

半导体材料及其应用

BANDAOTI CAILIAO JIQI YINGYONG

叶式中 杨树人 康昌鹤编

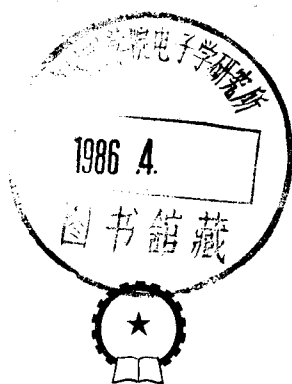
机 械 工 业 出 版 社



73.72
732
1

半导体材料及其应用

叶式中 杨树人 康昌鹤编



机械工业出版社

8610266

本书主要介绍半导体材料与器件的关系，特别对传感元件所使用的半导体材料作了较为详细的介绍。书中还介绍了一些主要半导体材料的制备方法、基本性质及晶体生长等新技术。

本书可供从事半导体材料工作的工程技术人员阅读，亦可供大专院校有关专业师生参考。

DL53/10

半导体材料及其应用

叶式中 杨树人 康昌鹤 编

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $7 \frac{1}{8}$ · 字数 156 千字
1986年2月北京第一版·1986年2月北京第一次印刷

印数 0,001—2,950 定价 1.75 元

统一书号: 15033·6190

8800108

前 言

《半导体材料及其应用》一书是根据中国仪器仪表学会仪表材料学会的建议而编写的。其目的在于向从事仪器仪表材料工作的同志们介绍各种半导体材料的应用。其中包括目前应用于各种电子器件的半导体材料以及某些正在发展中的半导体材料的性质及其可能应用范围。

本书除扼要介绍一些主要半导体材料的基本制备方法、晶体生长新技术以外,主要介绍这些材料与器件的关系,并列举一些目前尚未广泛应用的半导体材料的基本参数,供设计仪表元件时参考选用。此外随着科学技术的发展,工业自动化程度将越来越高,传感元件将得到更加广泛的应用。本书对传感元件所用的半导体材料也作了专门介绍。

本书在文字叙述上力求深入浅出,通俗易懂,尽量避免复杂的数学推导及较深的理论叙述,因此很适于广大从事仪器仪表材料工作的工程技术人员、工人及有关大专院校师生参考。

在本书编写过程中得到了中国仪表材料学会王兴斌、张德武同志的大力帮助。机械工业部重庆仪表材料研究所的黄元龙同志、中国科学院半导体研究所的王启明、梁骏吾、陈延杰同志以及半导体学报的周煌同志在审稿的过程中提出很多宝贵意见,在此一并表示感谢。

本书由康昌鹤编写初稿,杨树人对初稿进行文字修改并编写二、三章的大部分内容,叶式中对初稿提出修改意见并编写三、四、八、九、十一章的部分内容。由于我们水平有限,错误在所难免,请广大读者批评指正。

编者

1984年元月

目 录

前 言

第一章 半导体材料的特点	1
第一节 半导体材料的电阻率	1
第二节 半导体材料的导电类型	3
第三节 半导体材料的其它特点	5
第四节 半导体材料的分类	8
第二章 元素半导体材料	11
第一节 硅的制备与化学提纯	11
第二节 硅的物理提纯	16
第三节 硅单晶的生长	18
第四节 锗、硅的能带结构	22
第三章 化合物半导体材料	25
第一节 化合物半导体及其固溶体的种类和性质	25
第二节 III-V族化合物半导体	31
第三节 II-IV族化合物半导体	50
第四节 化合物半导体及其固溶体的能带结构	55
第五节 化合物半导体中的自补偿效应	62
第四章 非晶态半导体材料	65
第一节 非晶态半导体的特点	65
第二节 非晶态物质的半导体性质	67
第三节 非晶态半导体的状态密度	70
第四节 非晶态半导体的电学性质	71
第五节 非晶态半导体的光学性质	77
第六节 可逆相转变	79

