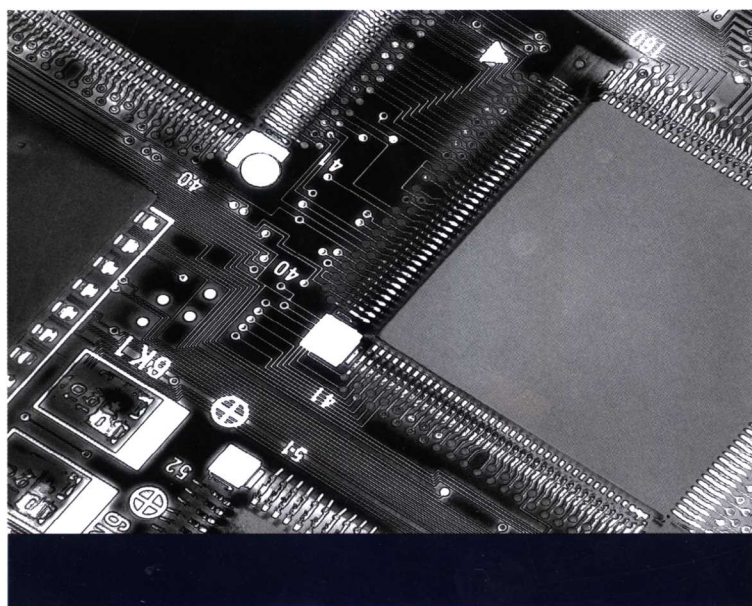


邓志杰 郑安生 编著

半导体材料



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

半 导 体 材 料

邓志杰 郑安生 编著



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

半导体材料/邓志杰, 郑安生编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 7

ISBN 7-5025-5711-3

I. 半… II. ①邓…②郑… III. 半导体材料 IV. TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 073851 号

半 导 体 材 料

邓志杰 郑安生 编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 顾淑云 李 军

封面设计: 潘 峰

*

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)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 22 $\frac{3}{4}$ 字数 421 千字

2004 年 10 月第 1 版 2004 年 10 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5711-3/TB·50

定 价: 42.00 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

前 言

以集成电路(IC)技术(微电子技术)为代表的半导体技术是近50多年来发展最迅速的技术。没有哪一种技术像半导体技术那样迅速地改变着人们的生活方式、生产方式以及国家防御、战争方式乃至整个社会运行方式。半导体技术的发展直接依赖于半导体材料的开发、利用。半导体硅是发展IC产业的主要基础材料;硅和砷化镓、磷化铟等多种化合物、固溶体半导体材料又为发展半导体光电子技术、电力电子技术、传感技术等高新技术所必不可少。以IC产业为例,它对国民经济发展的倍增效应十分显著,IC产业与信息产业及国民经济的带动关系是1:10:100。目前,发达国家国民经济总产值增长部分的65%与IC相关,而且随着经济发展,这种依从关系越来越紧密。我们现在所处的时代因此被称为“硅(石)时代”(此处“硅”应视为半导体材料的代表)。因此,半导体材料到底有哪些?它们的基本性质如何?为什么有那么大的用处?似应为部分读者所感兴趣;这些问题虽已见诸相关文献,但对它们“集中”做些介绍是有意义的。

本书较全面地介绍了各种半导体材料的基本性质、各种材料与某种应用相关的材料性能及其应用概况。在查阅有关“半导体材料及其应用的早期历史”资料中,发现了一些“新”的事件(与已出版的同类文献比较)并编了一个“大事年表”附录于书后使读者对1782年以来半导体材料及其应用的发展历程有个概括的了解。

本书由邓志杰、郑安生共同编写。郑安生编写了第3章、第8章及第11章的部分内容;其余部分由邓志杰编写,全书由邓志杰统一定稿。

编者多年从事砷化镓等Ⅲ-V族化合物半导体单晶材料研制,对这几种材料及其应用概况了解得相对多一点。由于编者水平所限,书中错误和疏漏在所难免。编者衷心地期待读者批评指正。由于编写过程中,前后引用文献不同,同一“事件”(数据)可能不完全一致,此亦请读者见谅。

