

Physics and Technology
of Semiconductor Thin Films

半导体薄膜技术与物理

■ 叶志镇 吕建国 吕 斌 张银珠 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

Physics and Technology of Semiconductor Thin Films

半导体薄膜技术与物理

叶志镇 吕建国 吕斌 张银珠 编著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS

浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

半导体薄膜技术与物理 / 叶志镇编著. —杭州: 浙江大学出版社, 2008. 9

ISBN 978-7-308-06617-4

I. 半… II. 叶… III. 半导体膜: 薄膜 IV. TN304.055

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 022803 号

半导体薄膜技术与物理

叶志镇 吕建国 吕 斌 张银珠 编著

-
- 责任编辑 杜希武
封面设计 刘依群
出版发行 浙江大学出版社
(杭州天目山路 148 号 邮政编码 310028)
(E-mail: zupress@mail. hz. zj. cn)
(网址: <http://www.zjupress.com>
<http://www.press.zju.edu.cn>)
电话: 0571—88925592, 88273066(传真)
- 排 版 杭州好友排版工作室
印 刷 杭州杭新印务有限公司
开 本 710mm×1000mm 1/16
印 张 18.25
字 数 367 千
版 次 2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-308-06617-4
定 价 36.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换
浙江大学出版社发行部邮购电话(0571)88925591

叶志镇教授简介



叶志镇,男,1955年5月生于浙江温州。1987年获浙江大学光仪系工学博士学位;毕业后留校工作,1990~1992年留学美国麻省理工学院(MIT);1994年晋升为教授;1996年选为博导。现为浙江大学材料与化学工程学院副院长、浙江大学纳米中心主任。

1988年进入浙江大学材料系,在硅材料国家重点实验室一直从事半导体薄膜教学科研工作,主要研究方向:ZnO薄膜材料制备、物性调控及光电应用;纳米薄层材料高真空CVD技术研发及应用。现兼任国家自然科学基金委信息科学部评审组成员,全国电子材料专委会副主任,全国半导体与集成技术、半导体材料和半导体物理专委会委员等。

围绕国家光电信息和节能技术目标,完成20余项国家与省部级科研项目。负责完成“十五”国家“973”课题和国家自然科学基金重点项目各1项;目前在研包括“973”课题、国家自然科学基金重点项目、面上基金及省部级科研项目10余项。高真空CVD薄膜技术及应用研究取得重要成果。合作创建了国内第一台超高真空CVD设备,自主研发了超高真空CVD和高真空MOCVD两大类创新薄膜系统,发展了低温CVD工艺;研制了优质Si、SiGe和GaN等晶体薄膜材料与器件;整套技术在全国50多家大学和科研单位推广应用;3项成果先后获省部级科技二等奖,其中浙江省科技发明二等奖1项,教育部二等奖2项。

在国际上较早开展ZnO研究。1989年ZnO研究结果发表在国际期刊Appl. Opt.上;1990年“ZnO掺In透明导电薄膜”获浙江省科技三等奖。在ZnO薄膜制备、p型掺杂与LED室温电致发射紫蓝光,ZnO透明导电薄膜与低微材料可控制备及高真空CVD技术方面取得了创新成果。其中“ZnO基材料生长、p型掺杂与室温电致发光研究”获2006年浙江省科技一等奖、2007年国家自然科学二等奖;“基于纳米管、纳米线的低维结构材料可控生长与应用基础研究”获2007年浙江省科技一等奖。负责的ZnO研究工作被国家自然科学基金委评为“光电功能材料重大计划”5个亮点成果之一。

获得9项成果奖励,其中国家自然科学二等奖1项,浙江省科技一等奖2项,省部级科技二等奖3项;浙江省鉴定成果5项;授权国家发明专利36项;发表论文

300多篇,被SCI收录200余篇,其国际重要期刊 Adv. Mater.、Phys. Rev. Lett.、Appl. Phys. Lett.等30余篇;论文被他引1800余次,其中SCI他引1100余次;国际大会报告40多次,其中邀请报告15次,包括美国MRS秋季大会邀请报告。

1994年被评为国家重点实验室全国先进工作者并获“金牛奖”;1995年选为浙江省“中青年学术带头人”;1996年入选教育部“跨世纪优秀人才培养计划”;1997年入选国家“百千万人才工程”;1997年享受国务院特殊津贴。2006年被聘为浙江大学求是特聘教授;2007年评为浙江省突出贡献中青年专家;2008年选为浙江省特级专家,评为浙江省优秀留学回国人员。



