪锌矿	4.88×10^{-6}
SiC	金刚石	2.9×10^{-6}	AlAs	闪锌矿	5.2×10^{-6}
InSb	闪锌矿	5.04×10^{-6}	CdTe	闪锌矿	5×10^{-6}
InAs	闪锌矿	5.19×10^{-6}	ZnTe	闪锌矿	8.3×10^{-6}
InP	闪锌矿	4.5×10^{-6}	ZnSe	闪锌矿	7.2×10^{-6}
GaSb	闪锌矿	6.7×10^{-6}	ZnS	闪锌矿	6.2×10^{-6}
GaAs	闪锌矿	6.0×10^{-6}	CdSe	纤锌矿	$4.4 \times 10^{-6}, \perp c$

(续表)

材料	晶体结构	线膨胀系数 $1/^\circ\text{C}$ (300K)	材料	晶体结构	线膨胀系数 $1/^\circ\text{C}$ (300K)
CdSe	纤锌矿	$2.45 \times 10^{-6}, //c$	Te	六方	$2.72 \times 10^{-5}, \perp c$
CdS	纤锌矿	$4 \times 10^{-6}, \perp c$			$1.6 \times 10^{-6}, //c$
		$2.1 \times 10^{-6}, //c$	PbTe	氯化钠	9.8×10^{-5}
Se	六方	$7.4 \times 10^{-5}, \perp c$	PbSe	氯化钠	1.95×10^{-5}
		$1.7 \times 10^{-5}, //c$	PbS	氯化钠	2.03×10^{-5}

范德华外延分类

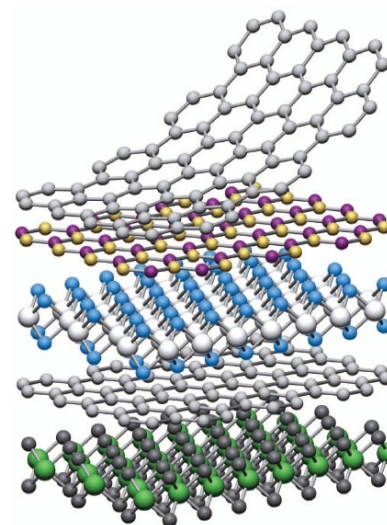
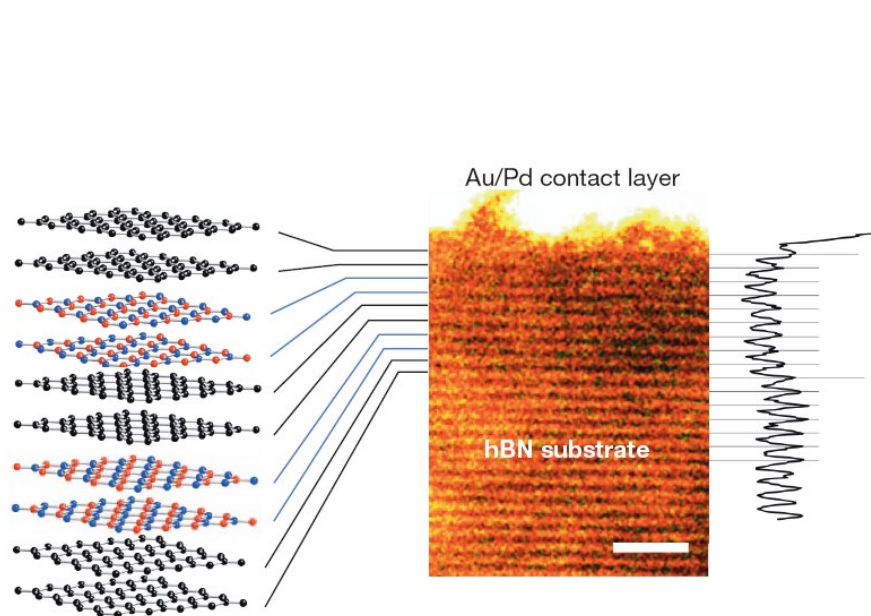


例如:

