



普通高等教育“十三五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU “13-5” GUIHUA JIAOCAI

半导体材料

贺格平 魏剑 金丹 主编



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn



普通高等教育“十三五”规划教材

半 导 体 材 料

贺格平 魏剑 金丹 主编

北 京

冶金工业出版社

2018

内 容 提 要

本书围绕第一代到第四代半导体材料和功能半导体材料,较系统地介绍了半导体材料的基本概念、基本理论、性能、制备方法、检测与测试、设计及应用。全书共7章,包括绪论、半导体材料的物理基础与效应、半导体材料的分类与性质、半导体材料的制备、半导体材料检测与测试、半导体材料设计和半导体材料的应用。

本书可作为高等院校功能材料、材料科学与工程、材料物理、材料化学、无机非金属材料、电子信息和微电子专业的本科教材,也可供相关专业研究生、教师、科研与技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

半导体材料/贺格平,魏剑,金丹主编. —北京:冶金工业出版社,2018.8

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-5024-7913-8

I. ①半… II. ①贺… ②魏… ③金… III. ①半导体材料—高等学校—教材 IV. ①TN304

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第205322号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcb@cnmp.com.cn

责任编辑 赵亚敏 刘晓飞 美术编辑 彭子赫 版式设计 禹蕊

责任校对 李娜 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7913-8

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2018年8月第1版,2018年8月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;16.25印张;391千字;248页

39.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

半导体科学在现代科学技术中占有极为重要的地位，它广泛应用于国民经济各领域，它的发展推动着人类社会的进步和物质文化生活水平的提高。半导体材料是半导体科学发展的基础，在推动半导体科学的发展中起到重要作用，其地位不可小视。半导体材料在功能材料、材料科学、电子信息等学科或专业中发挥着不可替代的作用。

在与半导体学科相关专业的教学中，设置“半导体材料”课程，掌握半导体材料的知识是十分必要的。目前，关于半导体材料或器件等方面的教材或参考书较多，有的比较陈旧，不含现代科技关于半导体材料新成果的内容。即使含有新成果的图书，也都只侧重半导体性质或性能的某一方面、制备或测试、某一种或一类半导体材料，内容都比较单一或太专一。而从半导体材料的发展史、半导体材料的物理基础、半导体材料的制备、性能测试以及设计，再到半导体材料的应用等方面，由理论到应用，由浅入深、系统全面介绍半导体材料的图书不多，而适用于不同专业和层次的读者，且内容全面而系统的“半导体材料”方面的教材非常少，所以编写一本系统全面的“半导体材料”教材很有必要。

本教材将“固体物理”“材料科学基础”中的“晶体学”和半导体或微电子专业“半导体物理”“半导体材料特性测试与分析”以及“磁性半导体材料”“光伏半导体材料”“半导体材料的研究成果”等内容进行优化整合。首先，在选材方面既注意到广度也考虑了深度，既包含经典内容也介绍最新的成果，做到深入浅出，重构了适用面宽又能体现功能材料专业所需要的“半导体材料”知识体系，突显半导体在磁性、光催化以及太阳能电池等方向的应用。其次，围绕着第一代到第四代半导体材料，从理论基础、制备、测试、设计及应用等方面进行系统全面的介绍。本教材在概述半导体材料的基础上，首先将半导体材料共性的基本理论总结归纳，形成第1章内容——半导体材料物理基础，然后在半导体材料基础理论的指导下进一步介绍半导体材料的制备理论基础和方法、基本性能、半导体材料性能测试、半导体材料设计，最后介绍半导

体材料的应用。各章内容联系紧密，理论联系实际，层次分明，系统性强。

本教材由贺格平、魏剑、金丹共同完成。其中贺格平编写第1章绪论、第2章半导体材料的物理基础与效应、第4章半导体材料的制备和第7章半导体材料的应用；魏剑编写第3章半导体材料的分类与性质和第6章半导体材料的设计；金丹编写第5章半导体材料的检测与测试。全书由贺格平负责统稿。

作者希望本教材的出版能成为功能材料、材料科学与工程、电子信息、微电子等专业的大学生的良师益友，满足他们对半导体知识的基本需求，同时也希望对从事半导体工作的科研人员和相关专业研究生有所裨益。

