

半导体器件研究与进展

(二)

王守武 主编



科学出版社

半导体器件研究与进展

(二)

王守武 主编

科学出版社

1991

内 容 简 介

《半导体器件研究与进展》是专题丛书，其内容介于专著与学术论文之间。该丛书将陆续出版，每本包含专题文章四至六篇，每篇文章都将针对某类半导体器件或某一专题进行全面论述，其中也包括作者自身的科学实践。

本书是这套丛书的第二本，包括专题文章四篇，分别介绍窄禁带半导体红外探测器的发展，半导体发光的物理机制，金属硅化物理论及实验研究工作现状的综合评述以及超低阈值 GaAlAs 量子阱激光器。

本丛书的主要读者对象是在微电子学，半导体物理、器件、材料领域工作的科技人员，高等学校有关专业的教师和高年级大学生以及研究生。

半导体器件研究与进展

(二)

王守武 主编

责任编辑 魏 玲

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码：100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1991 年 4 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1991 年 4 月第一次印刷 印张：10 3/8

印数：0001—4 000 字数：234 000

ISBN 7-03-002183-5/TN·101

定价：9.60 元

《半导体器件研究与进展》编委会

主编 王守武

编委 (以姓氏笔画为序。带*号者为常务编委)

王以铭 王启明 许丹霞* 李名复 沈光弟*

陈良惠* 张仲达 梁荫熹* 魏策军

序 言

自从1948年发明半导体晶体管以来,各种半导体器件相继问世;集成电路的诞生,开创了微电子学迅猛发展的新局面;半导体激光器的出现,促进了光电子学的迅速发展.目前,微电子学和光电子学已成为当代信息技术中的两大支柱,而各种半导体器件恰好是微电子学和光电子学的重要基础.

现在,世界上与半导体器件有关的学术刊物多达数百种,每年发表的有关半导体器件的学术论文超过一万篇.在这种情况下,在微电子学与光电子学领域工作的科研、教育工作者或在生产岗位上工作的科技人员,很难全面地阅读全部有关文献.他们往往希望能在较短的时间内掌握和了解某类半导体器件或某个有关专题方面的近期发展状况,并希望能对它的全貌有一个扎实而又简明扼要的认识.本丛书的编写宗旨主要是想满足这类需求.

从国内现已出版的书刊来看,一般的教科书偏重于基础知识,缺少近期发展的内容,专著则由于其太深太偏而不适合于一般科技人员.学术刊物上发表的论文又多是点点滴滴的科研成果,既零碎也缺乏系统性.本丛书的内容介于专著与学术论文之间,每篇文章都力求作到既对某类半导体器件或某一专题进行比较全面的叙述,又突出该专题研究的现状和特点,并尽可能地给出作者对该领域未来的展望,内容力求深刻、新颖,文字力求易懂、精炼.

本丛书主要约请国内半导体器件著名专家撰稿,内容既包括国际最新发展成就,也包括作者自身的科学积累,力争能

• i •

更好地符合我国国情。

本丛书不是普及型读物，所以要求读者必须具备理工科大学半导体专业或与之相当的专业基础知识。本丛书的主要读者对象是半导体物理、器件、材料方面的科技工作者、研究生以及高等学校有关专业的教师和高年级学生。

本丛书不定期出版。每本包含专题文章四至六篇，各篇的内容范围尽量作到有一定联系而不重复，以利于读者选读。但为了使选择的专题紧跟科学发展的步伐，各篇之间的联系只能是相对的，因此内容上出现的少量重复在所难免，希望得到读者的谅解，也欢迎广大读者对本丛书未来各册的选题提出建议。

王守武

1987年9月

目 录

窄禁带半导体红外探测器.....	汤定元 童斐明	1
一、前言		1
二、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的物理性质		5
三、红外探测器概述		26
四、光电导型红外探测器		45
五、光伏型红外探测器		63
六、多元列阵红外探测器		86
参考文献		103
半导体发光	徐叙瑒	108
一、前言		108
二、分立中心及复合发光		111
三、边缘发射		124
四、发光跃迁及无辐射跃迁		132
五、瞬态光谱		143
六、过热发光		148
七、高激发密度下的发光		157
八、P-n 结发光		166
九、高电场激发的发光		174
十、结束语		187
参考文献		189
金属硅化物	许振嘉	193
一、前言		193
二、金属硅化物的形成		195
三、过渡金属硅化物		214
四、稀土金属硅化物		252