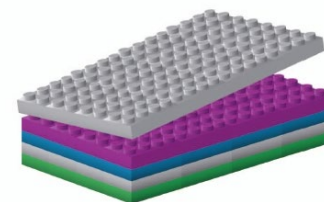
- 2D/2D: Graphene/h-BN
- 2D/3D: GaSe/GaP(111)
- 3D/2D: CdTe/MoS₂, GaN/h-BN

- 在范德华外延中，衬底和外延层至少有一个是没有悬挂键的材料，主要以二维层状材料为主。
- 除了二维材料外，表面经过充分钝化的体材料也可以作为范德华外延的衬底。

范德华异质结



	Graphene	
	hBN	
	MoS ₂	
	WSe ₂	
	Fluorographene	



Graphene-hBN 超晶格FET

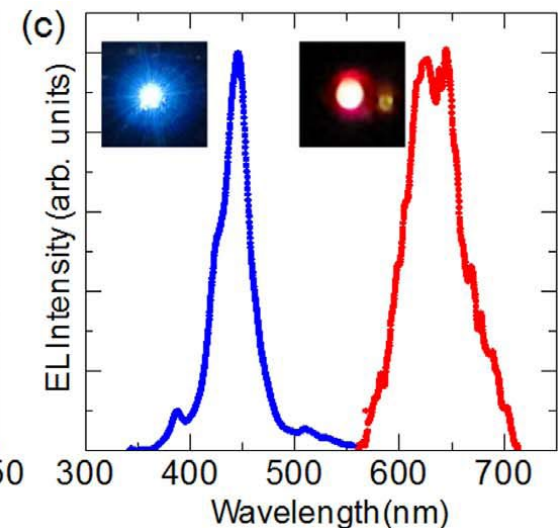
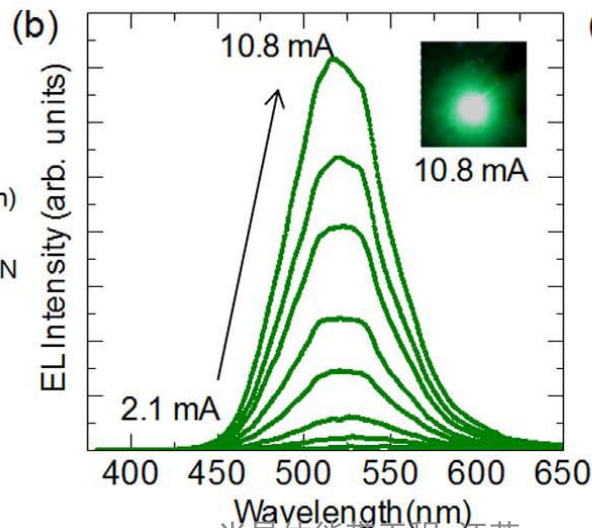
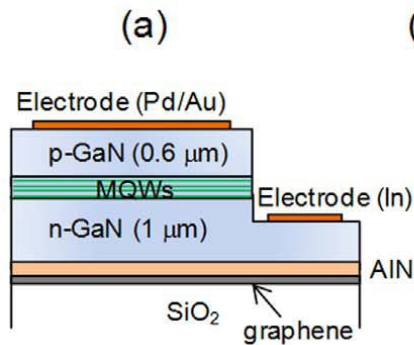
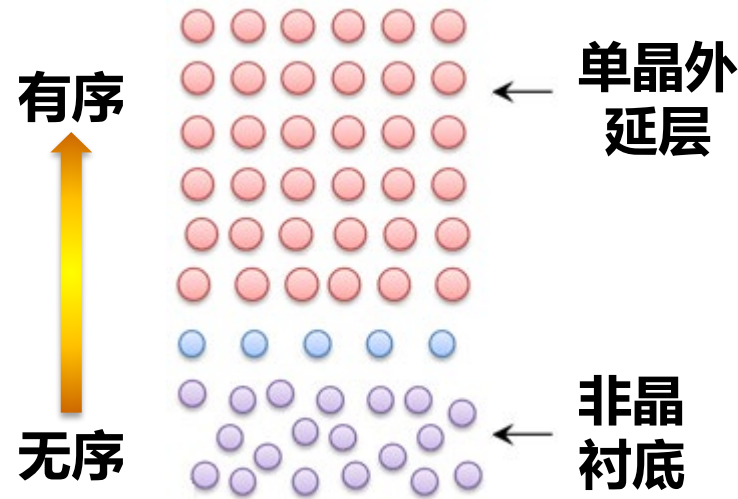
可以看做搭乐高积木!



