

功能材料概论

——性能、制备与应用

邓少生 纪松 主编

GONGNE XINGNENG MOGAILUN YINGYONG



化学工业出版社

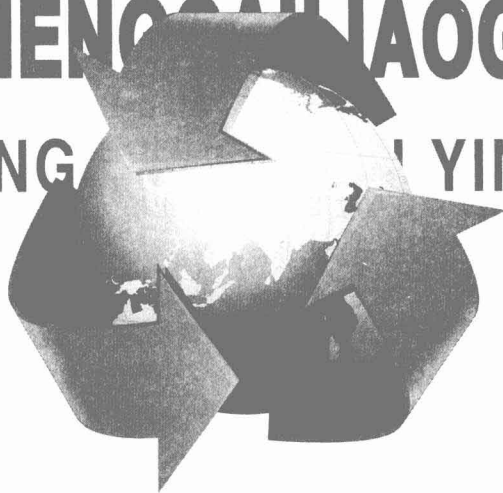
功能材料概论

—— 性能、制备与应用

邓少生 纪松 主编

GONGNENG CAILIAO GAILUN

XINGNENG BEIZHIBEI YINGYONG



化学工业出版社

· 北京 ·

本书较详细地介绍了半导体材料(硅半导体、化合物半导体、宽禁带半导体、低维半导体和陶瓷半导体)、导电高分子材料、磁性材料、隐身材料、透波材料、压电材料、热释电材料、光学材料、光纤材料、激光材料和红外材料的基础知识、主要品种与性能、制备技术与应用,是功能材料研究、产品设计、生产加工和教学人员等必读必备之书,亦可作为大专院校材料专业教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

功能材料概论——性能、制备与应用/邓少生,纪松
主编. —北京:化学工业出版社,2011.8
ISBN 978-7-122-12086-1

I. 功… II. ①邓…②纪… III. 功能材料-概论
IV. TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第162881号

责任编辑:丁尚林
责任校对:陶燕华

文字编辑:徐雪华
装帧设计:杨北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张28 $\frac{3}{4}$ 字数837千字 2012年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:69.00元

版权所有 违者必究

前 言

功能材料是指那些具有光、电、磁、热等功能特性材料的总称，属一种特种材料体系。其品种繁多，用途十分广泛，是由机械化走向信息化社会的关键的基础材料技术。主要涉及半导体材料、导电高分子材料、导磁材料、隐身材料、透波材料、压电材料、光学材料、光纤材料、激光材料与红外材料等，是当前材料科学研究发展极为重要关键材料技术之一。世界各国均投巨资开发此材料，并取得了显著成果，有的功能材料已成功应用，在国民经济建设、国防建设和人们的日常生活中发挥了巨大作用，还有的功能材料正处于研究阶段，未走出实验室，但也初显光明的应用前景。可以预测未来几十年将是功能材料大发展、大应用的时代，随着高新技术在功能材料开发与应用研究中的应用，将会使这类材料得到长足进步。

为了普及功能材料基础知识，宣传并推广功能材料研究与应用成果，中国兵工学会科技出版工作委员会组织编写了《功能材料概论——性能、制备与应用》一书，全书共9章35节，较详细地介绍了半导体材料（硅半导体、化合物半导体、宽禁带半导体、低维半导体和陶瓷半导体），导电高分子材料、磁性材料、隐身材料、透波材料、压电材料、热释电材料、光学材料、光纤材料、激光材料和红外材料的基础知识、主要品种与性能、制备技术，性能与应用。

本书突出实用性、先进性和可操作性，理论介绍从简，侧重于实例与实用数据说明问题。内容翔实、信息量大，数据可靠，且结构清晰，语言简炼，适用读者面广。若本书出版发行能够促进我国功能材料研究与应用再上一个新台阶，作者将感到无比欣慰。

由于水平有限，文中不妥之处在所难免，敬请读者批评指教。

编者

2011年6月

目 录

第一章 半导体材料	1	第二节 复合型导电塑料	124
第一节 基础理论知识	1	一、简介	124
一、简介	1	二、制造	126
二、基础理论	1	三、应用	134
三、半导体材料的研究与发展	9	第三节 共混型导电塑料	138
第二节 硅半导体材料	9	一、结构型导电聚合物共混物	138
一、简介	9	二、亲水性聚合物共混物	138
二、单晶硅	10	三、机械共混导电塑料	139
三、多晶硅	15	四、电化学导电塑料	139
四、多孔硅	18	五、化学导电塑料	140
五、硅外延材料	22	六、性能	141
第三节 化合物半导体材料	25	第四节 纳米导电塑料	142
一、简介	25	一、纳米聚吡咯 (PPY)	142
二、砷化镓 (GaAs)	26	二、TiO ₂ /聚乙烯吡咯烷酮导电塑料 (PVP)	144
三、磷化铟 (InP)	32	三、自组装制备对-巯基苯胺-聚苯胺纳米导电塑料膜	145
四、磷化镓 (GaP)	37	四、尼龙/石墨纳米导电塑料	146
五、砷化铟 (InAs)	41	五、纳米炭黑/PVC 导电塑料	148
六、锑化铟 (InSb)	41	六、纳米导电纤维填充天然乳胶导电材料	150
七、硫化铅 (PbS)	45	第五节 磁性塑料	152
八、砷镓铟 (InGaAs)	47	一、简介	152
第四节 宽禁带半导体材料	49	二、铁氧体类磁性塑料	153
一、碳化硅 (SiC)	49	三、稀土型磁性塑料	156
二、氮化镓 (GaN)	54	四、纳米永磁塑料	159
三、氧化锌 (ZnO)	57	第六节 磁性陶瓷	164
四、硫系非晶态半导体材料	61	一、简介	164
第五节 陶瓷半导体材料	68	二、软磁铁氧体	164
一、简介	68	三、硬磁铁氧体	166
二、热敏陶瓷	71	四、其他铁氧体	167
三、压敏陶瓷	77	五、磁性能	167
四、气敏陶瓷	84	六、适用性	168
五、湿敏陶瓷	94	第三章 隐身材料	169
六、多功能敏感陶瓷	99	第一节 隐身技术	169
第二章 导电与磁性材料	104	一、简介	169
第一节 结构型导电高分子材料	104	二、隐身材料技术的发展	170
一、简介	104	第二节 雷达吸波隐身材料	171
二、聚苯乙炔 (PPV)	105	一、简介	171
三、聚苯胺 (PAn)	108	二、吸波剂	173
四、聚吡咯 (PPY)	112	三、吸波剂的制备方法	179
五、聚噻吩	115	四、吸波隐身材料的设计	183
六、聚乙烯基咪唑 (PVK)	118		
七、结构型导电塑料的应用	119		