五、金属硅化物的性质和应用	267
六、结束语	286
参考文献	287
超低阈值 GaAlAs 量子阱激光器	刘锦贤 293
一、光互连用的激光器	293
二、超低阈值和超高速量子阱激光器	296

窄禁带半导体红外探测器

汤定元 童斐明

一、前 言

现代红外技术起始于光电型红外探测器的出现。最初的红外探测器是在第二次世界大战开始前后研制成的单元 PbS 红外探测器。在其后的十余年内,又进行了对 PbSe 及 PbTe 的研究,并研制出 InSb, InAs 及锗掺杂红外探测器。到 1960 年前后,与 $1-3\mu\text{m}$, $3-5\mu\text{m}$ 及 $8-14\mu\text{m}$ 三个有重要应用价值的“大气窗口”波段相对应,分别发展了 PbS, InSb 及 Ge:Hg (锗掺汞)等三种光电型红外探测器。

红外探测器从一开始就是为了军事的需要而发展起来的。军事技术上的要求左右着这类器件的发展方向。除导弹制导外,军事上更需要的是被动式热成像系统。InSb 和 Ge:Hg 红外探测器都曾被用来制成被动式热成像系统。但前者只能用于 $3-5\mu\text{m}$ 波段,对室温附近的目标辐射的利用率低。后者适用于 $8-14\mu\text{m}$ 波段,但必须在低于 38K 的温度下工作,使用不便。因此需要寻找一种新材料,这种材料既能在 77K 下有效工作,又能对 $8-14\mu\text{m}$ 波段有很好的探测性能。

根据对探测器工作原理的分析可知,要找寻的这种材料必须是禁带宽度约为 0.1eV 的半导体,用它做成 $8-14\mu\text{m}$ 波段的本征型光电探测器,才有可能在 77K 有效地工作。为了

这一目的,曾尝试过利用灰锡(grey tin)、HgSe 和 HgTe。但研究结果证明,这三种材料都是半金属,而且灰锡在室温以下不稳定。

1959 年 Lawson 等^[1]发表了对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 三元系的研究结果,证明这一系列材料的禁带宽度随 x 值改变,这就使人们有可能找到满足上述要求的半导体。因此在 60 年代初,许多科学发达的国家先后开展了对这一材料的研究。

由于 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体制备上的困难,在 60 年代,这项研究的成就就不大,只能偶尔做出一些质量较好的晶体,通过材料选择,做出一些可供实用的 $8-14\mu\text{m}$ 波段的红外探测器。

在 70 年代内,对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 材料及器件的研究有了很大的进展。从熔体生长晶体的技术有很大的提高,外延生长薄膜晶体的技术也得到了广泛应用,研制出了用于 $1-3\mu\text{m}$, $3-5\mu\text{m}$, $8-14\mu\text{m}$ 三个波段的红外探测器,与用其它材料做的同波段探测器相比,它们的工作性能更好。60—180 元线列 $8-14\mu\text{m}$ 波段光导型红外探测器在美国已大量生产,并由此促进了机载红外前视仪的发展。

70 年代前期曾出现了对 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 三元系的研究,也能制造出工作性能极好的 $8-14\mu\text{m}$ 红外探测器。但是,在对这两系列材料进行了大量基础研究之后,人们发现,就红外探测器对材料的要求来说, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 系列远优于 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 系列。例如, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 晶体的介电常数很大,因而 RC 时间常数大,不适于做快速响应的探测器;在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 表面能生长化学稳定的氧化物,其热膨胀系数与 Si 相近,有利于制作 MIS 结构及混成型焦平面列阵。 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 在这方面要差得多。因此, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 系列材料被选作进一步大力发展的红外探测器材料。而 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 系列材料则发展成为重要的激光器材料。80 年代以来,红外探测器的主要发