第七节	内部储存能及其性质变化	81
第五章	其他化合物半导体材料	87
第一节	磁性半导体材料	87
第二节	有机半导体材料	93
第三节	黄铜矿型化合物半导体材料	96
第四节	窄禁带半导体材料	98
第六章	半导体晶体管和集成电路材料	101
第一节	半导体二极管材料	101
第二节	晶体管材料	102
第三节	集成电路材料	104
第七章	半导体微波器件材料	107
第一节	微波用肖特基二极管和晶体管材料	107
第二节	耿氏二极管和雪崩二极管材料	114
第三节	超晶格负阻器件材料	120
第八章	半导体发光器件材料	123
第一节	半导体发光二极管材料	123
第二节	半导体激光器材料	134
第三节	半导体光电阴极材料	149
第九章	半导体光敏元件材料	155
第一节	半导体光电导型光敏元件材料	155
第二节	半导体光生伏特型光敏元件材料	162
第十章	半导体磁敏元件材料	171
第一节	半导体霍尔元件材料	172
第二节	半导体磁阻元件材料	175
第三节	半导体磁二极管材料	177
第十一章	半导体热电转换器件材料	179
第一节	半导体热敏元件材料	179
第二节	温差发电器材料	184
第三节	温差电致冷材料	187

第十二章	半导体力(压)敏元件材料	190
第一节	半导体应变计	190
第二节	压敏二极管	198
第三节	压敏晶体管	201
第四节	其它半导体力敏元件材料	202
第十三章	半导体气敏元件材料	204
第一节	半导体气敏元件的工作原理	204
第二节	半导体气敏元件的研究动向	209
第三节	半导体气敏材料研究中尚存在的问题	211
第十四章	半导体湿敏元件材料	212
第一节	元素半导体材料的湿敏元件	212
第二节	金属氧化物半导体湿敏元件	213
第十五章	半导体放射线敏感元件材料	216
第一节	半导体放射线计数管	217
第二节	半导体原子能电池	219

第一章 半导体材料的特点

第一节 半导体材料的电阻率

固体材料按照电阻率的大小，可分为超导体材料、导体材料、半导体材料和绝缘体材料。如果再细分，还有半金属材料 and 半绝缘体材料。

半导体材料的电阻率一般介于导体和绝缘体之间，电阻率数值通常在 $10^{-6} \sim 10^8 \Omega \cdot m$ 的范围内。但是单从电阻率的大小来判断某种材料是否是半导体还是不全面的。如在仪器仪表中常使用的电阻材料，它们的电阻率的数值虽然也可能在这个范围内，但我们却不能说它是半导体材料。因此对于半导体材料，除了要了解它的电阻率的大体范围外，还必须进一步指出半导体材料电阻率的特点。

1. 杂质对半导体材料电阻率的影响

半导体的电阻率对其所含的杂质量是非常敏感的。杂质含量的改变，引起载流子浓度发生变化，半导体材料的电阻率也发生变化。例如，硅中磷杂质的浓度在 $10^{26} \sim 10^{19} m^{-3}$ 范围内变化时，它的电阻率则从 $10^{-5} \Omega \cdot m$ 变到 $10^4 \Omega \cdot m$ 。目前电阻率可在这样大的范围内变化的半导体材料为数不多，但它说明了半导体中杂质含量是决定其电阻率的主要因素之一。

在单位体积中，具有 n 个电子的 n 型硅材料，根据欧姆定律，其电流密度 J_n 为

$$J_n = n(-e)\mu_n E \quad (1-1)$$

它的电阻率 ρ_n 为

8610266

$$\rho_n = \frac{1}{ne\mu_n} \quad (1-2)$$

式中 e 为单位电荷； $n(-e)$ 为单位体积中 n 个电子电荷量； E 为电场强度；比例系数 μ_n 为电子迁移率，它表示导带中电子在单位电场中的平均漂移速率。迁移率越大得到越快的信息传递速度。目前应用的半导体材料，它们的迁移率 μ_n 大部分都超过 $10^{-2} \text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。