第三节 红外与激光隐身材料	192	二、聚 3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷系列 塑料热电薄膜	257
一、红外隐身材料	192	三、钛酸锶钡/聚偏氟乙烯热释电塑料 ..	258
二、激光隐身材料	195	四、16×16 纳米陶瓷/[P(VDF-TrFE)] 热释电塑料	259
三、红外/激光隐身材料	196	第五节 热释电陶瓷	260
第四节 可见光隐身材料	198	一、简介	260
一、简介	198	二、主要品种与性能	260
二、伪装涂料	198	三、制备方法	261
三、伪装遮障	199	四、应用	268
第四章 透波材料	202	第六章 光学材料	269
第一节 透波材料基础	202	第一节 光学塑料	269
一、简介	202	一、简介	269
二、介质中电磁波传输的基本理论	202	二、主要光学塑料	273
三、透波材料的介电性能	202	三、光学塑料的应用	291
四、对透波材料的性能要求	203	第二节 光功能性塑料	292
五、透波材料选用原则	203	一、简介	292
六、基本的透波材料体系	204	二、感光性塑料	293
七、使用功能特性	206	三、光记录材料	302
八、复合材料透波性的影响因素	207	四、非线性光学材料	303
九、应用与发展	209	第三节 光学陶瓷	305
第二节 树脂基透波复合材料	209	一、透明陶瓷	305
一、简介	209	二、光电陶瓷	309
二、纤维增强材料	209	三、其他陶瓷	310
三、树脂基体	211	第四节 光学玻璃	311
四、界面对透波复合材料性能的影响	212	一、光学玻璃品种和组成	311
五、研究进展	213	二、光学玻璃的性能要求	313
六、典型的树脂基透波复合材料	213	三、光学玻璃的光学应用	316
第三节 陶瓷透波材料	220	四、光学玻璃发展要点	317
一、简介	220	第七章 光纤材料	321
二、多孔陶瓷透波材料	222	第一节 简介	321
三、耐高温陶瓷透波材料	224	一、基本概念	321
第五章 压电、热电材料	228	二、光纤制备技术	322
第一节 压电塑料	228	三、光纤的应用	325
一、简介	228	第二节 玻璃光纤	330
二、聚偏氟乙烯(PDFE)压电塑料	230	一、石英玻璃光纤	330
三、芳香族聚脲压电塑料	231	二、氟化物玻璃光纤	338
第二节 压电陶瓷	234	三、硫系玻璃光纤	349
一、简介	234	第三节 晶体光纤	360
二、压电陶瓷材料	239	一、单晶光纤	360
第三节 压电复合材料	245	二、光子晶体光纤	364
一、简介	245	第四节 塑料光纤	373
二、压电陶瓷/聚合物复合材料设计	247	一、简介	373
三、压电陶瓷/聚合物复合材料的制备 工艺	247	二、塑料光纤纤芯材料	376
四、压电陶瓷/聚合物复合材料的性能 ..	250	三、塑料光纤制备技术	384
五、几种典型的压电复合材料	252	四、塑料光纤的性能	389
第四节 热释电塑料	255	五、塑料光纤的应用	392
一、PVDF 热电薄膜	255		

第八章 激光材料	393	三、陶瓷透光性的影响因素	431
第一节 激光晶体	393	四、透明激光陶瓷的制备技术	431
一、简介	393	五、激光陶瓷——YAG 激光陶瓷	432
二、石榴石类激光晶体	393	第九章 红外材料	437
三、锆酸盐激光晶体	412	第一节 红外晶体	437
四、氟化物激光晶体	415	一、碲镉汞晶体	437
五、祖母绿激光晶体	420	二、红外透波晶体	443
六、固体可调谐激光晶体	422	第二节 红外陶瓷与红外玻璃	446
七、其他激光晶体	426	一、红外陶瓷	446
第二节 激光陶瓷	429	二、红外玻璃	450
一、简介	429	参考文献	452
二、国内外激光陶瓷的研究现状	429		

第一章 半导体材料

第一节 基础理论知识

一、简介

1. 基本概念与范围

人们通常把物质分为三类：把导电、导热性比较好的金属材料（如金、银、铜、铁、锡等）称为导体；把导电、导热性差的材料（如塑料、橡胶、陶瓷、金刚石、人工晶体、琥珀等）称为绝缘体；把介于导体与绝缘体之间的物质称为半导体。半导体主要包括以单晶硅与多晶硅及其外延材料锗为代表的第一代晶体；以 GaAs 和 InP 为代表的第二代半导体材料；以氮化镓、碳化硅和氧化锌为代表的宽带隙耐高温第三代半导体材料以及低维半导体材料，即纳米半导体材料；以敏感陶瓷为代表的陶瓷半导体材料。

2. 分类

半导体种类繁多，分类方法也不尽相同，现仅介绍几种常见的分类方法：

- (1) 按化学成分分类可分为元素半导体和化合物半导体等。
- (2) 按体内是否掺杂杂质分类可分为本征半导体和掺杂半导体等。
- (3) 按导电类型分类可分为 N 型半导体和 P 型半导体等。
- (4) 按材料类型分类可分为晶体半导体、陶瓷半导体和有机半导体等。

为叙述方便，本书将按材料类型分类，并分别加以论述。需加以说明的是由于有机半导体还处于实验或理论研究阶段，本书不加介绍。

3. 基本特点

半导体是一种电子-空穴导体，在室温下其电阻率介于导体和绝缘体之间，约为 $10^{-4} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 。半导体的主要特点不仅表现在其电阻率与导体和绝缘体的差别上，在导电特性上也具有两个显著的特点：

(1) 半导体的电导率对材料纯度极为敏感。例如，百万分之一的硼含量就能使纯硅的电导率成万倍地增加。如果所含杂质的类型不同，则导电类型也不同（如电子导电或空穴导电）。

(2) 电阻率受外界条件（如热、光等）的影响很大，温度升高或受光照射时均会使电阻率迅速下降。一些特殊的半导体在电场或磁场的作用下，电阻率也会发生变化。

4. 应用

利用半导体对热、磁、力、光等物理量敏感的性能，可制作各种物理量的传感器，如热敏电阻、磁敏电阻、力敏电阻、光敏电阻及光电池等；利用半导体的载流子受电场和光的影响等特性，可制作晶体二极管、晶体三极管以及集成电路和光电子器件等。因此，半导体材料在电子工业中占有极为重要的地位，它曾促使电子工业产生巨大的变革，并且随着新材料、新功能的不断开发，必将获得更为广泛的应用。