内容简介

本书全面系统地介绍了半导体薄膜的各种制备技术及其相关的物理基础。全书共分十章。第一章概述了真空技术,第二至第八章分别介绍了蒸发、溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积、分子束外延、液相外延、湿化学合成等各种半导体薄膜的沉积技术,第九章介绍了半导体超晶格、量子阱的基本概念和理论,第十章介绍了典型薄膜半导体器件的制备技术。

本书文字叙述上力求做到深入浅出,内容上深度和宽度相结合,理论和实践相结合,以半导体薄膜技术为重点,结合半导体材料和器件的性能介绍,同时还介绍了半导体薄膜技术与物理领域的新概念、新进展、新成果和新技术。本书具有内容翔实、概念清楚、图文并茂的特点。

本书读者对象广泛,可作为高等院校材料、物理、电子、化学等学科的研究生或高年级本科生的半导体薄膜技术课程的教材,也可作为从事半导体材料、薄膜材料、光电器件等领域的科研人员、工程技术人员的参考书籍。

前 言

材料是人类物质生活和文明进步的基础,新材料是现代文明社会和高新技术发展的先导,半导体材料是支撑现代信息社会的基石。

在近三十年来,半导体材料得到了迅猛的发展,Ge、Si、GaAs、ZnSe、金刚石、SiC、GaN、ZnO,从窄禁带到宽禁带,从红外到紫外,半导体材料的研究掀起了一轮又一轮的高潮。随着半导体材料和微电子、光电子高科技的迅速发展,对薄膜材料和器件制备技术及其相关物理知识的了解和研究显得尤为重要。先进的薄膜生长制备技术是实现优质半导体材料和器件的基础和保证。从20世纪60年代初外延生长技术被应用在半导体领域以来,特别是最近几年,新型半导体材料、新型光电器件、超大规模集成电路的研制,促进了薄膜生长技术的发展。半导体薄膜制备技术的高度发展,不仅为新型半导体器件的研制创造了条件,也为半导体理论的进一步发展奠定了基础。

半导体薄膜技术与物理已成为一门内容丰富的专业课程,也是人们研究的一个重要方向。叶志镇教授从事半导体材料与器件的研究已有20余年,具有近20年半导体薄膜技术与物理的教学经验,为此,作者结合多年的教学科研实践,在本书中向读者全面地介绍了各种半导体薄膜技术与物理。本书除了介绍最基本的薄膜生长知识外,还尽量多地介绍了国内外最新的研究进展,特别是新型半导体薄膜材料的生长技术和物理基础。

本书共分十章,以叶志镇教授“半导体薄膜技术物理”讲义为基础编撰而成。第一章叙述了真空技术的基本知识;第二章至第八章是本书的核心内容,结合各种半导体材料,详细介绍了蒸发、溅射、化学气相沉积、脉冲激光沉积、分子束外延、液相沉积和湿化学合成等半导体薄膜技术与物理;第九章介绍了超晶格的相关知识,超晶格、量子阱是现代新型半导体器件的基础和关键;第十章介绍了典型薄膜半导体器件的制备技术,包括发光二极管、薄膜晶体管和紫外探测器。本书由叶志镇主持撰写和统稿,主要参加撰写的有吕建国(第三、四、八、十章)、吕斌(第一、六、九

章)和张银林(第二、五、七章)。

本书是作者所在的课题组通力合作完成的,在此向课题组的赵炳辉、朱丽萍、黄靖云、何海平、金一政、汪雷、李先杭、叶春丽和叶启阔,以及课题组历届所有的研究生表示感谢!本书的编写同时结合了国内外的最新研究进展,汇集了多方面材料,在此也对他(她)们的工作表示崇高的敬意!在本书的编写过程中,得到了浙江大学领导的全力支持,也得到了阙端麟院士和硅材料国家重点实验室各位同仁的大力支持,作者在此表示衷心的感谢!

本书可供从事半导体材料、薄膜材料、光电器件等领域的科研人员、工程技术人员和高等院校师生参考。由于作者水平有限,疏漏和不当之处在所难免,敬请读者批评指正!