2. 温度对半导体材料的电阻率的影响

金属材料可以做为导体材料的代表，它的电阻率具有正的温度系数，也就是说这类材料的电阻率随温度上升而增加。然而对于掺杂半导体材料的电阻率来说，在不同的温度区域内有不同的温度系数，如图1-1所示。

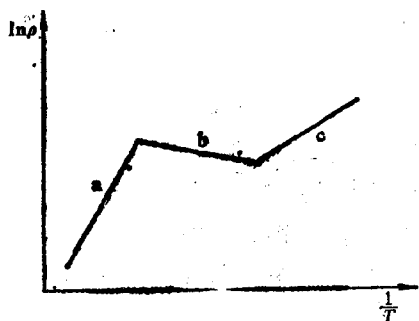


图1-1 掺杂半导体电阻率与温度的关系

在三个不同温度区域内有两种不同的温度系数。在高温区 a 和低温区 c 中电阻率具有正的温度系数，而在中温区 b 中，电阻率具有负的温度系数。通常把高温区 a 叫做本征区，中温区 b 叫做饱和区，低温区 c 叫做杂质区。大多数半导体器件要求 b 区，即饱和区的温度范围越宽越好，因为在这个温度区中，半导体的载流子浓度基本上是不随温度变化而变化的，所以半导体器件会表现出很好的温度特性。

另外，光、压力和磁场等因素也对半导体电阻率有影响，这些问题将在以后有关章节中进行讨论。

第二节 半导体材料的导电类型

1. 半导体材料的三种导电类型

金属和半导体在本质上的差异是：在金属中对电导有贡献的载流子只有导带的电子一种，它的数量多，而且迁移率也大，因此 $n \cdot \mu_n$ 值很大。由式(1-1)可知，在弱电场下也能得到大的电流密度(J_n)。而在半导体中，对电导有贡献的载流子不仅有导带电子，还有带有与电子电荷($-e$)相反电荷($+e$)的空穴。具有两种不同符号电荷的载流子是半导体的特点。正是由于有两种载流子，所以半导体的导电类型共有三种。即电子为主要载流子的n型半导体，空穴为主要载流子的p型半导体以及电子和空穴数目相等的本征半导体。

在半导体硅中掺入Ⅲ族元素硼时，一个硼原子提供一个空穴载流子，这种空穴和电子一样输运电流，根据欧姆定律，单位体积中有 p 个空穴，其电流密度 J_p 为

$$J_p = p(+e)\mu_p E \quad (1-3)$$

电阻率 ρ_p 为

$$\rho_p = \frac{1}{pe\mu_p} \quad (1-4)$$

式中 E 为电场强度； μ_p 为空穴的迁移率。与n型半导体中的电子迁移率 μ_n 一样， μ_p 值越大信息传递速度越快，如果它们的值太小就不能起传递信息的作用。所谓好的半导体材料，通常指的是不仅电子迁移率 μ_n 大而且空穴的迁移率 μ_p 也要大，并且能够大幅度的改变电子和空穴浓度的半导体材料。

在p型硅中Ⅲ族杂质硼浓度在1%~10⁻⁷% 范围内变化时，空穴浓度 p 从10²⁶m⁻³变化到10¹⁸m⁻³。硅中空穴迁移率比电子迁移率小很多，但也具有(1~5)×10⁻²m²/(V·s)的数值。

与半导体相比，绝缘体中的载流子 n 和 p 非常少，而且它们的迁移率 μ_n 或 μ_p 都非常小。此外，无论是金属材料还是绝缘体材料都不可能人为地改变载流子的种类和数目。然而对于半导体来说，特别是对半导体硅等来说完全可以做到这一点，正因为半导体具有这样一种特点，才使得半导体工业能够发展到今天这样惊人的程度。