作者衷心感谢书中所列参考文献的作者，同时向为本书编写提供帮助和协助插图的李雪婷、张梦杰等同学表示感谢。

由于编者水平有限，书中不妥之处在所难免，希望读者批评指正。

编 者

2018年7月15日

目 录

1 绪论	1
1.1 半导体材料的特征	1
1.1.1 半导体材料的定义	1
1.1.2 半导体材料的基本特性	2
1.2 半导体材料发展简史	2
1.3 半导体材料的分类	4
1.4 半导体中的杂质和缺陷	5
1.4.1 杂质	5
1.4.2 缺陷	6
1.4.3 半导体缺陷工程	6
1.5 半导体材料的性能检测	6
1.6 半导体材料的发展趋势	8
1.6.1 半导体材料的发展趋势	8
1.6.2 半导体材料性能检测技术趋势	9
1.7 半导体材料研究的新进展	10
1.7.1 几种主要半导体材料的发展现状与趋势	10
1.7.2 太阳能电池材料	15
1.7.3 中国半导体材料业的状况分析	17
1.8 半导体材料展望	19
2 半导体材料的物理基础与效应	20
2.1 半导体中的晶体结构	20
2.2 载流子和能带	22
2.2.1 载流子	22
2.2.2 能带结构	23
2.2.3 电子和空穴	26
2.3 杂质和缺陷能级	27
2.3.1 杂质半导体	27
2.3.2 杂质能级	28
2.3.3 深能级	29
2.3.4 缺陷能级	30
2.4 热平衡下的载流子	30

2.4.1 载流子的状态密度和统计分布	31
2.4.2 本征半导体的载流子浓度	34
2.4.3 杂质半导体的载流子浓度和补偿	35
2.5 非平衡少数载流子	36
2.5.1 非平衡载流子的产生、复合和寿命	37
2.5.2 非平衡载流子的扩散	38
2.5.3 非平衡载流子在电场下的漂移和扩散	40
2.6 pn 结	41
2.6.1 pn 结的制备	42
2.6.2 pn 结的能带结构	44
2.6.3 pn 结的电流电压特性	45
2.7 金属-半导体接触和 MIS 结构	47
2.7.1 金属-半导体接触	47
2.7.2 欧姆接触	49
2.7.3 MIS 结构	49
2.8 太阳能光电转换原理——光生伏特效应	50
2.8.1 半导体材料的光吸收	50
2.8.2 光生伏特	51
2.9 半导体材料光学效应	53
2.9.1 半导体的光学效应基础	53
2.9.2 半导体的光电导效应和光致发光	61
2.9.3 pn 结的光伏效应	70
2.10 半导体热电效应	72
2.10.1 塞贝克效应	72
2.10.2 珀耳帖效应	76
2.10.3 汤姆逊效应	77
2.10.4 塞贝克系数、珀耳帖系数和汤姆逊系数间的关系	78
2.11 半导体材料磁学效应	80
2.11.1 霍尔效应	80
2.11.2 磁阻与压阻效应	84
3 半导体材料的分类与性质	91
3.1 第一~第四代半导体材料	91
3.1.1 第一代半导体材料	91
3.1.2 第二代半导体材料	97
3.1.3 第三代半导体材料	113
3.1.4 第四代半导体材料	120
3.2 半导体功能材料	129
3.2.1 稀磁半导体	129

3.2.2	半导体敏感材料	132
3.2.3	半导体热电材料	143
3.2.4	半导体陶瓷材料及其特点	147
3.2.5	半导体光电子材料	150
4	半导体材料的制备	160
4.1	体单晶生长	160
4.1.1	熔体生长基本原理	160
4.1.2	直拉法	161
4.1.3	改进直拉生长技术	163
4.1.4	悬浮区熔技术	166
4.1.5	垂直梯度凝固和垂直布里奇曼技术	167
4.1.6	水平布里奇曼技术	168
4.1.7	化合物半导体单晶熔体生长技术的比较	168
4.1.8	气相输运生长技术	169
4.2	外延生长	169
4.2.1	LPE 技术	169
4.2.2	VPE 技术	170
4.2.3	MBE 技术	172
4.2.4	化学束外延技术	174
4.2.5	其他外延技术	174
4.3	非晶半导体薄膜制备	175
4.3.1	制备方法概述	175
4.3.2	非晶硅薄膜制备	175
4.3.3	非晶硅晶化制备多晶硅薄膜	179
4.4	带硅材料制备技术	182
4.5	片状晶生长	184
4.5.1	D-Web 技术	184
4.5.2	SR 技术	184
4.5.3	EFG 技术	185
5	半导体材料检测与测试	186
5.1	半导体材料检测	186
5.2	半导体材料测试	189
5.2.1	电导率测试	189
5.2.2	扩展电阻法	194
5.2.3	少数载流子寿命测试的基本原理和技术	197
5.2.4	少数载流子扩散长度测试	205
5.2.5	霍尔效应测试	207