编著者

于浙江大学求是园

2008年8月

目 录

第 1 章 真空技术	1
§ 1.1 真空的基本概念	1
1.1.1 真空的定义	1
1.1.2 真空度单位	2
1.1.3 真空区域划分	2
§ 1.2 真空的获得	3
§ 1.3 真空度测量	11
1.3.1 热传导真空计	11
1.3.2 热阴极电离真空计	13
1.3.3 冷阴极电离真空计	16
§ 1.4 真空度对薄膜工艺的影响	18
参考文献	18
第 2 章 蒸发技术	19
§ 2.1 发展历史与简介	19
§ 2.2 蒸发的种类	20
2.2.1 电阻热蒸发	20
2.2.2 电子束蒸发	25
2.2.3 高频感应蒸发	27
2.2.4 激光束蒸发	28
2.2.5 反应蒸发	29
§ 2.3 蒸发的应用实例	30
2.3.1 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 薄膜	30
2.3.2 ITO 薄膜	32
参考文献	32
第 3 章 溅射技术	34
§ 3.1 溅射基本原理	34

§ 3.2 溅射主要参数	38
3.2.1 溅射阈和溅射产额	38
3.2.2 溅射粒子的能量和速度	41
3.2.3 溅射速率和淀积速率	43
§ 3.3 溅射装置及工艺	44
3.3.1 阴极溅射	44
3.3.2 三极溅射和四极溅射	45
3.3.3 射频溅射	46
3.3.4 磁控溅射	47
3.3.5 反应溅射	49
§ 3.4 离子成膜技术	51
3.4.1 离子镀成膜	51
3.4.2 离子束成膜	54
§ 3.5 溅射技术的应用	57
3.5.1 溅射生长过程	57
3.5.2 溅射生长 ZnO 薄膜的性能	59
参考文献	63
第 4 章 化学气相沉积	66
§ 4.1 概 述	66
§ 4.2 硅化学气相沉积	67
4.2.1 CVD 反应类型	67
4.2.2 CVD 热力学分析	71
4.2.3 CVD 动力学分析	78
4.2.4 不同硅源的外延生长	81
4.2.5 成核	84
4.2.6 掺杂	86
4.2.7 外延层质量	89
4.2.8 生长工艺	91
§ 4.3 CVD 技术的种类	92
4.3.1 常压 CVD	93
4.3.2 低压 CVD	94
4.3.3 超高真空 CVD	96

§ 4.4 能量增强 CVD 技术	100
4.4.1 等离子增强 CVD	102
4.4.2 光增强 CVD	103
§ 4.5 卤素输运法	104
4.5.1 氯化物法	104
4.5.2 氢化物法	105
§ 4.6 MOCVD 技术	106
4.6.1 MOCVD 简介	106
4.6.2 MOCVD 生长 GaAs	110
4.6.3 MOCVD 生长 GaN	111
4.6.4 MOCVD 生长 ZnO	116
§ 4.7 特色 CVD 技术	122
4.7.1 选择外延 CVD 技术	122
4.7.2 原子层外延	125
参考文献	128
第 5 章 脉冲激光沉积	132
§ 5.1 脉冲激光沉积概述	132
§ 5.2 PLD 的基本原理	134
5.2.1 激光与靶的相互作用	134
5.2.2 烧蚀物的传输	135
5.2.3 烧蚀粒子在衬底上的沉积	137
§ 5.3 颗粒物的抑制	137
§ 5.4 PLD 在 II-VI 族化合物薄膜中的应用	139
5.4.1 ZnO 薄膜的 PLD 生长	139
5.4.2 其他 II-VI 族化合物的 PLD 生长	146
参考文献	147
第 6 章 分子束外延	150
§ 6.1 引 言	150
§ 6.2 分子束外延的原理和特点	151
§ 6.3 外延生长设备	152
§ 6.4 分子束外延生长硅	157
6.4.1 表面制备	157

6.4.2	外延生长	159
6.4.3	掺杂	164
6.4.4	外延膜的质量诊断	169
§ 6.5	分子束外延生长 III-V 族化合物半导体材料和结构	170
6.5.1	MBE 生长 GaAs	170
6.5.2	MBE 生长 InAs/GaAs	172
6.5.3	MBE 生长 GaN	174
§ 6.6	分子束外延生长 II-VI 族化合物半导体材料和结构	176
6.6.1	HgCdTe 材料	176
6.6.2	CdTe/Si 的外延生长	177
6.6.3	HgCdTe/Si 的外延生长	178
6.6.4	ZnSe、ZnTe	178
6.6.5	ZnO 薄膜	178
§ 6.7	分子束外延生长其他半导体材料和结构	180
6.7.1	SiC 材料	180
6.7.2	生长小尺寸 Ge/Si 量子点	181
6.7.3	生长有机半导体薄膜	182
	参考文献	183
第 7 章	液相外延	189
§ 7.1	液相外延生长的原理	189
7.1.1	液相外延基本概况	189
7.1.2	硅液相外延生长的原理	190
§ 7.2	液相外延生长方法和设备	194
§ 7.3	液相外延生长的特点	196
§ 7.4	液相外延的应用实例	197
7.4.1	硅材料	197
7.4.2	III-V 族化合物半导体材料	198
7.4.3	碲镉汞($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)材料	199
7.4.4	SiC 材料	200
	参考文献	200
第 8 章	湿化学制备方法	202
§ 8.1	溶胶-凝胶技术	202