2. 半导体材料的p-n结

在一种半导体中，如果使p型区和n型区相互接触将形成一个结，人们把这个结叫做p-n结。以p-n结为界，从受主杂质区突然变成施主杂质区（或相反）叫做突变结。严格地说，这种突变结实际上并不存在。一般都或多或少地存在着杂质浓度分布梯度，但在合金结（用合金法形成的p-n结）中可以实现近似的突变结的状态。对在单晶生长中形成的p-n结和用扩散法形成的p-n结（扩散结）来说，从p型区到n型区（或相反）的变化是相当缓慢地，也就是杂质具有缓变的浓度分布梯度，这种p-n结叫做缓变结。

由于半导体中存在着两种载流子所形成的p-n结具有如图1-2所示的伏安特性曲线。

通过p-n结的全电流密度

$$J = J_0 [\exp(eV_0/kT) - 1] \quad (1-5)$$

式中 V_0 为电压； e 为电子电荷； k 为玻尔兹曼常数， T 为绝对温度； J_0 叫做反向饱和电流密度。从(1-5)式可以看出p-n结具有整流特性。

如在p-n结上加反向偏压，也就是 V_0 为负时，由于满足 $V_0 \gg kT/e$ 条件，而指数函数部分等于零，即 $\exp(V_0 e_0/kT) \approx 0$ ，这时通过p-n结电流密度

$$J = J_0 \quad (1-6)$$

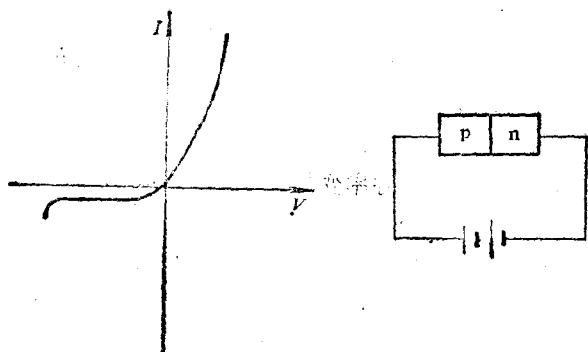


图1-2 p-n结的伏安特性曲线

也就是说通过p-n结的电流密度 J 与所加反向电压 V_0 无关，而恒等于反向饱和电流值。

反之，当在 p-n 结上加正向偏压，也就是 V_0 为正时，同样也满足 $V_0 \gg kT/e$ 条件时，指数函数部分远大于 1，即 $\exp(eV_0/kT) \gg 1$ ，这时通过 p-n 结的电流密度为

$$J = J_s \exp(eV_0/kT) \quad (1-7)$$

也就是正向电流随电压成指数函数关系增加，正向电阻变小。

正是由于利用半导体材料可以做成这种非常奇特的 p-n 结，才使得具有各种功能的半导体器件得到迅速的发展，因此可以说 p-n 结是半导体器件的心脏部分(非结型器件除外)，如果半导体材料不具备这种特点，那么它与一般电阻材料也就没有什么区别了。

第三节 半导体材料的其它特点

1. 半导体材料的光导电效应

光照在半导体材料上时，由于种种原因，在半导体材料

中将产生新的电子或空穴,使半导体材料的电导率发生变化,这种现象叫光电导效应。虽然这种现象在金属等其它固体材料中也会发生,但对于金属材料来说,由于它原来的电子浓度 n 很大,没有光照时的电导率 σ_0 (叫做暗电导率) 已经非常大,光照时所引起的电导率变化量 $\Delta\sigma$ 与 σ_0 相比很小,可以忽略不计。因此,在金属材料中几乎察觉不到光电导效应。对于绝缘体材料来说,虽然暗电导很小,但载流子迁移率也很小,同时绝缘体的禁带宽度比较大(6eV以上),用光子来激发电子和空穴很困难,所以不易产生光电导效应。