二、基础理论

(一) 半导体的能带理论

电子在原子中的运动状态是由主量子数 n 、副量子数 l 、磁量子数 m 以及自旋量子数 m_s 决定的，并且可以用能级来描绘电子可能的运动状态。例如，锗原子中电子的分布情况可以用 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 来描述（图 1-1），最里边的电子壳层（ $n=l, l=0$ ）有两个电子，第

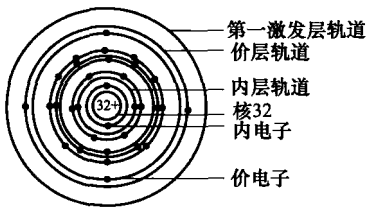


图 1-1 锆原子的电子壳层示意图

二个电子壳层有两个分层 ($n=2, l=0, 1$), 分别有 2 个和 6 个电子, 依此类推, 其能级大致如图 1-2 所示。对应于不同的电子壳层, 能级之间的能量差较大, 而对应于同一电子壳层的不同分层, 能级之间的能量差较小。在锆原子中, 第一、第二和第三电子壳层是被电子填满的, 与电子核距离较近, 结合也较牢固, 称为内(层)电子; 第四电子壳层未填满电子, 距离原子核较远, 结合也最弱。

在未填满电子的最外壳层中, 电子数的多少决定了这一元素的化学性质, 这些电子称为价电子, 价电子所处的基态能级叫价(能)级。价电子经激发后, 可以跃迁到价(能)级以上的空能级中去, 这些空能级叫激发级(对应于激发层轨道)。为简单起见, 在图 1-2 中, 价级只画了一条横线来表示。图中最上方是游离级, 表示电子处于可以自由运动的游离状态。

在晶体中, 如果认为各个原子是完全孤立的, 那么各原子的相应能级的能量应完全相等。换句话说, 相应的能级重叠在一起, 成为简并能级。但事实上, 当原子结合为晶体时, 每一原子中的价电子除受本身原子核及内层电子的作用外, 还受到其他原子的作用。实际上, 价电子与本身原子核的距离和与相邻原子核的距离是同数量级的。所以, 在本身原子核与相邻原子核的共同作用下, 价电子不再分别属于各个原子, 而为晶体中各原子所共有, 这种情况称为价电子共有化运动。量子力学说明: 由于价电子的共有化运动, 重叠在一起的简并能级将分裂为一系列相互之间相差极微的能级形成的能带, 如图 1-3 所示。价电子处于价级分裂后的那些能级上, 这样的能带称为价带, 价带的宽度约几个电子伏特。如果价带中所有的能级都按泡利不相容原理填满电子, 就成为满带。

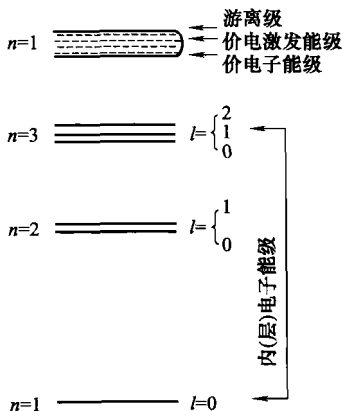


图 1-2 锆原子的能级简图

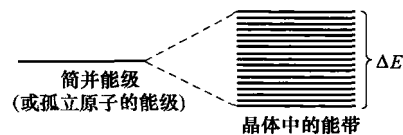


图 1-3 能级的分裂

应该注意到, 激发能级也同样可分裂成为能带。一般来讲, 激发能带中没有电子, 称为空带, 但是价电子有可能经激发后跃迁到空带中而参与导电, 所以空带又称为导带或自由带。在满带与导带之间不存在能级, 这一能量间隔称为禁带。

一般情况下, 电子不可能停留在禁带中。根据近代的能带理论, 物质的导电性取决于价带是否填满、禁带是否存在, 以及禁带宽度等因素。半导体的禁带宽度一般比较小, 视晶体结构而有所不同, 可以用实验方法来测定, 也可以根据量子力学加以计算。例如, 半导体锆的禁带宽度 E_g 为 0.75eV , 半导体硅的 E_g 为 1.2eV , 其他纯净半导体的 E_g 也都在 1eV 左右, 这些半导体的能带结构简图如图 1-4 (a) 所示。

绝缘体的能带结构与半导体的相似, 不过绝缘体的禁带远较半导体的宽, 如图 1-4 (b) 所示。在金属导体中, 可能有两种情况: 一种是导带下面的部分能级与价带的上面部分能级相互重叠, 因而没有禁带, 如图 1-4 (c) 所示; 另一种是在单价金属中, 价带中只有一部分能级占有电

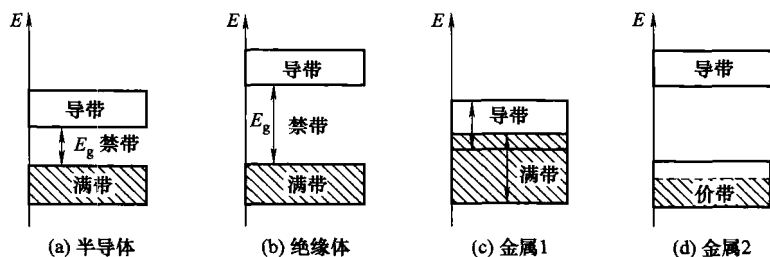


图 1-4 晶体的能带结构简图

子, 如图 1-4 (d) 所示。因此, 即使价带与导带并不叠合, 也能导电。

(二) 半导体的导电原理

由前所述, 纯净半导体的禁带一般都比较窄, 在绝对零度时, 能带结构如图 1-5 (a) 所示, 满带中填满电子而导带中没有电子, 在外电场作用下, 如果满带仍是填满电子的, 外电场不能改变满带中电子的能量状态, 也就不能增加电子的能量和动量, 因而不能产生电子的定向运动, 不会产生电流。如果加强电场, 或者利用热或光的激发, 使满带中获得足够能量的电子能越过禁带宽度 E_g 而跃迁到导带上去 [图 1-5 (b)], 半导体就能够导电。

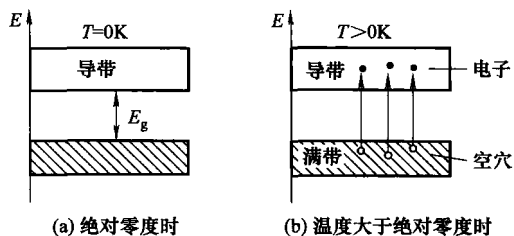


图 1-5 本征半导体能带结构简图

应该指出, 这时半导体中的载流子, 不仅有从满带激发到导带的电子, 还有在满带中留下的空穴 (价带顶部的空能级)。如果人们用 n 和 p 分别代表导带电子和满带空穴的浓度, 显然, 这时 $n=p$ 。人们把满足这一关系的能量激发称为本征激发, 而把满足这种关系的半导体称为本征半导体, 意思是其导电本领并未受到任何外来杂质或晶格缺陷的影响。