本书编写得到本院郭青蔚教授和余怀之教授的鼓励和支持。在编写过程中,(本院)国瑞电子材料有限责任公司张岳副总经理、俞斌才教授、杨钧工程师等多位同事给予了多方面的支持和帮助,在此一并致以衷心感谢。

编 者

2004年4月

于北京有色金属研究总院

目 录

1 导论	1
1.1 基本概念	1
1.2 发展简史	2
1.3 半导体材料的分类	3
1.4 半导体材料的基本性质	4
1.4.1 半导体的晶体结构	4
1.4.2 半导体的化学键	5
1.4.3 半导体的能带	6
1.4.4 半导体的电导	7
1.4.5 半导体的霍尔效应	7
1.4.6 半导体的光学性质	9
1.5 半导体中的杂质和缺陷	10
1.5.1 杂质	10
1.5.2 缺陷	10
1.5.3 半导体缺陷工程	10
1.6 半导体材料的性能检测	11
1.7 材料的应用发展趋势	13
参考文献	16
2 元素半导体材料	19
2.1 硅	19
2.1.1 Si 的化学性质	19
2.1.2 晶体结构和能带	20
2.1.3 电学性质	21
2.1.4 光学性质	23
2.1.5 Si 中的杂质	23
2.1.6 Si 中的缺陷	27
2.1.7 Si 的力学和热学性质	28
2.2 锗	30
2.2.1 化学性质	30
2.2.2 物理性质	31
2.3 金刚石	32

2.4 硒和碲	34
2.4.1 硒	34
2.4.2 碲	35
2.5 磷、硼和灰锡	36
2.5.1 磷	36
2.5.2 硼	37
2.5.3 灰锡	38
参考文献	39
 3 化合物半导体材料	 41
3.1 III-V 族半导体材料	41
3.1.1 概述	41
3.1.2 一般性质	41
3.1.3 晶体结构、化学键和极性	45
3.1.4 主要的 III-V 族化合物半导体	47
3.2 II-VI 族化合物半导体材料	65
3.2.1 概述	65
3.2.2 光学性质	70
3.2.3 自补偿	72
3.2.4 应用概述	73
3.3 碳化硅	74
3.3.1 SiC 的化学性质	74
3.3.2 SiC 的物理性质	74
3.4 IV-VI 族化合物半导体材料	77
3.4.1 基本性质	77
3.4.2 应用简介	82
3.5 其他二元化合物半导体材料	84
3.5.1 III-VI 族化合物	84
3.5.2 V-VI 族化合物	85
3.5.3 I-VII 族化合物	87
3.5.4 氧化物半导体	87
3.6 三元化合物半导体材料	88
参考文献	93
 4 固溶体半导体材料	 95
4.1 固溶体的基本性质	95
4.2 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 固溶体	96

4.2.1	晶格常数和失配率	96
4.2.2	电学性质	97
4.2.3	其他性质	98
4.3	Ⅲ-V 族固溶体半导体	101
4.3.1	三元固溶体	101
4.3.2	四元固溶体	107
4.4	Ⅱ-VI 族及其他固溶体半导体	113
4.4.1	HgCdTe 的基本性质	113
4.4.2	其他Ⅱ-VI 族固溶体	116
4.4.3	Ⅱ-VI/Ⅲ-V 族固溶体	117
4.4.4	Ⅳ-VI 族(铅盐)固溶体	118
4.5	稀磁半导体	119
4.5.1	晶格常数和带隙	121
4.5.2	其他基本性质	123
4.5.3	应用概述	124
	参考文献	125
5	非晶、有机和微结构半导体材料	128
5.1	非晶半导体材料	128
5.1.1	引言	128
5.1.2	基本性质	129
5.1.3	应用	136
5.1.4	微晶半导体	138
5.2	有机半导体材料	138
5.2.1	有机半导体材料及其基本性质	138
5.2.2	应用	146
5.3	半导体微结构(超晶格、量子结构)材料	150
5.3.1	半导体超晶格	150
5.3.2	量子结构材料	157
5.3.3	半导体微结构材料的主要性能及应用	158
5.4	多孔硅和纳米硅	161
5.4.1	多孔硅和纳米硅的基本性质	162
5.4.2	多孔硅和纳米硅的应用前景	163
	参考文献	164
6	半导体器件基础	166
6.1	pn 结	166