上面已经谈过,半导体材料的电导率可以在比较大的范围内变化,载流子浓度也可以改变,目前可以做到 $\Delta\sigma/\sigma_0=1$ 的程度。这就是说,半导体材料中光电导效应是比较显著的,因此半导体材料对光是非常敏感的一种材料。

2. 半导体材料的光生伏特效应

在半导体材料上照射具有能量 $h\nu$ 比半导体材料禁带宽度 E_g 大的光时,在半导体中产生电子-空穴对。这种现象正好在两种导电类型材料的接触处,也就是在p-n结上发生时,由于电子向n区,空穴向p区流动的结果,使n区带负电,p区带正电,这种现象叫做光生伏特效应。

利用这种光生伏特效应,目前正在积极研究光电变换器件——太阳能电池,它将来可能成为一种重要能源。利用光生伏特效应来做的光电变换器件,当前有两种:一种是为了利用全部所产生的电子和空穴,在p-n结上加反向偏压的光电二极管,这种光电变换器件可以看做是内阻很高的电流发电器。另一种是在p-n结上不加任何偏压的光电池,它可以看成是一种低内阻电压发电器。

3. 半导体发光二极管和激光器

在半导体p-n结上加正向偏压时，电子从n区向p区，空穴从p区向n区移动，这就是少数载流子注入现象。这样被注入的少数载流子则与符号相反的载流子进行复合。这时依据半导体材料的种类，有伴随着发出光的载流子复合，而其中发光效率较高的就是人们很早以来就期望的固体发光管——发光二极管。它的特点是工作电压低，耗电少，能量转换效率一般都比较高的，结构简单，小型且坚固，响应速度快，以及可以进行高频调制等。目前已做出红色，绿色等各种半导体发光二极管，蓝色发光二极管正处在积极研制阶段。

利用化合物半导体材料(砷化镓)的p-n结的半导体激光器是在1962年试制成功的。半导体激光器的出现，大大促进了对各种半导体材料的进一步研究。近二十年来半导体激光器获得了可喜的进展，现在不但制备出不同波长的半导体激光器，而且还能做出室温连续工作的半导体激光器。

4. 体效应(耿氏效应)

继半导体激光器研制成功之后，1963年在砷化镓中发现了耿氏效应。在砷化镓单晶上加电压并逐渐增大电压，当超过一定临界电压时，流过砷化镓单晶的电流就开始下降，出现所谓负阻现象，与此同时，由于砷化镓单晶体内产生高场畴并当它们运动到阳极而消失，在单晶体内产生微波振荡现象。因为是在砷化镓单晶体内产生的微波振荡现象，所以叫做体效应。体效应的详细机理将在第七章介绍。这种体效应不是所有半导体材料都具有，当然其它固体材料(导体或绝缘体)就更不具备这种现象了。

在半导体材料中发现了体效应，自然使人们想到这样一个问题，能否利用某些半导体中产生的高场畴现象，在一小

块简单的半导体中实现能完成很多功能的器件。比如说，不用复杂的电路而只用一块体效应管和简单的电路来组成高速脉冲装置，或者“或门”、“与门”、“非门”等逻辑电路。也就是说，直接利用物质中的物理现象，在一小块物质中完成多种功能的器件，这样的器件称之为功能器件。目前各国都很重视这种功能器件的研究工作。

从以上叙述的半导体材料的主要特点来看，可以得出这样的结论：电阻率在 $10^{-6} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{m}$ 范围内，并对外界因素，如电场、磁场、光、温度、压力及周围环境气氛等非常敏感的材料就称为半导体材料。

第四节 半导体材料的分类

半导体材料的品种很多，从无机材料到有机材料。其中有元素半导体，也有化合物半导体及固溶体。在化合物半导体中又有二元和多元化合物及其固溶体。表1-1示出半导体材料的分类及主要半导体材料。