如果给纯净半导体掺入适当的杂质, 也能提供载流子。人们把提供导带电子的杂质称为施主, 而将提供价带空穴 (即接收价带电子) 的杂质称为受主。例如, 在锗、硅这类处于周期表第 IV 族的元素半导体中, III 族杂质硼、铝、镓、铟等是受主杂质, 而 V 族杂质磷、砷、锑等则是施主杂质。这些杂质都以替位的形式存在于锗、硅晶体中, 由此而形成的半导体称为杂质半导体。

1. 施主杂质与 N 型半导体

锗和硅是使用最广、最重要的半导体材料, 具有金刚石型结构。其每个原子的最近邻有四个原子, 组成正四面体。锗、硅原子最外层都有 4 个价电子, 这些价电子轨道通过适当杂化, 恰好与最近邻原子形成四面体型的共价键。

现在设想有一个锗原子为 V 族原子砷所取代的情形: 如图 1-6 (a) 所示, 砷原子共有 5 个价电子, 于是与近邻锗原子形成共价键后尚“多余”1 个价电子, 我们知道, 共价键是一种相当强的化学键, 也就是说束缚在共价键上的电子的能量是相当低的。如就导带而言, 这便是处在价带中的电子。这个“多余”的电子不在共价键上, 而仅受到砷原子 As^+ 的静电吸引, 这种束缚作用是相当微弱的, 只要给这个电子以不大的能量, 就可使之脱离 As^+ 的束缚而在晶体内自由运动, 即成为导带电子。由此可见, 束缚在 As^+ 的这个“多余”电子的能量状态, 在能带图上的位置应处于禁带中而又极接近导带底。就是说, 由于掺杂, 在禁带中出现了能级, 我们称之为杂质能级。由施主元素引进的杂质能级称为施主能级, 用 E_D 表示。束缚于 As^+ 周围的电子, 就是处在施主能级上的电子。

由以上讨论可看出, 施主能级具有向导带提供电子的能力, 其名亦源于此。导带底能级 E_C 与 E_D 的差别 $E_1 = E_C - E_D$ 称为施主电离能。因为施主能级上的电子脱离束缚进入导带后, 施主

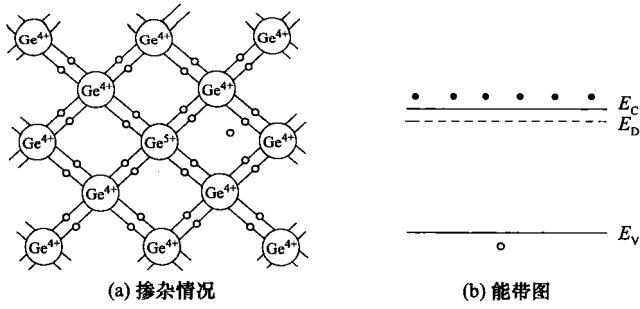


图 1-6 N 型半导体

杂质就成为带正电的离子。可见，若施主能级为电子占据，则施主杂质为中性的施主原子；若施主能级空出，则相应于施主杂质电离成正离子。表 1-1 中列出了锗、硅的重要施主电离能，由表可见，其值一般都在 0.05eV 以下。因此，室温已可提供足够的热能，使施主能级上的电子跃迁至导带而施主被电离。

表 1-1 锗、硅中的浅杂质能级（电离能 E_1 以 eV 为单位）

杂质元素	施主 ($E_1 = E_C - E_D$)			受主 ($E_1 = E_A - E_V$)			
	磷	砷	锑	硼	铝	镓	铟
锗	0.012	0.013	0.0096	0.01	0.01	0.011	0.011
硅	0.045	0.049	0.039	0.045	0.057	0.065	0.16

要说明的是，在掺杂浓度不高时，杂质原子之间的距离是远远大于硅、锗等母体晶格常数的，相邻杂质所束缚的电子相隔很远，互不干扰，可以看成是彼此独立的。因此，它们的能量相同，表现在能带上便是位于同一水平上的分立能级，如图 1-6 (b) 所示。

显然，在掺入施主杂质后，半导体中的电子浓度增加，即 $n > p$ ，半导体的导电性以电子电导为主，故称为 N 型半导体，施主杂质因此称为 N 型杂质。在 N 型半导体中，电子又称多数载流子（简称多子），而空穴则称为少数载流子（简称少子）。

2. 受主杂质与 P 型半导体

下面我们以硅中掺硼为例，来讨论受主杂质的作用。硼原子只有 3 个价电子，与邻近硅原子组成共价键时尚缺 1 个电子。在此情况下，附近硅原子价键上的电子不需要增加多大的能量就可以相当容易地填补硼原子周围价键的空缺，而在原先的价键上留下空位，这也就是价带中缺少了电子而出现了空穴，硼原子则因接受了一个电子而成为负离子，如图 1-7 (a) 所示。图中还示意地画出了空穴在晶体中如何运动。这类杂质由于能接受电子而被称为受主，上述过程所需要的能量就是受主电离能。与施主情形类似，受主的存在也在禁带中引进能级，用 E_A 表示，不过

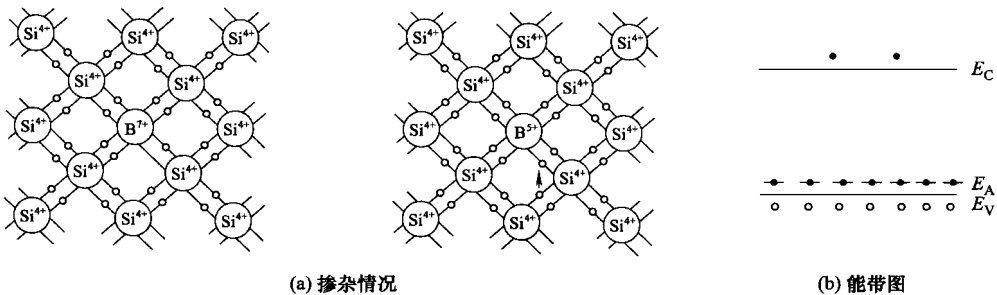


图 1-7 P 型半导体

E_A 的位置接近于价带顶 E_V , $E_I = E_A - E_V$ 就是受主电离能, 如图 1-7 (b) 所示。

在掺杂浓度不高时, E_A 也表现为能量相同的一些独立能级。显然, 受主能级为电子所占据, 对应于受主原子电离成负电荷的离子, 而空的受主能级, 则对应于中性受主原子。锗、硅中的一些重要受主杂质及其电离能也列于表 1-1 中。人们注意到, 受主电离能与施主电离能并无数量级的差别。在掺入受主的半导体中, 由于受主电离, 使 $p > n$, 半导体的导电性以空穴导电占优势, 因而称之为 P 型半导体, 受主杂质亦称 P 型杂质。在 P 型半导体中, 空穴是多子, 电子是少子。