6.2 金属-半导体接触	169
6.3 晶体三极管	171
6.3.1 结型晶体管	171
6.3.2 异质结双极晶体管 (HBT)	171
6.3.3 场效应晶体管 (FET)	172
6.3.4 MOSFET	173
6.3.5 HEMT	174
6.4 可控硅 (SCR)	175
6.5 半导体发光与激光	176
6.5.1 pn 结注入式发光	176
6.5.2 半导体激光器	177
6.6 集成电路	178
参考文献	180
7 半导体电子材料	181
7.1 材料的器件适性优值	181
7.1.1 约翰逊优值	181
7.1.2 凯斯优值	182
7.1.3 巴利加优值	183
7.1.4 高频器件用材料优值	184
7.1.5 热性能优值	185
7.2 硅	187
7.2.1 为什么要用硅	187
7.2.2 集成电路 (IC) 对 Si 材料的基本要求	189
7.2.3 关于硅片大直径化	192
7.2.4 硅单晶在电力电子技术中的应用	192
7.2.5 多晶硅薄膜和非晶硅薄膜	194
7.3 硅基材料	195
7.3.1 SiGe/Si (固溶体) 材料	195
7.3.2 绝缘体上的硅 (SOI) 材料	198
7.3.3 GaAs/Si 异质外延材料	201
7.4 化合物半导体材料	202
7.4.1 GaAs	202
7.4.2 InP	205
7.4.3 SiC	207
7.4.4 GaN	208
7.5 金刚石	210

参考文献	211
8 半导体光电子材料	215
8.1 半导体激光材料	215
8.1.1 III-V 族 LD 材料	215
8.1.2 II-VI 族半导体 LD 材料	221
8.1.3 IV-VI 族半导体 LD 材料	222
8.1.4 半导体 LD 材料市场概况	223
8.2 半导体显示材料	224
8.2.1 LED 材料	224
8.2.2 半导体电致发光材料	226
8.2.3 阴极射线发光材料	227
8.3 太阳能电池材料	228
8.3.1 发展历程概述	228
8.3.2 太阳能电池材料作为清洁能源材料的重要性	229
8.3.3 太阳能电池材料	230
8.3.4 发展趋势和展望	234
8.4 其他半导体光电子材料	235
8.4.1 电光材料	235
8.4.2 光子牵引材料	236
8.4.3 负电子亲和势光电阴极材料	236
8.4.4 光波导材料	238
8.5 光电集成电路材料	239
参考文献	239
9 半导体敏感材料	242
9.1 力敏材料	242
9.1.1 压阻效应力敏材料	242
9.1.2 压电效应力敏材料	244
9.2 光敏材料	245
9.2.1 可见光波段光敏材料	245
9.2.2 红外波段光敏材料	246
9.2.3 短波长(紫外)光敏材料	251
9.2.4 光电二极管材料	252
9.2.5 光电导膜材料	254
9.3 磁敏材料	254
9.3.1 霍尔器件材料	254