在这些半导体材料中，最早做成器件并使用的是元素半导体硒。从1920年左右出现硒整流器到出现锗单晶二极管的近三十年间，它一直处在独占半导体的地位。硒整流器是用硒蒸发膜做的，它是非晶态或多晶半导体材料，它是在其电学性质和它与金属之间的界面特性还不十分清楚的情况下，只靠实际经验来应用于仪器设备中的。硒整流器的特点是，当它一旦达到寿命而被损坏时，它会自动起与线路绝缘的作用，因此不会损坏线路中的其它部件。

做为一个完整的单晶体半导体材料，最早登上舞台的典型的半导体是元素半导体材料锗。锗不但晶体可以制备得很完整，而且所含杂质的浓度也可以控制，因此在广泛的温度

表1-1 半导体材料的分类

分 类		主要半 导 体 材 料
无 机 半 导 体 晶 体 材 料	元素半导体	Ge, Si, Se, Te, 灰-Sn
	化合物半导体及固溶体半导体	Ⅲ-V族 GaAs, InSb, GaP, InP, InAs, AlP 等及其固溶体
		Ⅱ-V族 CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, BeS, BeTe及其固溶体
		Ⅳ-Ⅳ族 SiC, GeSi
		Ⅲ-Ⅴ族 PbS, PbSe, PbTe, SnTe, $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($x=0\sim0.3$) $Pb_{1-y}Sn_ySe$ ($y=0\sim0.4$)
		Ⅴ-V族 Bi_2Te_3
		金属氧化物 Cu_2O , ZnO , Al_2O_3
		过渡金属氧化物 ScO , TiO_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , CoO , NiO
		尖晶石型化合物 (磁性半导体) $CdCr_2S_4$, $CdCr_2Se_4$, $HgCr_2S_4$, $HgCr_2Se_4$, $CuCr_2S_3Cl$
		稀土氧、硫、硒、 碲化合物 EuO , EuS , $EuSe$, $EuTe$
非晶 态半 导体	元 素	Ge, Si, Te, Se
	化 合 物	$GeTe$, As_2Te_3 , Se_4Te , Se_3As_3 , As_2SeTe , As_2Se_2Te
有机 半导 体	芳香族化合物	多环芳香族化合物
	电荷移动络合物	二苯胺- Br_2 (1:2)

范围内研究了锗的电学和磁学性质，使半导体在理论和实验两方面都获得了飞跃的发展。当时半导体二极管和晶体管的主要材料就是锗，然而到了1955年元素半导体材料硅比较成熟之后，锗很快就被硅取代了。其理由是硅材料除来源丰富外，用硅材料做的晶体管使用温度范围更广，可靠性更高，目前硅已是半导体工业中最主要的材料。现在世界上每年生产的硅材料已超过千吨大关，恐怕到了21世纪这种硅材料在半导体材料中的重要地位是不会改变的。

从表1-1可知，具有半导体特性的材料非常多，在硅之后积极进行研究的是砷化镓，由于这种材料具有可以产生激光的特点而受到重视，目前硅还做不到这一点。但GaAs以及GaAlAs等材料制做的激光器已实现了室温连续振荡，它的应用也在逐渐扩大。另外，n型GaAs的电子迁移率比硅大很多($\text{GaAs}, \mu_n \approx 0.6 \text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$; $\text{Si}, \mu_n \approx 0.135 \text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)，因而在高频器件方面可以发挥它的特点，其次是GaP以及其它化合物半导体材料的研究工作也很活跃。用这些化合物半导体材料制作的各种红、绿发光二极管和数码管在电子手表，电子计算机等各种显示仪器仪表上已经广泛使用，它们的特点是耗电小、微型化、寿命长。

其它很多半导体材料的研究还远不如锗，硅和砷化镓那样深入，但它们之中有很多材料具有锗、硅不具备的特性，在某些特殊器件被使用。目前人们对非晶态材料的研究很感兴趣。总之，各种半导体材料的发展将促进半导体器件的发展并扩大在仪器仪表中的应用。器件的发展及广泛的使用也推动着材料的发展。