3. 补偿杂质作用

当半导体中既有施主杂质, 又有受主杂质时, 半导体的导电类型就主要取决于掺杂浓度高的杂质。当施主数量超过受主时, 半导体就是 N 型的; 反之, 受主数量超过施主, 则为 P 型。更具体地讲, 在 N 型半导体中, 单位体积有 N_D 个施主, 同时还有 N_A 个受主, 但 $N_A < N_D$, 这时施主放出的 N_D 个电子首先将有 N_A 个去填补受主造成的缺位, 所以只余下 $N_D - N_A$ 个电子可以电离到导带, 而成为导电载流子, 如图 1-8 所示。

这种受主和施主在导电性上互相抵消的现象, 叫做杂质补偿。在有杂质补偿的情况下, 决定导电能力的是施主和受主浓度之差。

4. 深能级杂质

以上所讨论的施主和受主杂质, 由于其电离能很小, 能级距导带底或价带顶很近, 故常称为浅能级杂质。浅能级杂质往往是半导体材料中决定导电性的主要杂质。

在半导体中, 还有一些其他杂质也具有施主或受主的性质, 但在禁带中引进的能级距导带底或价带顶较远而比较接近禁带中央, 常称为深能级杂质。图 1-9 画出了硅中金的深能级, 金在导带以下 0.54eV 处有一个受主能级, 在价带以上 0.35eV 处有一个施主能级, 这是深能级杂质的典型例子。深能级杂质大多是多重能级, 如金在硅中就是两重能级, 它反映杂质可以有不同的荷电状态。这两个能级中, 在都没有电子填充的情况下, 金杂质是带正电的, 当受主能级有一个电子而施主能级空着时, 金杂质呈中性; 当施主能级和受主能级都有电子占据时, 金杂质是带负电的; 当受主空出而施主有一个电子时, 正是金原子既未施出电子又未接受电子的原始状态。

深能级杂质在半导体中起着多方面的作用。例如, 它可以是有效的复合中心而使载流子的寿命大大降低; 可以成为非辐射复合中心而影响发光效率; 也可以作为补偿杂质而大大提高材料的电阻率。

深能级杂质在半导体中起着多方面的作用。例如, 它可以是有效的复合中心而使载流子的寿命大大降低; 可以成为非辐射复合中心而影响发光效率; 也可以作为补偿杂质而大大提高材料的电阻率。

(三) 载流子

1. 热平衡载流子

在半导体中, 由于杂质和满带激发电子的存在, 使导带产生电子或满带产生空穴, 这些激发的电子和空穴致使半导体导电, 常统称为载流子。

在一定的温度下, 若无其他外界条件的影响, 半导体中的载流子数是依靠热激发而产生的。电子从不断热振动的晶格中获取一定的能量, 由低能量的量子态跃迁到高能量的量子态。例如, 电子从价带跃迁到导带形成导电的电子-空穴对, 或从杂质能级把载流子电离到导带或价带中去。与此同时, 电子和空穴还存在着复合过程, 即电子从高能态回到低能态, 并向晶格放出一定的能量, 从而使导带中的电子和价带中的空穴不断减少。在半导体中, 载流子的产生过程和复合过程是互相联系的, 如果半导体温度升高, 载流子的产生率高于复合率, 载流子的浓度就会增加。但由于电子和空穴浓度的增大, 它们相遇的机会也多, 复合过程也要增强。最后, 这两个相反过程将建立起动态平衡, 称为热平衡。处于热平衡状态下的导电电子和空穴称为热平衡载

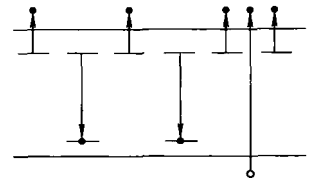


图 1-8 杂质补偿图

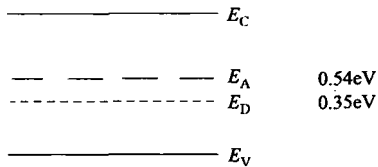


图 1-9 硅中金的深能级

流子。

显然，不同的热平衡状态（不同温度）下，热平衡载流子的浓度是不同的。正是这个原因，半导体的性质往往对温度的依赖很灵敏。

2. 非平衡载流子

以上讨论的是热平衡状态下，半导体导带和价带中载流子的浓度分布情况。事实上，半导体的这种热平衡状态并不是恒定不变的，在外界条件（如光照、温度）的作用下，有可能使电子或空穴的浓度偏离平衡值，从而使半导体从平衡状态变为非平衡状态，由此而增加的载流子称非平衡载流子。半导体器件的许多重要效应，如PN结的整流作用、晶体管的放大作用、光电现象等都和非平衡载流子的产生、输运和复合等过程有关。

若以 n_0 、 p_0 表示平衡状态下电子与空穴的浓度，而以 n 、 p 表示非平衡状态下电子与空穴的浓度，则非平衡电子与空穴的浓度分别为 $\Delta n = n - n_0$ 和 $\Delta p = p - p_0$ 。在通常情况下，由于电中性的要求，非平衡电子和非平衡空穴的浓度相等，即 $\Delta n_0 = \Delta p_0$ 。在图 1-10 所示中，用虚线示意性地框出了非平衡载流子。

非平衡载流子在数目上对于多子和少子的影响是不同的。多子的数量一般很大，非平衡载流子通常不会对它的数目产生显著的影响。例如，室温下 $n_0 = 2 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 的 N 型硅中，空穴的浓度 p_0 只有 $10^5 / \text{cm}^3$ 。若加入 $10^{10} / \text{cm}^3$ 的非平衡载流子，虽然电子浓度的变化微不足道，但空穴的浓度却增加了几个数量级。因此，人们在讨论非平衡载流子时，通常最关心的是非平衡少数载流子。