9.3.2	磁阻器件材料	256
9.3.3	磁敏二极管和磁敏三极管材料	257
9.4	热敏材料	258
9.4.1	半导体陶瓷热敏电阻材料	258
9.4.2	硅温敏电阻	258
9.4.3	温敏二极管	259
9.5	气敏材料	260
9.5.1	金属氧化物半导体气敏材料	260
9.5.2	MOS 型气敏元件材料	262
9.6	射线敏材料	263
9.7	其他半导体敏感材料	265
	参考文献	266
10	其他半导体材料	268
10.1	半导体热电材料及其应用	268
10.1.1	热电效应简述	268
10.1.2	半导体热电材料	269
10.1.3	关于更大优值热电材料的研究	276
10.1.4	热电材料应用	281
10.2	半导体红外光学材料及其应用	281
10.2.1	基本性质	282
10.2.2	重要半导体红外光材料	287
10.2.3	应用概述	298
10.3	半导体陶瓷材料及其应用	300
10.3.1	PTC 半导瓷材料	300
10.3.2	NTC 半导瓷材料	302
10.3.3	临界温度热敏电阻(器)材料	302
10.3.4	线性热敏半导瓷材料	303
10.3.5	(电)压敏半导瓷材料	303
10.3.6	晶界层电容器半导瓷材料	305
	参考文献	305
11	半导体材料制备	308
11.1	体单晶生长	308
11.1.1	熔体生长基本原理简述	308
11.1.2	直拉法	311
11.1.3	直拉生长技术的几项改进	313

11.1.4	悬浮区熔技术	317
11.1.5	垂直梯度凝固和垂直布里奇曼技术	319
11.1.6	水平布里奇曼技术	320
11.1.7	化合物半导体单晶熔体生长技术的比较	321
11.1.8	关于化合物半导体单晶中的位错	321
11.1.9	气相输运生长技术	323
11.2	片状晶生长	323
11.2.1	D-Web 技术	324
11.2.2	SR 技术	324
11.2.3	EFG 技术	325
11.3	晶片加工	325
11.3.1	切片	325
11.3.2	倒角	326
11.3.3	磨片	326
11.3.4	腐蚀	326
11.3.5	抛光	327
11.3.6	清洗	327
11.3.7	晶片的几何参数和参考面	328
11.4	外延生长	329
11.4.1	LPE 技术	330
11.4.2	VPE 技术	332
11.4.3	MBE 技术	338
11.4.4	化学束外延技术	342
11.4.5	其他外延技术	342
11.5	非晶半导体薄膜制备	343
11.5.1	制备方法概述	343
11.5.2	非晶硅薄膜制备	344
	参考文献	347
附录 半导体材料及其应用大事年表 (1782~2002 年)		350
	参考文献	352

1 导 论

1.1 基 本 概 念

到目前为止,对半导体材料的“定义”还是定性的,即“导电性能介于金属与绝缘体之间的一大类固体材料谓之半导体材料”。定量划分它的电阻率范围则很不一致:贝格尔(L. I. Berger)把半导体材料的电阻率范围定为 $10^{-5} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ ^[1];林兰英、万群等提出,电阻率在 $10^{-3} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 的固体材料是半导体材料^[2,3];而文献[4]中所定义的范围是 $10^{-3} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。应该说,这些“范围”对绝大多数半导体材料是适用的。考虑到常用的高电阻率GaAs单晶材料的电阻率可达 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ (通常称为半绝缘GaAs),而重掺杂半导体材料的电阻率一般为 $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,甚至更低,因此,可考虑把电阻率为 $10^{-4} \sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 的固体材料作为半导体材料的基本定义。当然,如果把半导体材料的一些主要特性作为限定词与电阻率范围一起来“定义”它可能严密、准确一些。

有少量固体材料,如As, Sb, Bi,其电阻率比一般金属高出 $10^2 \sim 10^3$ 倍,但却不具备本征半导体材料的某些基本特性(例如,其电学性质,对光、热辐射的高度敏感性等),而将它们称为半金属^[1]。金属的电阻率随温度下降而下降,到达某一极低(临界)温度时,许多金属可成为超导体。半导体和绝缘体都是非金属固体,其电阻率都随温度上升而下降。但多数半导体在室温下都有一定的电导率;而绝缘体必须加热到相当高的温度才可具有一定的(热增强)电导率。使绝缘体具有“可察觉”的电导率所需温度越高,该材料的绝缘性能越好。理想的绝缘材料是:在其熔点以下的任何温度下,只要外加电压小于其击穿电压,就没有“可察觉”的电流通过。因此,所有固体材料按其在常温下的导电能力可按以下顺序分为四类:金属—半金属—半导体—绝缘体^[1]。