展工作放在多元列阵探测器的研制上。元数在 10^3 — 10^6 个的列阵探测器,使用时一般放在光学系统的焦平面上,因而称为“焦平面列阵”(FPA)。制作这类列阵需要大面积性能均匀的材料以及高密度集成工艺。目前国外正在大力发展的焦平面列阵有 Si 肖特基势垒、InSb 和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 等三种。Si 肖特基势垒的材料均匀性问题已解决,器件工艺可借用 Si 大规模集成电路的工艺。InSb 晶体制备工艺比较成熟。但这两种器件都只能用于 3 — $5\mu\text{m}$ 波段。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的大面积性能均匀的晶体制备和集成工艺至今尚未完满解决。但它可用于 3 — $5\mu\text{m}$ 和 8 — $14\mu\text{m}$ 两个波段,因而人们对它寄予很大的希望。

从对 PbS 的研究开始的光电型红外探测器的研究,至今已半个世纪。所用的材料都是属于所谓“窄禁带半导体”。1957 年 Kane^[2] 提出了 InSb 晶体的能带模型。以后的发展证明这一能带模型是窄禁带半导体的理论基础。各种窄禁带半导体都有一些共同的性质,也有一些物理现象和问题在窄禁带半导体上体现得最充分。因而从 70 年代起,人们开始把窄禁带半导体当作单独的一类固体来看待,有关的国际性的专业会议曾开过多次(最近一次在 1989 年 6 月)。但是对窄禁带的范围并没有严格规定。有人把禁带宽度小于室温热能的 10 倍(即 0.26eV)的半导体称为窄禁带半导体。但也有人把禁带宽度小于 0.5eV 的半导体统称为窄禁带半导体。

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体是窄禁带半导体中最重要的材料之一。近十多年来,人们对它的物理和化学性质进行了广泛研究。从基本特性来看, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的确是制作红外探测器的优良材料,而且已经用它做出了响应多种不同波段的、性能优良的单元或多元列阵红外探测器。然而 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的晶体制备很困难;晶体中 Hg—Te 键比较弱,容易形成 Hg 空位

及活动力强的 Hg 原子,可能影响到晶体的长期稳定性。鉴于这些不利因素,有些科学家希望找到 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的替代品。已经提到的有 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 和 $\text{Hg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ 。这两系列材料的性能在许多方面与 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 相似,但据说比较容易制成质量均匀的晶体。 $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ 还是半磁半导体,在磁场中有许多值得研究的现象。

红外探测器材料的另一个重要发展是超晶格的出现。利用分子束外延技术或金属有机化学汽相淀积技术,把两种点阵常数相近的半导体 A 和 B,交替淀积成 $ABABA\cdots$ 一维周期性结构,每层厚度为几个到几十个原子层,多达几十层。超晶格中,电子处于势垒及势阱交替的势能之中。由于阱厚度小于电子自由程,电子沿周期结构方向上的运动将量子化,而在垂直于此方向的平面内为自由运动。势垒愈高,电子运动愈局限在阱内。由于电子运动性质的改变,使超晶材料具有普通半导体所不具备的物理性质。例如调节势垒的高度和宽度,可以改变禁带宽度,甚至变到零禁带或负禁带,也可以使势阱内的能带分裂成子带,并能调节子带之间的能距。利用这两种可能性,都能制造出符合红外探测器要求的半导体材料。由于 III-V 族、II-VI 族及 IV-VI 族半导体都能用来构成超晶格,因而红外探测器材料就有了极大的选择余地。目前超晶格材料已被认为是未来红外探测器的最佳材料,吸引了大量的研究力量。各种系列结构都在研制,器件制作也在尝试。

但是,不管是 HgMnTe , HgZnTe , 还是超晶格材料,要发展到目前 HgCdTe 器件的水平,还需要做很多工作。当前需要的器件还要依赖 HgCdTe 。

本文综述窄禁带半导体红外探测器的发展现状。因为着眼于器件,因而不包括上述新材料的发展。本文以介绍物理过程为主,不讨论器件制造工艺。由于近十年来红外探测器

的发展集中在 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 红外探测器上,因而这里主要是总结 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 器件的发展.由于篇幅关系,也只限于几种主要型式的探测器.像 HgCdTe 的 MIS 结构、异质结及过热电子型等一些正在发展中的器件,暂时不包括在本文内。

对于红外探测器方面的工作,以前已有几篇很好的总结文章。例如,红外探测器的一般情况可参考文献 [3, 4], $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的基本性质可参考文献 [5], $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 红外探测器的情况可参考文献 [6]。