3. 载流子的运动

在一定温度下，半导体内部的大量载流子即使没有外电场的作用，也在不停息地做无规则的、杂乱无章的热运动。这种热运动的速度虽然很快，但是在宏观上它们没有沿着一定方向流动，所以并不构成电流。如果由于某种原因，使得半导体的载流子沿某一方向运动的速度比别的方向快，或者沿某个方向运动的载流子的数目比别的方向多，那么就会引起载流子的宏观迁移并产生电流，这种情况称为载流子的定向运动。

半导体载流子的定向运动主要有两种方式，即漂移和扩散。载流子的漂移和扩散是半导体的两种导电机构。

(1) 载流子的漂移运动 当半导体加上电场后，导电载流子除了热运动外，还要受到电场力的作用，产生附加的定向运动。这种在外电场作用下载流子的定向运动称为漂移运动。由于电子带负电，空穴带正电，所以两者的漂移运动方向不同，电子沿反电场方向漂移，空穴沿电场方向漂移，如图 1-11 所示，但是形成的电流都沿着电场方向。

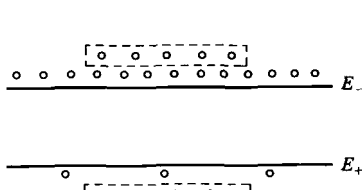


图 1-10 非平衡载流子示意图

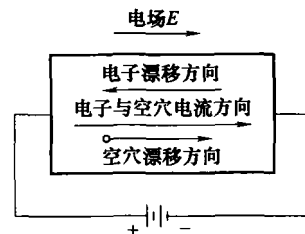


图 1-11 载流子的漂移运动

在外电场作用下，载流子漂移所产生的电流称为漂移电流。半导体的漂移电流应该是电子漂移电流和空穴漂移电流的总和。但实际上，半导体的“多子”和“少子”在数量上有很大的差别，所以漂移电流可认为是“多子”漂移形成的。

(2) 载流子的扩散运动 在均匀掺杂的半导体中，如果材料所处的环境一致，则内部的载流子分布均匀，不会存在载流子的浓度梯度，因此一般不发生载流子的扩散。在存在非平衡载流子

的情况下，如光照射到半导体的表面，则产生了非平衡载流子，此时在半导体内部，由表到里将形成非平衡载流子的浓度梯度，非平衡载流子在这种浓度梯度下将做扩散运动。

分子、原子和电子等微观粒子在气体、液体和固体中都可以产生扩散运动。只要微观粒子在各处的浓度不均匀，由于粒子的无规则热运动，就可以引起粒子由浓度高的地方向浓度低的地方扩散。由此可见，扩散运动完全是由粒子存在浓度梯度而引起的，它是粒子的有规则运动，但又寓于粒子无规则的热运动之中。

大量粒子的扩散运动，将形成扩散流。载流子是带电粒子，扩散流必然引起电量的迁移，所以载流子的扩散流也就伴随有电流出现，称为扩散电流。扩散电流是由载流子浓度不均匀而形成的，并不像漂移电流那样靠外电场来驱动。

(四) PN 结

在一块 N 型（或 P 型）半导体单晶上，用适当的工艺方法（如合金法、扩散法、离子注入法等）把 P 型（或 N 型）杂质掺入其中，使这块单晶的不同区域分别具有 N 型和 P 型的导电特点，在两者的交界面处，就形成了 PN 结。PN 结是许多半导体器件的基本组成单元，如结型二极管、晶体三极管等的主要部分都是 PN 结构成的，而许多重要的半导体效应，如整流、放大、击穿、光生伏特效应也都发生在 PN 结所在的地方。

1. PN 结的形成

在一块半导体材料中，如果一部分是 N 型区，一部分是 P 型区，在两区的交界面处就形成 PN 结。在 N 型半导体中含有许多施主杂质，它们电离后形成一些带正电的施主离子和电子，而 P 型半导体的受主杂质电离后形成一些带负电的受主离子和空穴。由于 N 型半导体中电子是多子，空穴是少子，而在 P 型半导体中空穴是多子，电子是少子，因此当这两块半导体结合成 PN 结时，在交界面处存在电子和空穴的浓度梯度，而电子和空穴都要从浓度大的区域扩散到浓度小的区域中去。在交界面附近的空穴从浓度大的 P 区跑到 N 区，并与 N 区的电子复合，在 P 区留下一些不可移动的、带负电荷的受主离子。这些受主离子，因没有正电荷与之保持电中性，因此在 PN 结附近 P 区一侧出现了一个负电荷区。同理，在 PN 结的 N 区一侧出现了由电离施主构成的正电荷区。通常把在 PN 结附近的这些电离施主和受主所带的电荷称为 PN 结的空间电荷，把它们所在的区域称为空间电荷区，如图 1-12 所示。

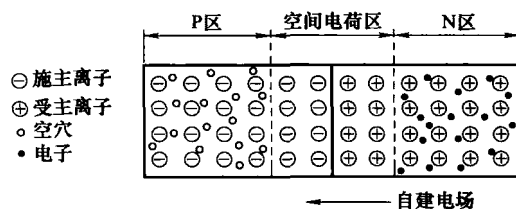


图 1-12 PN 结结构示意图

空间电荷区中的这些电荷产生了从 N 区指向 P 区，即从正电荷指向负电荷的电场，称为自建电场。自建电场一方面推动着空穴由 N 区向 P 区做漂移运动，另一方面又推动着电子由 P 区向 N 区做漂移运动。显然，电子和空穴的漂移运动方向与它们各自的扩散运动方向相反。因此，自建电场起着阻碍电子和空穴继续扩散的作用。

随着扩散运动的进行，空间电荷不断增加，空间电荷区也逐渐加强。在无外加电压的情况下，载流子的扩散和漂移最终将达到动态平衡，即载流子的扩散电流和漂移电流大小相等、方向相反而互相抵消，因此没有电流流过 PN 结。这时空间电荷的数量一定，空间电荷区不再扩展，这种情况称为热平衡状态下的 PN 结，简称平衡 PN 结。

在大部分空间电荷区中（除边缘外），多子的浓度很快减少，乃至几乎耗尽，即认为在空间电荷区中没有电子和空穴，这时空间电荷区中的电荷只由电离施主和电离受主的浓度决定。因而在讨论空间电荷区中的电荷密度时，可以把电子和空穴所带的电荷略去不计，而主要由杂质离子的浓度来决定。通常把这种近似模型称为耗尽层近似，空间电荷区也称为耗尽层。