半导体材料的基本特性如下。①较完整、纯净的半导体材料的电阻率随温度上升而指数式下降(电导率指数式上升)。②光照、掺入某些杂质等“外界刺激”很容易改变其电阻率。在杂质半导体中,其电阻率主要取决于杂质浓度。③半导体材料中有两种载流子——电子和空穴参与导电,于是有三种导电类型:n型导电(以电子为主要载流子。此时,它是多数载流子,简称为多子,而空穴则是少数载流子——少子);p型导电(以空穴为多子,电子则是

少子)和本征导电(电子、空穴数量相等,都参与导电)^[5]。

半导体与金属、绝缘体之间的界限也不是绝对的。重掺杂半导体材料的导电性能与金属类似(可具有正的电阻温度系数),在低于 1K 温度下,有些半导体材料,如 GeTe、SnTe、SrTiO₃ 等可显示出超导性^[6]。纯净的半导体材料在较低温度(低于其本征激发温度)下就是绝缘体。半导体材料并不仅限于固体,也有液态半导体,只是由于液体中原子扩散使不同掺杂区很容易混合,不能做出稳定的器件而没有研究价值^[3]。

1.2 发展简史

附录中列出了半导体材料及其应用的重大事件,基本上概括了 220 余年来半导体材料及其应用的发展历程。从该附录中可以看到,对半导体的认识可以追溯到 1782 年前。1833 年发现 α -Ag₂S 的负电阻温度系数,在认识半导体材料的基本性质上取得了重大突破。1833 年 Se 整流器、1906 年 SiC 检波器的问世,开始了半导体材料的实际应用。1926 年制出了技术上较为成熟的 Cu₂O 整流器。但是,这些半导体固态器件的发明因真空电子管的出现而受到冷落^[2,3]。

受当时材料制备、提纯技术的限制,在 20 世纪 20~30 年代期间,对包括 Ag₂S 在内的一些材料的研究结果的一致性、重复性较差,因此引起了一些物理学家对半导体的怀疑和偏见(见附录中文献 [1])。其中包括伟大的量子物理学家泡利(Pauli W)。他于 1931 年在给他的学生的一封信中说:“不要从事半导体研究,那简直是‘一团糟’(just a mess)。”1930 年,物理学家古登(Gudden B)提出,只有不纯的材料才是半导体,否认了存在本征半导体的可能性。更有甚者,布施(Busch)在研究 SiC 的半导体性质时,他的朋友“警告”他:“从事半导体研究意味着科学自杀(working on semiconductor meant scientific suicide)!”他的一些同事也“劝告”他:“半导体没有任何用处,它们是反复无常的。”

几乎就在泡利等人对半导体持怀疑态度时,剑桥的理论物理学家威尔逊(附录)发表了关于半导体能带理论的经典论文。首次区分了杂质半导体和本征半导体;并指出,存在着施主和受主。威尔逊的论文开创了半导体理论的先河。

由于国防军工的需要,尤其是第二次世界大战期间,要制造更高频率的雷达,人们又想到了极间电容小、体积小、耗电省、耐震动的半导体固态器件,并用工业 Ge、Si 制作固态检波器。由于材料纯度不高,影响了器件性能,这就激发了人们设法提纯 Ge、Si 材料的积极性,同时又启发人们用固态器件代