二、 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的物理性质

(一) $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的能带结构

对于 Kane 能带模型,人们主要感兴趣的 Γ 点的能带结构如图 2.1 所示^[2]。导带底在 Γ_6 , Γ_8 是重空穴价带及轻空穴价带双重简并的价带顶, $(\Gamma_6 - \Gamma_8)$ 为禁带宽度,这是所谓“直接跃迁”能带, Γ_7 为自旋-轨道分裂带, Δ 为自旋-轨道裂距。

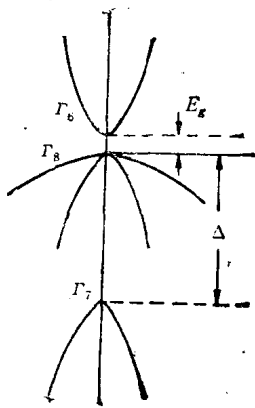


图 2.1 Kane 的 InSb 能带模型

$\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 是 HgTe 和 CdTe 的二元系合金。 CdTe

是典型的半导体,具有 InSb 的能带结构, $E_g \equiv \Gamma_6 - \Gamma_8 > 0$; HgTe 是半金属,具有 α -Sn 的能带结构^[7], $\Gamma_6 - \Gamma_8 < 0$. 随着 x 值的减小, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 E_g 逐渐减小以致趋于零,如图 2.2 所示. x 值进一步减小, Γ_6 带将发生反转而变成价带,而原来的 Γ_8 的轻空穴价带则反转成导带. 作为禁带定义的 $\Gamma_8 - \Gamma_6 = E_g < 0$ 时,则称这种材料为半金属. 由于这时的导带与价带同属于 Γ_8 的不可约表示,只要晶体的对称性没有破坏,其热激发禁带宽度 ($\Gamma_8^c - \Gamma_8^v$) 始终为零,因而也称为“零禁带半导体”.

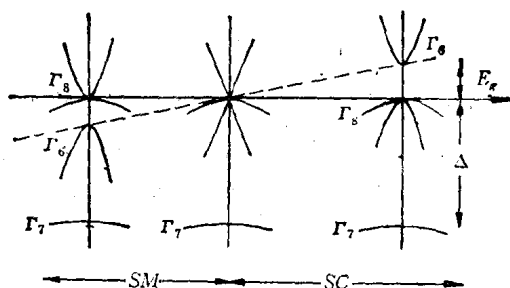


图 2.2 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的能带结构

对于禁带宽度较小的半导体,当 $E_g \ll \Delta$ 时,从 Kane 理论可推导能带的 $E-k$ 关系,其中导带和轻空穴价带都不是抛物线型,它们互成倒影. 导带的 $E-k$ 关系可写成

$$E \left(1 + \frac{E}{E_g} \right) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0^*} \quad (2.1)$$

其中 E 为电子的能量,从导带底算起. m_0^* 为导带底的电子有效质量,它与禁带宽度成正比:

$$m_0^* = \frac{3\hbar^2 E_g}{4P} \quad (2.2)$$

式中 P 为动量矩阵元.

(2.1)式表明,导带的非抛物线性的程度随电子能量 E 的增大而增大。当 $E \ll E_g$ 时,也可把它当作抛物线型导带处理。按照电子有效质量的定义,得到

$$m^*(K) = m_0^* \left(1 + \frac{2E}{E_g} \right) \quad (2.3)$$

电子有效质量不再是常数,而与电子的波矢或电子能量有关。

重空穴价带是抛物线型的,重空穴的有效质量是常数,与禁带宽度无关。

能带结构中的两个参数 E_g, m^* 或 E_g, P 必须从实验中求得。它们都与组分、温度有关。

(1) $E_g(x, T)$ 经验式。早期的研究工作中,都是以 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 红外探测器光谱响应的截止波长 λ_c 的光子能量作为禁带宽度。由于晶体的质量及均匀性都不够理想, x 值的测量存在问题。因而,虽然出现过几个经验式,但准确度都不高。1982年 Hansen 等^[8]分析了学术期刊上各作者发表的 E_g 数据,包括深低温下的磁光实验数据,以及他们实验室所积累的有关 $E_g(x, T)$ 关系的实验数据,提出了一个较为可靠的经验式:

$$E_g(x, T) = -0.302 + 1.93x + 5.35 \times 10^{-4}T(1 - 2x) - 0.810x^2 + 0.832x^3 \quad (2.4)$$