2. PN 结的能带

由于自建电场的方向是从 N 区指向 P 区，因此 N 区的电位要比 P 区的高出一个数值 V_D ，这

个数值即为 P 区与 N 区的接触电位差，或称自建电位差。对于带负电的电子，电位越高，其势能越低。因此，P 区的电子势能比 N 区的高出 $| -qV_D |$ 。由于这种势能的变化，使得半导体 PN 结的能带在空间电荷区发生弯曲，如图 1-13 所示。能带弯曲量即电子势能之差 qV_D ，这种势能差称为平衡 PN 结的势垒高度。空间电荷区也称势垒区，势垒区的宽度就是空间电荷区的宽度，因为这一势垒在一定程度上阻止了电子和空穴的扩散运动，故又常将此区称为阻挡层。

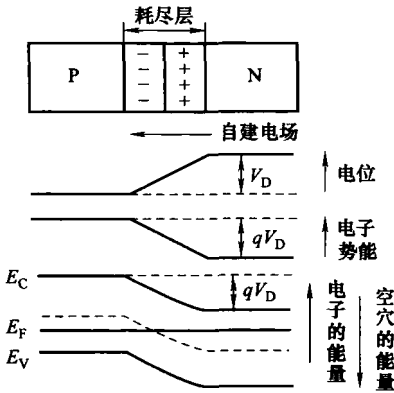


图 1-13 平衡 PN 结的能带

根据计算得出： V_D 与 PN 结两边材料的掺杂浓度、禁带宽度及工作温度有关。需要注意的是：由于空穴带正电，电子带负电，所以空穴的能量轴向与电子的能量轴向在能量图中是相反的，电子的能量在图中是越向上越大，而空穴的能量则是越向下越大。

3. PN 结的单向导电性

当 PN 结的 P 区相对于 N 区加以正向电压 [图 1-14 (a)]，此时 PN 结称为正偏。因为空间电荷区中的载流子几乎耗尽，是一个高阻区，所以外加电压差不多全部降落在这个区域。正向偏压在势垒区中产生了与自建电场方向相反的电场，因而削弱了势垒区中的电场强度，这就表明空间电荷相应减少，故势垒区的宽度也变窄。同时，势垒高度从 qV_D 变为 $q(V_D - V)$ ，比原来降低了 qV 。

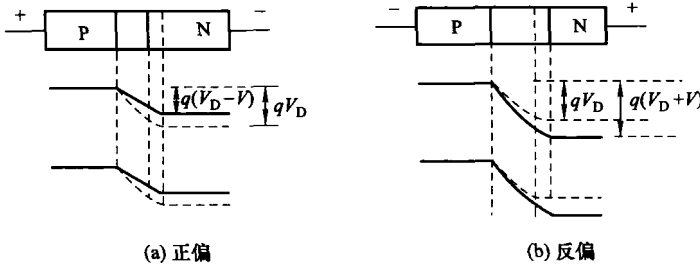
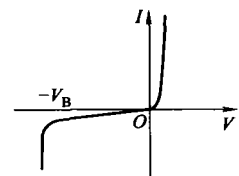


图 1-14 PN 结势垒的变化

由于势垒的降低，N 区的电子容易越过势垒扩散到 P 区，P 区的空穴也容易越过势垒扩散到 N 区，这时原来的扩散作用和漂移作用的平衡被破坏，扩散作用占了优势，通过 PN 结的电流主要是扩散电流，电流的方向是从 P 区流向 N 区，称为正向电流。显然，外加电压越大，势垒高度越低，空间电荷区越窄，正向电流越大。因此，在正向偏压的作用下，通过 PN 结的电流很大，表现出小的电阻率。

当 P 区相对于 N 区加上负电压，即加上反向偏压 $-V$ 时，PN 结称为反偏。在这种情况下，外加电压在空间电荷区所产生的电场与 PN 结的自建电场的方向是一致的，加强了空间电荷区的电场，如图 1-14 (b) 所示。电场的增强一方面使势垒区的宽度变大，另一方面使势垒的高度由原来的 qV_D 增大为 $q(V_D + V)$ 。

由于势垒高度的增加，多子的扩散电流将大大减少，而少子的漂移电流则增大，形成了 PN 结的反向电流。由于热激发所产生的少数载流子的数量少，故形成的反向电流也很小。在一定温度下，少数载流子的浓度不变，因此反向电流在一定范围内也不随外加电压而变化，常称为反向饱和电流。



PN 结的正反向伏安特性曲线如图 1-15 所示，其中 $-V_B$ 为 PN 图 1-15 PN 结的伏安特性

结的反向击穿电压。由图可见,当PN结加正向偏压时,电流很大,电阻率很小;当PN结加反向偏压时,电流很小,电阻率很大。PN结正反向导电能力的这种差异称为PN结的单向导电性。

三、半导体材料的研究与发展

19世纪,人们在对半导体的研究中逐步发现了“四种效应”:

(1) 早期发现硫化银材料的电阻随温度的上升而降低,这称为电阻温度效应。

(2) 半导体材料与电解质接触形成的结在光照下会产生一个电压,称为光生伏特效应。

(3) 将半导体两端加一正向电压是导通的,若把电压极性反过来则不导电,通常把这种具有导电方向性的效应称为整流效应。

(4) 硒晶体材料在光照下会导致其电导率增大,人们将这种现象称为光电导效应。

到了20世纪20~30年代,人们利用上述效应制备出真空管光器件。例如,利用整流效应制备了检波器,即点接触二极管(俗称猫胡子检波器)、整流器等真空管元器件以及光伏特电池、红外探测器等。该类器件均充分使用了半导体的四种效应,其中红外探测器在“二战”中已用于探测敌方飞机。

20世纪40年代,发现了半导体锗晶体,将两根极细的金属针尖扎在一块锗晶体的表面,在一针上施加正电压,另一针上施加负电压(即发射极与集电极),N型锗就变成了一基极,由此就形成了一个有放大功能的PNP晶体。晶体管的发明不仅引起了电子工业的革命,而且彻底改变了人类的生产和生活方式。如今所用的电器几乎都采用了晶体管,其应用领域涉及通信、电脑、电视、航天、航空等诸多领域。

20世纪50年代之后,半导体材料得到了高速发展,逐步形成了目前广泛应用的四代材料体系,而作为第一代半导体材料的硅材料是半导体材料的主流,已有四十余年的历史。随着科学技术的发展,相继出现了以GaAs、InP为代表的第二代半导体材料和以SiC、GaN为代表的第三代半导体材料即宽禁带半导体材料。20世纪80年代末期诞生的维数小于三维的低维半导体材料,以其蕴藏着许多崭新的物理信息和可利用的独特功能而引起人们的极大关注,成为当代半导体物理学和材料科学研究中的亮点。近十年来,全球的半导体产业由于受世界经济环境变化等影响,呈现出起伏、涨落的态势,但它一直遵循着神奇的“摩尔定律”(即每18个月IC的集成度提高一倍,而成本降低一半)向前发展,这些无疑得益于半导体材料技术的提高和新材料的应用。