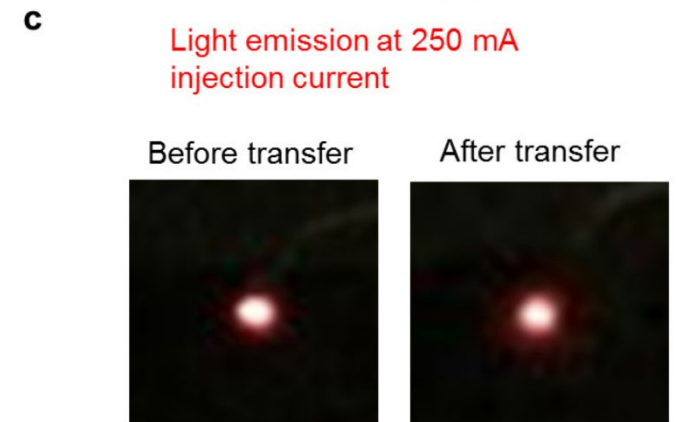
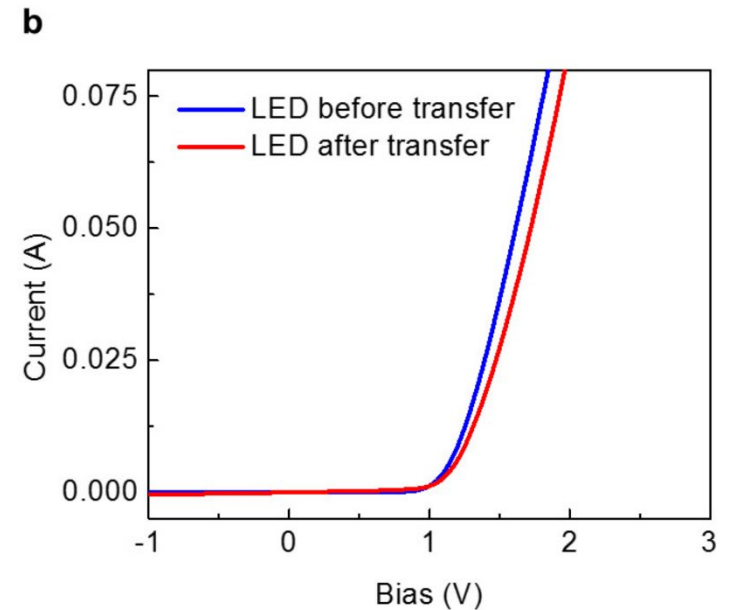
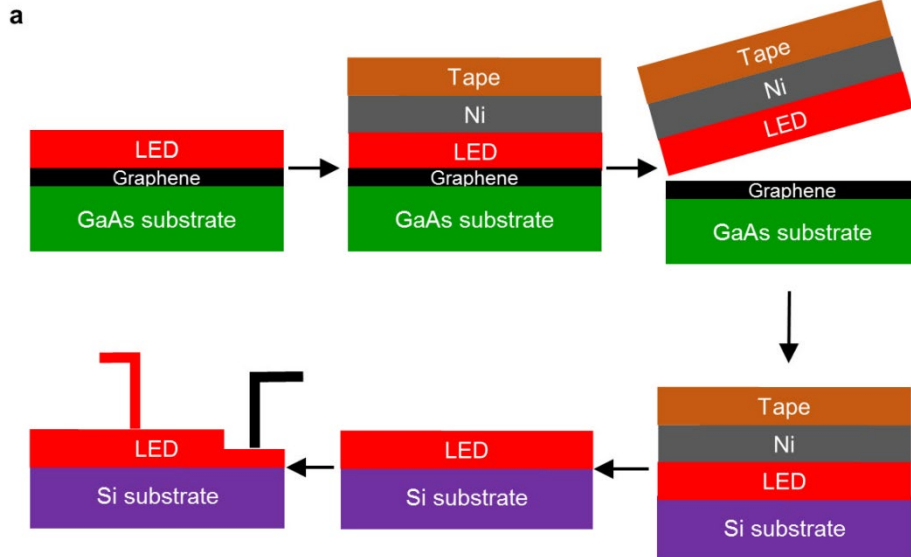
二维材料库