此式适用于 $0 \leq x \leq 0.6$ (及 $x = 1$) 和 $4.2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ 。

褚君浩等^[9,10,11]进行了 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 晶体的吸收光谱测量,把样品磨薄到 $6-10\mu\text{m}$,能测到 10^4cm^{-1} 的吸收系数。因而显示出陡然上升的吸收限转向到比较平坦的本征吸收光谱的全貌。转折点相当于真正的禁带宽度。他们进行了大量测量,也总结出一个经验式:

$$E_g(x, T) = -0.295 + 1.87x - 0.28x^2 + (6 - 14x + 3x^2) \times 10^{-4}T + 0.35x^4 \quad (2.5)$$

此式适用于 $0.165 \leq x \leq 0.37$ (及 $x = 1$) 和 $4.2\text{K} \leq T \leq 300\text{K}$ 。图 2.3 和图 2.4 分别为在 300K 和 4.2K 时按(2.4)式、(2.5) 式计算的结果与实验数据的比较。

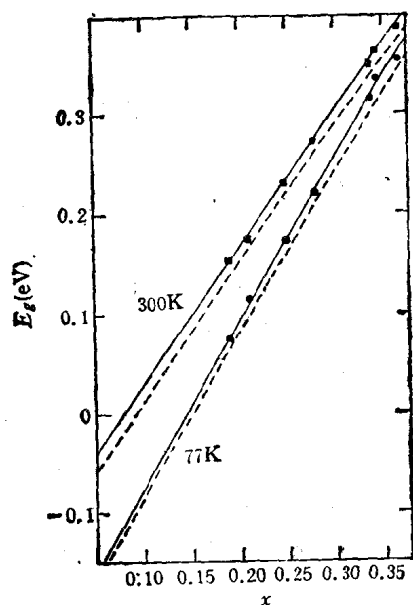


图 2.3 300K 时的实验数据与(2.4)、(2.5)式计算结果的比较

“——”为(2.5)式的结果；“-----”为(2.4)式的结果

图 2.3 中 300K 时按(2.4)式计算的结果略低于按(2.5)式计算的结果,这显然是由于禁带宽度的定义不同所致。(2.4)、(2.5) 式都表明,对任一个 x 值,直到 4.2K, E_g 与 T 都是线性关系。 E_g 与 T 在 $x < 0.5$ 的范围内是正变关系。对于一定组分的 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, 温度下降,禁带变窄。这与 InSb 的情况正好相反。表 2.1 列出了几种截止波长的红外探测器在不同温度下工作时对 $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ 的 x 值的要求。

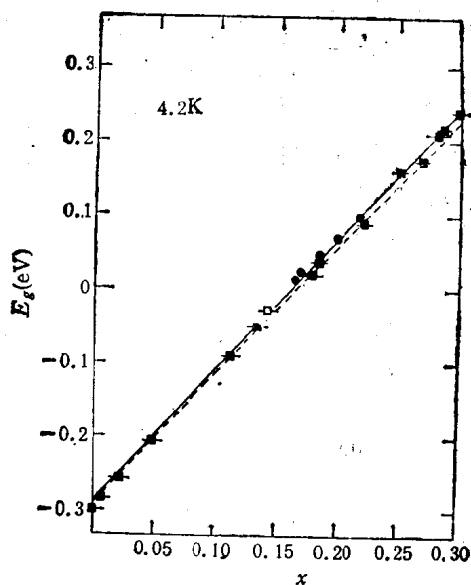


图 2.4 4.2K 时的实验数据与(2.4)、(2.5)式计算结果的比较
 “——”为(2.5)式的结果, “-----”为(2.4)式的结果

表 2.1 在不同温度下工作的不同截止波长的红外
 探测器对 x 值的要求

x \ $T(K)$	77	150	200	250	300
$\lambda_c(\mu m)$					
14	0.195	0.180	0.170	0.155	
12	0.205	0.190	0.180	0.165	
5	0.290	0.280	0.275	0.265	0.260
3	0.395	0.390	0.385	0.380	0.380