第二节 硅半导体材料

一、简介

硅有无定形(非晶硅)和结晶形两种同素异形体。无定形硅呈棕色粉末状,密度为 $2.35\text{g}/\text{cm}^3$,化学性质活泼,不导电,用途较少。结晶形硅在固体时呈现灰色,并具有金属光泽,质坚且脆,其貌似金属。结晶硅可分为单晶硅和多晶硅两种。单晶是指整个晶体内原子都呈周期性的规则排列;多晶是指在晶体内各个局部区域里原子呈周期性的规则排列,但不同局部区域之间原子的排列方向并不相同。因此,多晶体也可看作是由许多取向不同的小单晶体组成的。

硅在元素周期表中属于IV族,原子序数为14,相对原子质量为28.0855,核外电子的排布为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$,化合价表现为四价或二价(四价化合物为稳定型)。因为晶体硅的每个硅原子与另外4个硅原子形成共价键,其Si—Si键长为 2.35Å ($1\text{Å}=0.1\text{nm}$),成为正四面体型结构,与金刚石结构相近,所以硅的硬度大,熔点、沸点高。单晶硅具有优良的物理力学性质,其机械品质因数可高达 10^6 数量级,滞后和蠕变极小(几乎为零),机械稳定性好。硅材料的质量轻,密度为不锈钢的 $1/3$,而弯曲强度却为不锈钢的3.5倍,具有高强度密度比和高刚度密度比,是一种十分优良的MEMS材料。

硅的导电性:根据能带理论,晶体中并非所有的电子或价电子都参与导电,只有导带中的电

子或价带顶部的空穴才能参与导电。由于半导体禁带宽度小于 2eV ，电子和空穴浓度都很低，因此本征硅的电阻率非常高。在室温状态（ 300K ），硅的电阻率为 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

杂质对半导体的导电性能影响很大，例如，在单晶硅中掺入 $1/100000$ 的硼原子，就可使硅的导电能力增加 1000 倍。这种掺入了杂质的半导体称为杂质半导体，它可分为 N 型和 P 型。在四价的硅单晶中掺入五价的原子（如磷等）称为 N 型半导体；在单晶硅中掺入三价原子（如硼等）称为 P 型半导体。杂质半导体的电阻率与其掺杂的浓度有直接的关系，一般都在 $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$ 到上千 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

二、单晶硅

1. 简介

半导体单晶硅材料是半导体器件和集成电路等电子工业的基础材料，全球年产量已超过 60 亿平方英寸（ $1\text{in}=0.0254\text{m}$ ）。在目前使用的半导体材料中，硅一直处于主导地位（98% 的半导体器件是由硅材料制造的）。在过去的近半个世纪里，无论是直拉单晶硅（CZ—Si）的完整性、均匀性和纯度，还是直拉单晶硅锭的直径和长度都得到了不断提高。目前，实验室拉制的最大单晶硅直径已达到 $16 \sim 18\text{in}$ ； 8in 硅片已普遍用于集成电路的生产，现已完成 8in 向 12in 的过渡；2007 年前后， 18in 的硅片也已投入规模生产。尽管直拉单晶硅在现代微电子技术中所起的主导地位是无可置疑的，然而 CZ—Si 固有的高浓度间隙态过饱和氧、碳沾污，以及随着硅锭直径的进一步增大、长度加长可能导致的缺陷（如 FPD, Flow Patter Defect; COP, Crystal Originated Particls 等）密度增高和掺杂剂的径向和纵向微区不均匀分布，已是制约 CZ—Si 单晶质量进一步提高的关键，特别是集成电路（IC）工艺过程中间隙氧的不均匀沉淀以及伴随其沉淀产生的缺陷，将严重限制硅 IC 集成度的提高。为了克服上述困难，常采用内吸除工艺或磁控拉晶（MCZ）、双液层拉晶法（DLCZ）和硅外延技术。实验结果表明，利用磁控拉晶，特别是硅外延技术，不仅能有效地控制氧、碳等杂质沾污，提高硅的纯度，从而改进外延层大面积掺杂的均匀性，而且还易获得完整性和厚度均匀性好、界面质量高和过渡区小的 NN^+ 、 PP^+ 和 PN 结构，可用于甚大和超大规模的 IC 工艺制造，满足电力、电子等高频大功率器件和电路的需求。目前，大直径（ $\phi 150\text{mm}$ ）区熔硅及其掺杂与退火技术和用于超高速、抗辐照集成电路的 SOI 材料的研制等也受到重视。

总之，从提高硅器件和集成电路成品率及降低成本来看，增大 CZ—Si 单晶的直径仍是今后 CZ—Si 单晶发展的总趋势；从进一步提高硅 IC 工艺的速度和集成度来看，研制适合硅深亚微米乃至硅纳米工艺所需的硅外延片则会逐渐成为今后硅材料发展的主流。

2. 制备方法

（1）直拉法（CZ）。用直拉法制备单晶硅已是比较成熟的工艺。直拉法是生产单晶硅的主要方法，它的特点是成本低、直径大，并可制成无位错、无旋涡缺陷的单晶硅。

（2）区域熔化法（FZ）。用水平区域熔化法生长单晶硅，方法是材料放在石英舟内或超纯的石墨舟内，先将籽晶和锭料与石英舟贴合，并在头部掺杂，然后进行区域熔化生长单晶。水平区域熔化法生长与直拉法相比较，水平区域熔化法由于受到容器的约束及热不对称的影响，容易产生晶体缺陷，晶体少数载流子寿命较短，但可以用附加的后加热器来改善。此法的优点是设备简单，一个人可以照顾很多台设备，产量大，晶体的纵向均匀性好。国际上常用此方法，国内用此方法较少。

无坩埚区域熔化法制备单晶硅，通常用于生产电阻率大于 $30 \Omega \cdot \text{cm}$ 的高阻材料，尤其是用于生产高电压器件的硅材料，如高压整流器、可控硅及一些特种的探测器。这种方法的优点是所得材料纯度高、电阻率纵向均匀性好，缺点是直径不可能做得很大，工艺操作困难。

（3）磁场拉晶法（MCZ 法）。单晶硅生产中的难点是电阻率分布不均、氧沉淀引起的微缺陷和氧沉淀分布不均，这些现象应归因于晶体生长时固-液界面不平坦及熔体的热对流，于是导致人们对温度场和熔体流动场的研究。磁场拉晶方法正是利用了硅熔体是电的良导体，导体在磁场