Graphene family	Graphene	hBN 'white graphene'	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂		Semiconducting dichalcogenides: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ and so on	Metallic dichalcogenides: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TiS ₂ , NiSe ₂ and so on	
				Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ and so on	
2D oxides	Micas, BSCCO	MoO ₃ , WO ₃	Perovskite-type: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₃ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ and so on		Hydroxides: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on
	Layered Cu oxides	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ and so on			Others

非晶衬底上外延晶体



同质衬底远程外延



内扩散

- **高温生长**时，材料的界面存在内扩散。特别发生在化合物半导体材料中
- 化合物的组分和掺杂剂在界面两边相互扩散，能够改变异质结的突变性，并在界面处引入位错
- 例如，p-Ge上生长GaAs，As扩散进Ge作为施主，Ge中形成一个同质pn结；GaAs上生长Ge时可避免，因为生长温度低

第二章 带隙工程

- **2.1 半导体固溶体及带隙工程**
 - 2.1.1 化合物半导体与半导体固溶体
 - 2.1.2 半导体固溶体的带隙和晶格常数
- **2.2 化合物半导体的外延生长**
 - 2.2.1 衬底选择与外延
 - 2.2.2 晶格失配
 - 2.2.3 外延生长技术

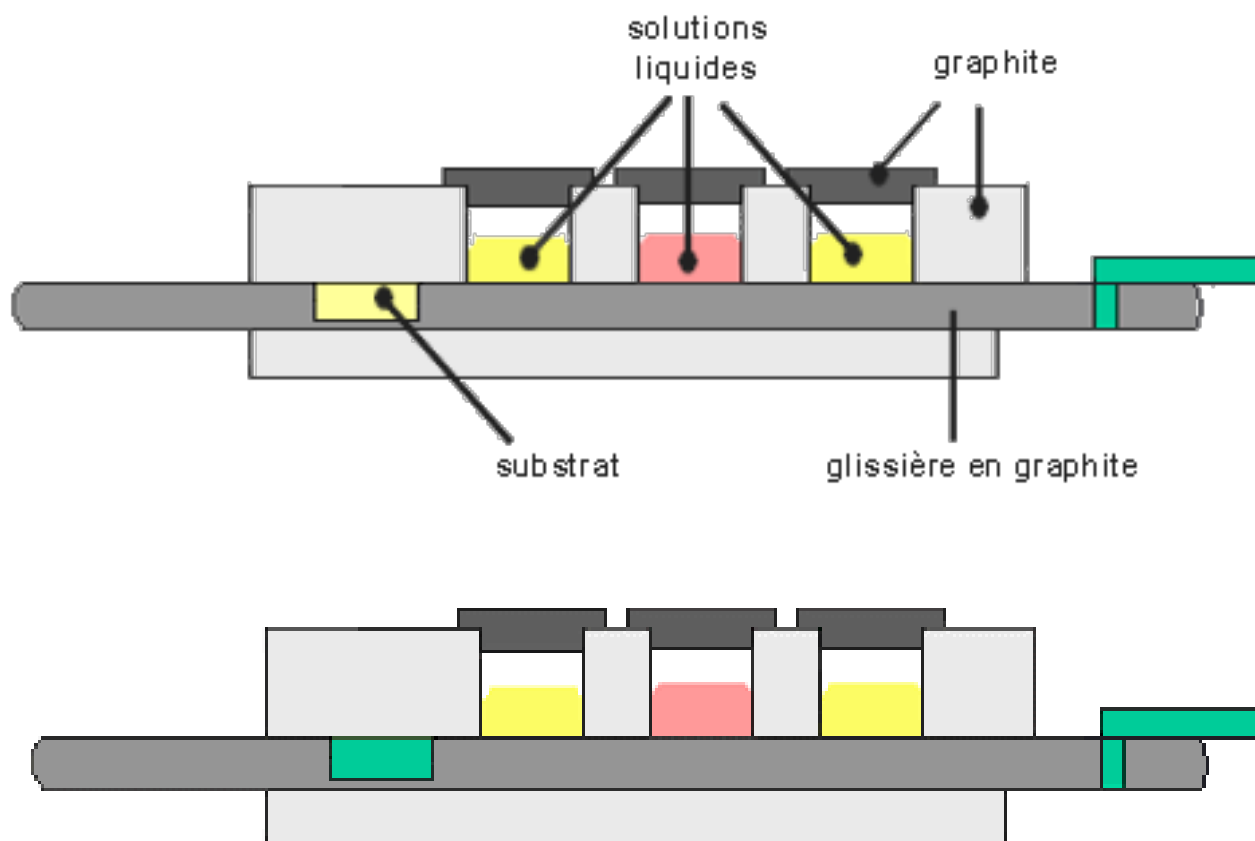
常见的外延生长技术

- **液相外延(LPE)**
- **气相外延(VPE)**
- **分子束外延(MBE)**
- **金属有机物化学气相沉积(MOCVD)**

液相外延(LPE)

- 是指在一定取向的单晶衬底上，利用溶质从过饱和溶液中析出生长外延层的技术。
- 分为倾斜舟法、坩埚浸渍法和滑动舟法等。
- 优点**：生长设备比较简单、生长速度快、外延层的位错密度通常低于所用衬底、纯度比较高、操作安全。
- 缺点**：表面形貌较差、对外延层和衬底的晶格匹配要求较高、很难在生长方向上获得均匀的固体组分掺杂、在生长多种材料和薄层、超薄层及复杂结构方面有局限性。

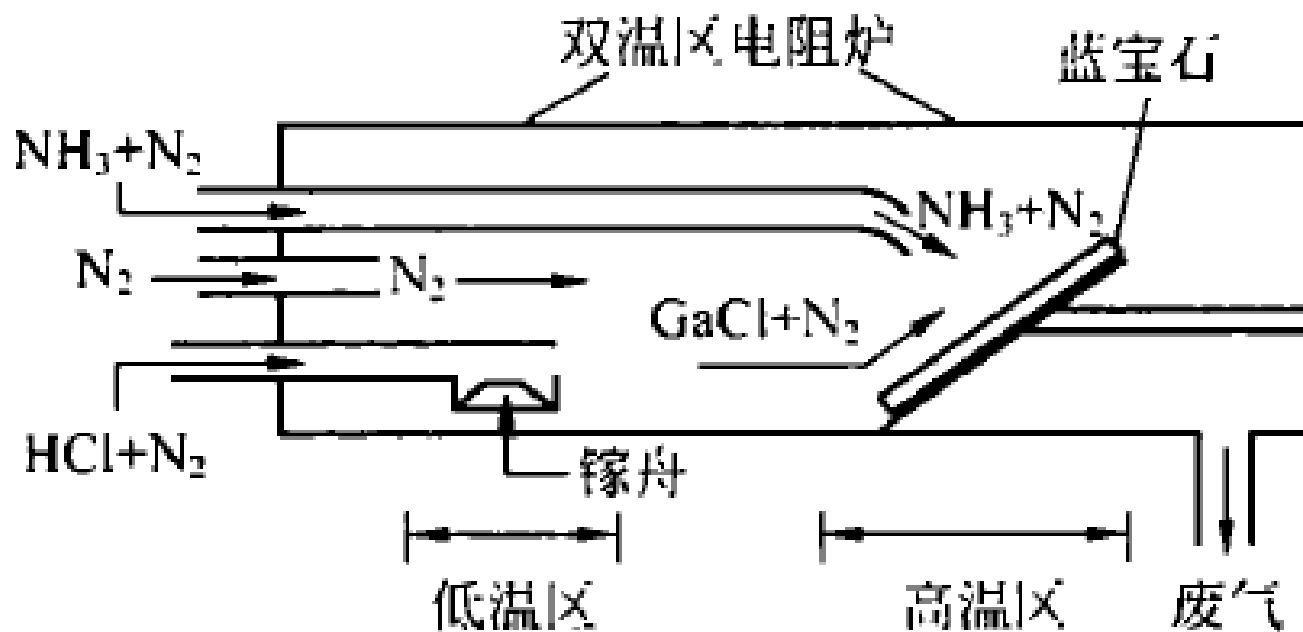
液相外延系统示意图



气相外延(CVD)