替真空三极管。在这样的背景下,贝尔实验室于1947年12月制出了第一个点接触晶体管^[1,3]。(当时,该实验室并未认识到这一发明的潜在的商业价值而于1950年以5万美元把这一重大科技成果卖给了日本^[7])晶体管的问世,开创了固态电子学的新篇章。此后,随着材料提纯技术、单晶生长技术和各种薄膜材料制备技术的发展,集成电路和各种半导体器件的发明和发展,使半导体技术很快融入社会生活的各个方面。半导体材料及其应用已成为现代社会各个领域的核心和基础。

1.3 半导体材料的分类

半导体材料是一类数量十分庞大的固体材料。实践和理论预言表明:元素半导体有8种,二元无机化合物半导体有600多种,三元无机化合物有400多种;而具有可变组分的、由元素半导体和化合物半导体所组成的相应的二元、三元、四元固溶体半导体可以说有无限多种^[1],这还没有把有机半导体材料“统计”在内。这些材料的绝大多数尚未被研究过或较深入地研究过,也没有以单晶或外延层的形式制取它们。目前,被研究得比较深入、制备工艺比较成熟、得到实际应用的半导体材料数量不过几十种^[1]。

这么一大类材料自然种类繁多,很难用一种分类方法使它们“各得其所”。从化学组分看,既有无机材料也有有机材料,既有元素又有化合物以及固溶体。从晶体结构上看,既有立方结构,也有纤锌矿、黄铜矿型、氯化钠型等多种结构(有的材料还可具有两种以上的结构)以及非晶、微晶、陶瓷等结构。从体积上看,既有体单晶材料,也有薄膜材料,以及超晶格、量子(阱、点、线)微结构材料。从使用功能上看,有电子(微电子、电力电子)材料、光电材料、传感材料、热电致冷材料等(许多材料具有多种功能)。

目前,一般相关文献中,采用“混合”分类法——以化学组分分类为主、融入其他分类法。半导体材料分为:元素半导体,化合物半导体,固溶体半导体,非晶及微晶半导体,微结构半导体,有机半导体和半磁(稀磁)半导体等,见表1-1,本书将按这一分类,对主要的半导体的基本性质作较详细的介绍,并按主要的应用领域分别对一些有代表性的半导体材料的应用情况作概括性介绍。

表 1-1 半导体材料分类^[2~4,6,8~10]

类 别	主 要 材 料
元素半导体	Si, Ge, 金刚石等
化合物半导体	GaAs, GaP, InP, GaN, SiC, ZnS, ZnSe, CdTe, PbS, CuInSe ₂ 等

续表

类 别	主 要 材 料
固溶体半导体	GaAlAs, GaInAs, HgCdTe, SiGe, GaAlInN, InGaAsP 等
非晶及微晶(μc)	$a\text{-Si}$: H, $a\text{-GaAs}$, Ge-Te-Se
半导体	$\text{As}_2\text{Se}_3\text{-As}_2\text{Te}_3$, $\mu\text{c-Si}$: H, $\mu\text{c-Ge}$: H, $\mu\text{c-SiC}$ 等
微结构半导体	纳米 Si, GaAlAs/GaAs, InGaAs(P)/InP 等超晶格及量子(阱、线、点)微结构材料
有机半导体	C_{60} , 蒽, 蒽, 聚苯硫醚, 聚乙炔等
半(稀)磁半导体	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, MnAs/NiAs/GaAs 等
半导体陶瓷	BaTiO_3 , SrTiO_3 , $\text{TiO}_2\text{-MgCr}_2\text{O}_4$ 等

1.4 半导体材料的基本性质

1.4.1 半导体的晶体结构

半导体的晶体结构一般指构成半导体单晶材料的原子在空间的排列形式。实用化程度较高的半导体材料的晶体结构主要有四种类型，即金刚石型、闪锌矿型、纤锌矿型和 NaCl 型晶体结构，如图 1-1 所示^[11]。可以看到，金刚石和闪锌矿都是一种复式面心立方结构（晶格），乃由两个面心立方晶格沿空间对