8.1.1 Sol-Gel 的生长机制	202
8.1.2 Sol-Gel 的工艺流程	204
8.1.3 Sol-Gel 合成 TiO_2 薄膜	208
8.1.4 Sol-Gel 的优点和缺点	209
§ 8.2 喷雾热分解技术	210
8.2.1 喷雾热分解的种类	210
8.2.2 喷雾热分解的生长过程	213
8.2.3 喷雾热分解的应用介绍	217
8.2.4 喷雾热分解制备 ZnO 薄膜	217
§ 8.3 液相电沉积技术	219
8.3.1 电沉积简介	219
8.3.2 电沉积制备类金刚石薄膜	220
参考文献	223
第 9 章 半导体超晶格和量子阱	226
§ 9.1 引 言	226
§ 9.2 半导体超晶格、量子阱的概念和分类	227
9.2.1 组分超晶格	228
9.2.2 掺杂超晶格	229
9.2.3 应变超晶格	230
9.2.4 调制掺杂超晶格	230
§ 9.3 半导体超晶格、量子阱的量子特性	231
9.3.1 量子约束效应	231
9.3.2 量子隧穿和超晶格微带效应	232
9.3.3 共振隧穿效应	234
§ 9.4 半导体超晶格、量子阱的结构和器件应用介绍	236
9.4.1 GaAs/ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ 体系	236
9.4.2 ZnSe 基异质结、量子阱结构	237
参考文献	238
第 10 章 半导体器件制备技术	241
§ 10.1 衬底材料的清洗	241
§ 10.2 发光二极管	243
10.2.1 GaN 基 LED	243

10.2.2 ZnO 基 LED	249
10.2.3 白光 LED	256
§ 10.3 薄膜晶体管	259
10.3.1 薄膜晶体管的工作原理	259
10.3.2 非晶硅薄膜晶体管	261
10.3.3 多晶硅薄膜晶体管	262
10.3.4 有机薄膜晶体管	263
10.3.5 ZnO 薄膜晶体管	264
§ 10.4 光电探测器	265
10.4.1 光电导探测器	266
10.4.2 肖特基型光电探测器	267
10.4.3 p-n 结型光电探测器	269
10.4.4 改进型光电二极管	271
参考文献	272

第1章 真空技术

真空技术作为一门独立的学科是从20世纪初开始的。随着现代科学技术的发展,电子器件、原子能、宇航、薄膜技术等对真空环境的需求越来越迫切,从而极大地促进了这一技术的进步。尤其是超高真空技术的出现,揭示了自然界中许多新颖的现象和规律,使真空技术逐渐形成了完善的理论体系,并在许多科学技术领域获得了广泛的应用。

§ 1.1 真空的基本概念

1.1.1 真空的定义

在薄膜技术和表面科学等诸多领域当中,真空科学起着越来越重要的作用。许多科学研究、产品制备都需要在真空条件下实现。因此,在真空行业当中,掌握一定的真空知识是必需的。本书所指的“真空”是指在给定的空间内压力低于一个大气压的稀薄气体状态。当气体处于平衡时,气体状态方程为

$$P = nkT \quad (1-1)$$

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad (1-2)$$

在上面方程中

P : 压强(Pa); n : 气体分子密度(个/ m^3);

k : 玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$);

V : 体积(m^3); m : 气体质量(kg); M : 摩尔质量(kg/mol);

R : 普适气体常数; T : 绝对温度(K);

$R = N_A \cdot k$; N_A : 阿佛伽德罗常数($6.023 \times 10^{23} / \text{mol}$)

由此得到气体的分子密度

$$n = 7.2 \times 10^{22} \frac{P}{T} \quad (1-3)$$

在标准状态下,任何气体的分子密度为 3×10^{19} 个/ cm^3 。由于气体分子密度这个物理量不容易量度,因此通常用压强为单位来描述“真空”状态下的气体稀薄程

度——真空度。压强高则表示真空度低,压强低则表示真空度高。真空度高表示真空度“好”的意思,真空度低表示真空度“差”的意思。

1.1.2 真空度单位

在真空科学的不同学科领域当中,由于传统习惯的差异,采用的压强单位也不同,目前常用的有以下几种:

(1) 毫米汞柱(mmHg):真空技术中常用单位,是指 0℃ 度时 1 毫米汞柱作用在单位面积上的力,为 13.5951 克/厘米²(g/cm²)。

1 标准大气压(atm)=1013250 达因/厘米²,通过换算,粗略等于(但不完全等于)760 毫米汞柱。

(2) 托(Torr):真空技术中最常用的单位,定义为

$$1 \text{ 托(Torr)} = \frac{1}{760} \text{ atm}$$

由于 1 毫米汞柱与 1 托的差别极为微小,人们习惯上将它们等同看待。

(3) 帕斯卡(Pa):目前国际上推荐的在真空中使用的国际单制(SI),简称“帕(Pa)”。

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ 牛顿/米}^2 = 1 \text{ 千克/米} \cdot \text{秒}^2 = 10 \text{ 达因/cm}^2 = 7.5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

(4) 巴(bar): 1 bar = 10⁵ Pa

1.1.3 真空区域划分

真空度跨越了十几个数量级这样宽的一个范围。随着真空度的提高,“真空”的性质逐渐发生变化,经历着气体分子数的量变到“真空”质变的若干过程,构成了“真空”的不同区域。为了便于讨论和实际应用,在我国,常把真空定性地粗划分为粗真空、低真空、高真空和超高真空四个区域,如表 1-1 所示。

表 1-1 真空区域划分^[1,2]

真空区域	压强范围	
	托(Torr)	帕(Pa)
粗真空	760~10	101325~1333
低真空	10~10 ⁻³	1333~1.33×10 ⁻¹
高真空	10 ⁻³ ~10 ⁻⁸	1.33×10 ⁻¹ ~10 ⁻⁶
超高真空	<10 ⁻⁸	<10 ⁻⁶

按照这样划分后,各区域的真空物理特性如表 1-2 所示^[3]。可以看出,在气压高于 10Torr 的真空范围区域,气体性质和常压相仿,气流特性也以分子间的碰撞为主;当压力渐渐减小,分子密度降低,平均自由程增加,分子间的碰撞开始减少;当达到高真空区域,真空特性以气体分子和真空器壁的碰撞为主;在超高真空区,

气体分子在空间活动减少,而以在固体表面上吸附停留为主。

表 1-2 各真空区域的物理特性

区域物理特性	粗真空	低真空	高真空	超高真空
真空区间(Torr)	760~10	$10 \sim 10^{-3}$	$10^{-3} \sim 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
平均自由程(cm)	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	$10^{-3} \sim 5$	$5 \sim 10^4$	$> 10^4$
气流特点	1. 以气体分子间的碰撞为主 2. 粘滞流	过渡区域	1. 以气体分子与器壁的碰撞为主 2. 分子流	同前
平均吸附时间	气体分子以空间飞行为主			气体分子以在固体上吸附停留为主

§ 1.2 真空的获得

随着真空科学技术的不断发展,超高真空甚至 $\sim 10^{-15}$ Pa的极高真空都已经能够实现^[4]。与此同时,真空科学也已逐步形成了自己的理论体系。我们先来介绍一下,对于一个真空系统理论上所能达到的真空度,它由方程

$$P = \sum_i P_{wi} + \sum_i Q_i / S_i - \sum_i \frac{V}{S_i} \frac{dP_i}{dt} \quad (1-4)$$

确定。

(1-4)式中, P_{wi} 是真空泵对*i*气体所能抽到的极限压强(Pa); Q_i 是真空室内各种气源(Pa·L/s); S_i 是真空泵对*i*气体的抽气速率(L/s); P_i 是*i*气体的分压(Pa); V 是真空室容积(L); t 是时间(s)。其中, P_{wi} 和 S_i 由真空泵的技术水平、抽气系统的泵型搭配以及容器、管道的布局决定; Q_i 与真空系统的结构材料、加工工艺等有关。

真空获得的主要工具是真空泵。真空获得的方式按工作原理主要分为机械运动、蒸气流喷射、吸附作用(物理吸附、化学吸附)三大类。它们所能达到的极限真空度以及负载能力都各有不同。我们在这里介绍其中几种常见的具有代表性的真空泵。

机械运动——机械泵、涡轮分子泵

蒸气流喷射——扩散泵

化学吸附—— $\left\{ \begin{array}{l} \text{吸气剂泵: 升华泵} \\ \text{吸气剂离子泵: 溅射离子泵} \end{array} \right.$

1. 机械泵

利用机械方法使工作室的容积周期性地扩大和压缩来实现抽气、获得真空的