- 是将含有组成外延层元素的气态化合物运输至衬底上，进行化学反应而获得单晶层的方法。
- 包括氯化物气相外延(CI-VPE)、氢化物气相外延(HVPE)以及金属有机物化学气相沉积(MOCVD)。
- CI-VPE中金属和非金属都以氯化物的形式运输。
- HVPE与CI-VPE的区别是非金属以氢化物的形式运输。
- HVPE与CI-VPE的优点是外延层纯度较高、易于批量生产；缺点是采用的气体或易挥发的液体源具有毒性和腐蚀性、必须在反应室建立两个温区以完成各自的反应。

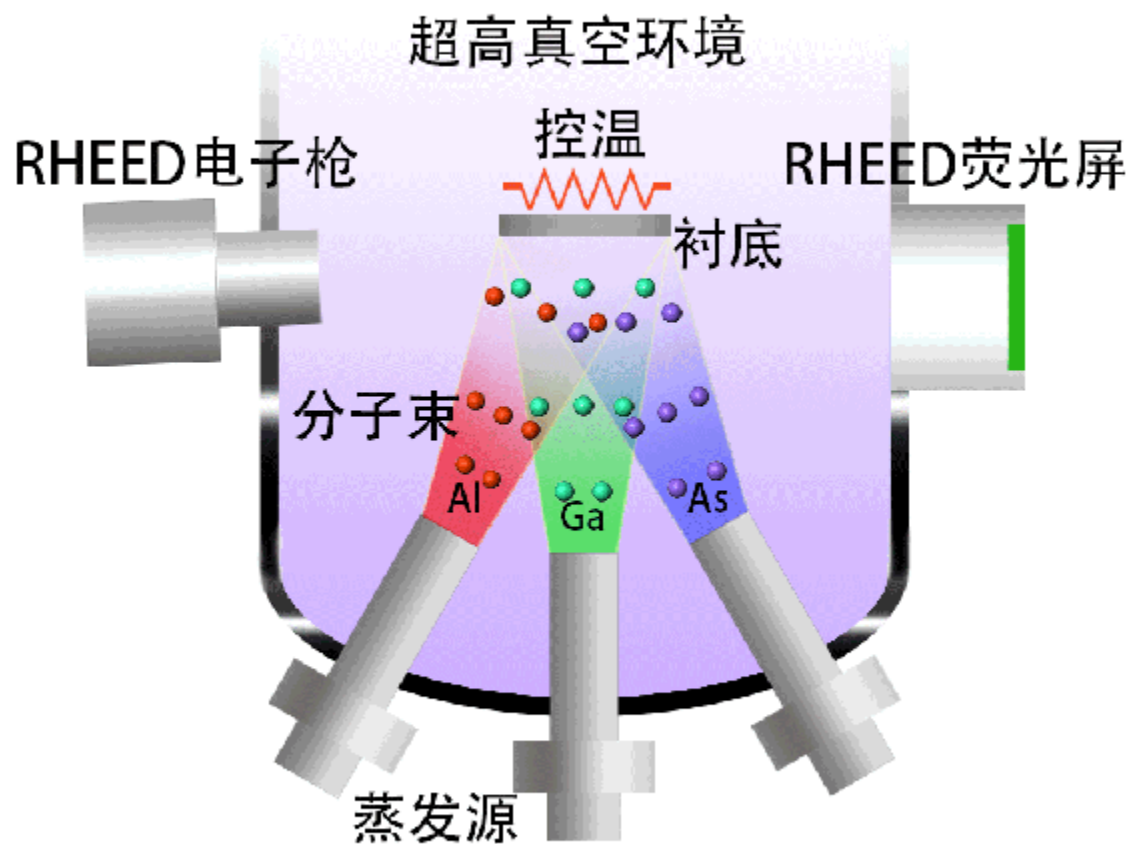
HVPE双温区GaN生长系统示意图



分子束外延(MBE)