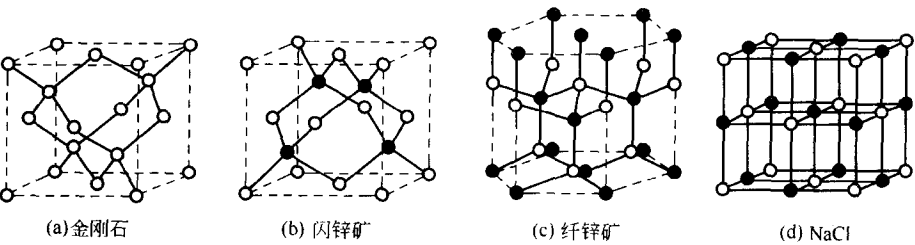


图 1-1 半导体单晶的主要四种晶体结构

角线位移 1/4 的长度套构而成，每个原子周围都有 4 个最近邻的原子且总是处于一个正四面体的顶点而呈四面体结构；不同之处在于，金刚石晶格格点相邻原子上是同种原子，而闪锌矿晶格的格点上相邻原子是异种原子。纤锌矿为六角晶系，由六角排列的双原子层堆叠而成，它也以四面体结构为基础，每个原子处于异种原子所构成的正四面体中心。NaCl 晶格为立方晶系，由两种原子分别构成的两套面心立方晶格沿 $[100]$ 方向位移晶胞边长 1/2 套构而成的。一些重要的半导体单晶材料的晶体结构类型列于表 1-2 中^[11~13]。

表 1-2 重要半导体材料的晶体结构

结 构 类 型	半 导 体 材 料
金刚石	Si, 金刚石, Ge
闪锌矿	GaAs, InP, GaP, GaSb, InAs, InSb, BN, ZnS, ZnO, CaS, CdSe, CdTe, SiC, GaN
纤锌矿	GaN, BN, InN, AlN, ZnO, ZnS, CdS, CdSe, SiC
NaCl	PbS, PbSe, PbTe, CdO

由上表可以看到, 有些半导体晶体具有两种结构类型 (不考虑材料在较高温度或较高压力下的结构相变), 如 GaN, BN, ZnS, ZnO 等。有的材料还可结晶成多种晶型, 如 SiC, 分别属于立方晶系、六角晶系、菱形晶系等^[13]。

有些半导体材料除利用其单晶结晶形态外, 也使用另外的结晶形态, 如非晶 (无定形) 态、微晶态。例如单晶 Si、非晶 Si (α -Si), 微晶 Si (μ c-Si)、纳米 Si (nc-Si) 等。同一种材料结晶形态不同, 其性质和应用上都会有很大差别^[14]。

半导体单晶材料除上述四种结晶类型外, 有些三元化合物半导体材料, 如某些 I III VI₂、II IV V₂ 型化合物的晶格为黄铜矿结构, 它也具有四面体结构。具有四面体结构的半导体材料在半导体技术中占有极其重要的地位^[11]。

1.4.2 半导体的化学键^[15,16]

半导体单晶材料中原子之间的化学键以共价键为主。元素半导体 Si、Ge 晶体的化学键是纯共价键。它由两个原子之间的一对自旋相反的共有电子所形成, 具有饱和性和方向性。化合物半导体晶体中由于不同种原子间存在负电性差, 化学键中除共价键外还有一定的离子键成分。元素半导体中共价键导致价电子壳层的 s, p 轨道形成完全填满的闭壳层; 化合物半导体中至少在键合的两原子中有一个原子的价电子壳层的 s 轨道和 p 轨道形成闭壳层。大量原子组成晶体时, 原子本身的势场受到周围原子的影响而产生微扰, 原子的键合轨道通过线性组合形成杂化轨道。例如, Si 在基态时, 电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 只有两个可键合的 3p 轨道, 微扰后能量相同的 3s 轨道与三个 3p 轨道杂化成电子云分布完全相同的 4 个新轨道。这样, 使得 Si 原子可与 4 个最近邻 Si 原子键合, 键角均为 $109^\circ 28'$, 杂化所得等价的 4 个新轨道称为 sp^3 杂化轨道, 它们对称地指向正四面体的顶角。在共价键中, 定向的轨道指向最近原子, 降低了占据的成键轨道的能量, 电子进入杂化状态所付出的能量得到了补偿。大多数半导体材料中, 每个原子都处于四面体顶点, 形成四面体配位。GaAs、GaP 等 III-V 族化合物半导体, 离子性较强的纤锌矿结构材料 (如 ZnO、CdS 等) 均为 sp^3 键四面体配位, 因而可用 $A^N B^{8-N}$ 来描述元素半导体及 III-V、II-VI、I-VII 等化合物半导体材料的化学组成 (N 为 A 原子的价