- 是在超高真空条件下，将构成外延层各组分的原子或分子束流，以一定的速率喷射到被加热的衬底表面，在其上进行化学反应，并沉积成单晶薄膜的方法。
- 优点**：生长温度低、生长速率低、纯度高、均匀性和重复性好；生长界面陡峭；生长室内可配置多种原位分析仪器，适时监测单原子层晶体的生长过程；与能带工程结合可以制备出一系列人工异质结、超晶格、量子阱等低维结构。
- 缺点**：超高真空装置费用和运转费用昂贵；添加原料需要打开反应室，必须长时间烘烤已恢复超高真空；表面卵形缺陷很难克服。

分子束外延系统示意图



金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)

- MOCVD又称MOVPE(金属有机化合物气相外延), 是利用金属有机化合物进行金属输运的一种气相外延生长技术。
- 它是采用III族、II族元素的有机化合物和V族、VI族元素的氢化物等作为晶体生长的源材料, 以热分解方式在衬底上进行外延生长III-V族、II-VI族化合物半导体以及它们的多元化合物的薄层单晶。
- MOCVD技术始于1968年Manasevit的工作, 他首先在蓝宝石衬底上进行多种III-V族半导体材料的异质外延生长, 但那时生长的外延层质量远不如当时广泛采用的液相外延(LPE)和氯化物气相外延(Cl-VPE)。
- 到了1975年, 由于原材料纯度的提高和生长工艺的改进, Seki等用MOCVD方法制备出77K时电子迁移率为 $12000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的器件级GaAs同质外延层, 消除了长期以来人们对采用MO源会引起碳沾污的疑虑。

MOCVD发展历史

- Dupuis和Dapkus于1978年首次报道了利用MOCVD外延生长的可在室温下连续工作的低阈值电流密度激光器。
- Saxena等在1980年用MOCVD技术制造的太阳能电池的转换效率达到23%。
- 不久Duchemin和Hirtz等人分别利用MOCVD技术研制成功了GaInAs和GaInAsP激光器和场效应晶体管。
- 1989年Akasaki、Amono研制成功第一支pn结GaN蓝光发光二极管。
- 1993年底Nakamura等实现了InGaN异质结发光二极管的产业化。
- 1995年Nakamura研制成功InGaN量子阱蓝光激光器并迅速推向市场。

MOCVD的优点

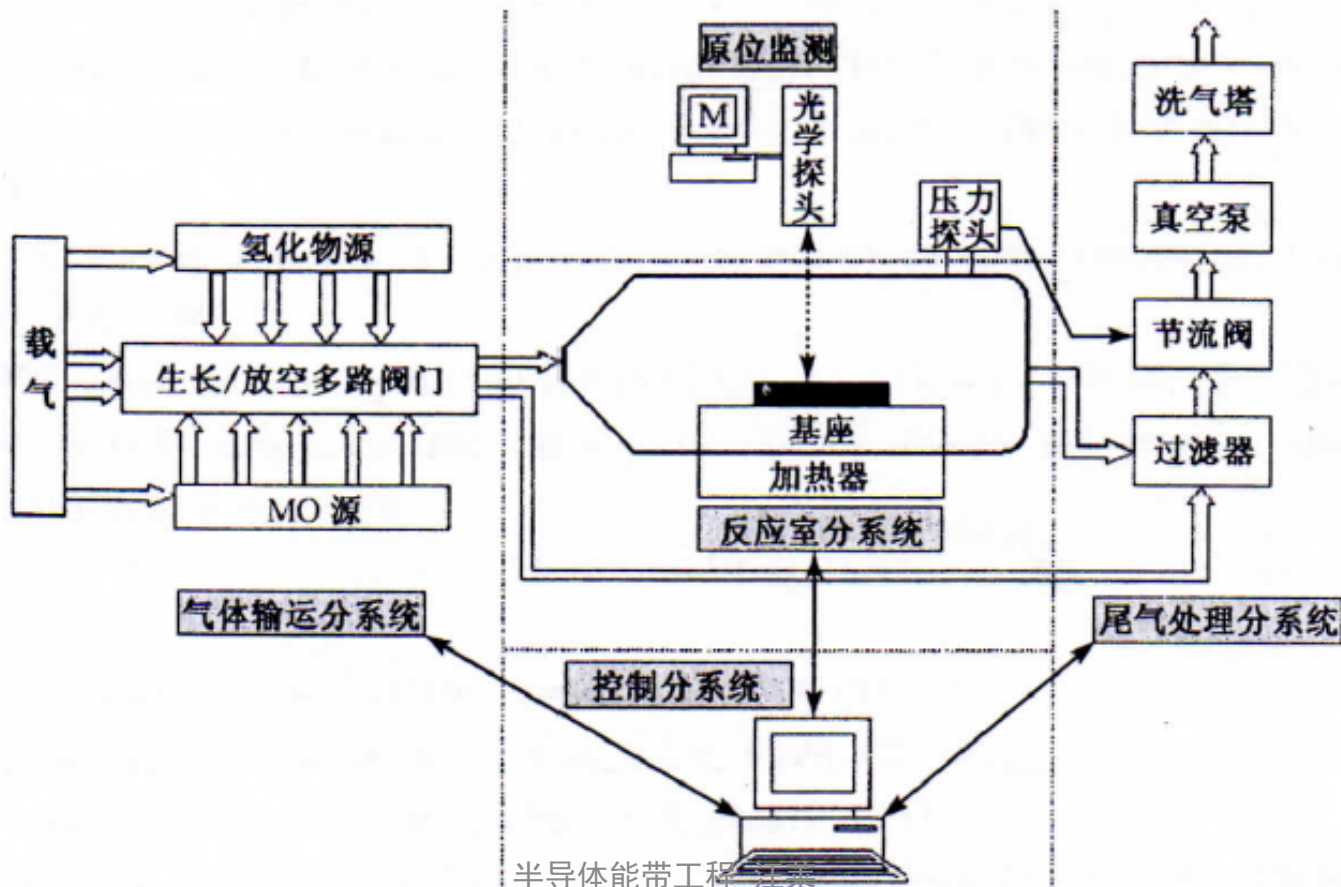
- 各组分和掺杂剂都以气态通入反应器，可以通过精确控制各种气体的流量来控制外延层的成分、导电类型、载流子浓度、厚度等特性。可以生长Å、nm量级的薄层和多层结构。
- 反应器中气体流速快，在需要改变多元化合物组分和杂质浓度时，反应器中的气体改变是迅速的，从而可以使杂质分布陡峭一些，过渡层薄一些，这对于生长异质和多层结构无疑是很重要的。
- 晶体生长是以热分解方式进行，是单温区外延生长，需要控制的参数少，设备简单。便于多片和大片外延生长，有利于批量生长。
- 晶体的生长速度与金属有机源的供给量成正比，因此改变其输入量，可以大幅度地改变外延生长速度。
- 源及反应物中不含有HCl一类腐蚀性的卤化物，因此生长设备和衬底不被腐蚀、自掺杂比较低。

MOCVD的应用

- **今天，MOCVD技术已经得到广泛应用。它不仅成为制备化合物半导体异质结、超晶格、量子阱等低维结构的主要手段，而且还是生产化合物半导体光电子、微电子器件的重要方法。用MOCVD生产半导体激光器、发光管、太阳能电池和高频、高速电子器件等都已形成产业，并且仍在继续发展之中。还需指出的是，今天它不仅应用于半导体领域，现已扩展到金属、绝缘介质等多种材料体系，成为现代外延技术的重要组成部分。**

MOCVD生长系统

- MOCVD生长系统一般包括原材料输运分系统、反应室分系统、尾气处理分系统、控制分系统以及原位监测，如图所示。



MOCVD

MOst **C**asual and **V**iolent **D**eath

敬畏规章