电子数)。量子力学理论可较深入地说明化学键的本质。

1.4.3 半导体的能带^[17,18]

大量(比如, N 个)原子组成晶体时, 由于原子间距离很小 ($< 1\text{nm}$), 原来孤立原子的各个电子壳层(相应于一定的能级)要发生不同程度的交叠; 电子也不再完全局限于某一个原子, 而可在整个晶体中作“共有化”运动。当然, 相邻原子最外壳层交叠最多。最外壳层的电子(价电子)共有化运动较显著; 它们受到晶格周期性势场作用, 原来孤立原子的能级便分裂成彼此相距很近的(准连续)的 N 个能级, 可看做是一个能带, 如图 1-2 所示。

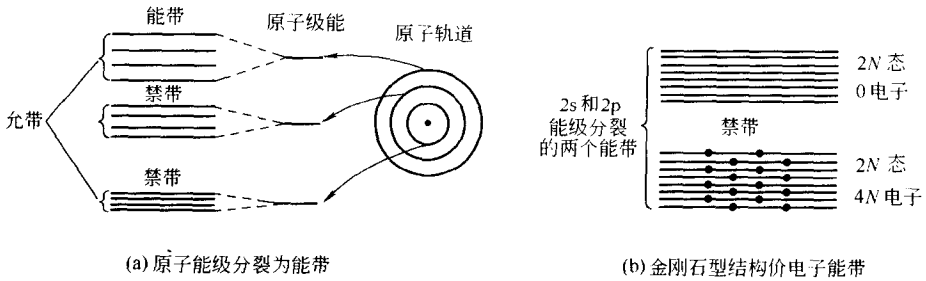


图 1-2 半导体能带

以 Si、Ge 为例, 它们的原子都有 4 个价电子: 2 个 s 电子、2 个 p 电子; 组成晶体后, 由于轨道杂化的结果, 其价电子形成能带如图 1-2 (b) 所示。上下有两个允(许)带, 中间隔着禁带; 两允带之间的距离(即禁带的“大小”)叫禁带宽度也叫带隙或能隙, 常用 E_g 表示, 单位为电子伏 (eV)。两个能带并不分别与原来的 s 、 p 能级相对应, 而是上下两个允带都分别含有 $2N$ 个状态, 按泡利不相容原理, 各可容纳 $4N$ 个电子。 N 个原子组成的晶体共有 $4N$ 个价电子, 鉴于电子总是先“填充”低能量能带, 于是下面的允带填满了电子而成为满带或价带; 上面的允带中没有“填充”电子而成为空带, 也叫导带, 因为价带中的电子一旦被激发进入导带, 它就成为自由电子而可参与导电。

在半导体物理中, 半导体的能带结构是以电子能量与波矢 k 的关系来表述的。量子力学认为: 电子作为微观粒子具有波粒二象性, 电子(运动)可以用具有一定频率、波长为 λ 的平面波表示, 为能同时描述平面波的传播方向, 定义一个波数矢量 $\vec{k}$ (简称波矢), 且有 $k = |\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}$ 即波矢数值(标量)为波长的倒数。求解晶体中电子的薛定谔方程就可以得到电子能量 E 与其波矢 k 的关系。在导带底或价带顶附近,

$$E(k) = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$$