5.2.6 紫外-可见光分光光度测试原理	209
5.2.7 I - V 和 C - V 测试	210
6 半导体材料设计	225
6.1 材料设计概念	225
6.1.1 材料设计的含义	225
6.1.2 材料设计的范围和层次	225
6.1.3 现代材料设计的几个环节	226
6.1.4 材料设计的发展趋势及反思	227
6.2 材料设计的途径	228
6.2.1 材料知识库和数据库技术	228
6.2.2 材料设计专家系统	228
6.2.3 材料设计中的计算机模型	229
7 半导体材料的应用	230
7.1 半导体材料的磁学应用	230
7.2 半导体材料的光催化应用	232
7.3 半导体材料在太阳能电池上的应用	235
7.3.1 太阳能电池发展历程	236
7.3.2 太阳电池材料作为清洁能源材料的重要性	237
7.3.3 太阳电池材料	238
7.3.4 发展趋势和展望	241
7.4 半导体材料在传感器上的应用	241
7.4.1 氧化硅宽禁带氧化物半导体	241
7.4.2 GaN 宽禁带半导体材料应用	243
7.4.3 SiC 第三代半导体材料应用	245
参考文献	246

1.1 半导体材料的特征

1.1.1 半导体材料的定义

目前对半导体材料的定义还是定性的,即导电性能介于金属和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:贝格尔把半导体材料的电阻率范围定在 $10^{-5} \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$;林英兰、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;而师昌绪主编的《材料大辞典》中定义半导体材料的电阻率范围是 $10^{-3} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。对绝大多数半导体材料,电阻率在这些范围之内。考虑到常用的半导体单晶材料 GaAs 的电阻率可达 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$,有的甚至更低。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征与电阻率范围结合起来定义半导体材料可能更严密、准确一些。

As、Sb、Bi 等少量固体材料,其电阻率比一般金属高 $10^2 \sim 10^3$ 倍,却不具备本征半导体材料的电学性质,但因具有对光、热辐射的高敏感性等性质中的某些基本特征,而将它们称为半金属。金属的电阻率随温度下降而下降,到达某一临界温度时,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。绝缘体具有热增强的电导率所需的温度越高,绝缘体的绝缘性能越好。理想的绝缘材料是在其熔点以下的任何温度,只要外加电压小于其击穿电压,就没有电流通过的材料。因此,所有固体材料按其在常温下的导电能力可分为金属、半金属、半导体、绝缘体四类。其实,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具有正电阻温度系数的金属类似,在低于 1K 温度下,有些半导体材料(如 GeTe、SnTe、SrTiO₃)等可成为超导体。纯净半导体材料在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。

半导体材料的特性参数:半导体材料有一些固有的特性,称为半导体材料的特性参数。这些特性参数不仅能反映半导体材料与其他非半导体材料之间的差别,更重要的是能反映各种半导体材料之间甚至同一种半导体材料在不同情况下在特性上量的差别。常用的半导体材料的特性参数有:禁带宽度、电阻率、载流子迁移率、非平衡载流子寿命、位错密度。禁带宽度由半导体的电子态、原子组态决定,反映组成这种材料的原子中价电子从束缚状态激发到自由状态所需的能量。电阻率、载流子迁移率反映材料的导电能力。非平衡载流子寿命反映半导体材料在光或电场等外界作用下内部载流子由非平衡状态向平衡状

态过渡的弛豫特性。位错是晶体中最常见的一类晶体缺陷，位错密度可用来衡量半导体单晶材料晶格的完整程度。非晶态半导体没有反映晶格完整性的特性参数。

1.1.2 半导体材料的基本特性

(1) 较完整、纯净的半导体材料电阻率随温度上升而呈指数下降（电导率呈指数上升）。这是英国科学家巴拉迪发现的半导体材料的第一个特性。半导体材料纯度较高时，其电导率的温度系数为正值；而金属导体则相反，其电导率的温度系数为负值。光照、掺入某些杂质等外界刺激很容易改变半导体材料的电阻率。在杂质半导体中，其电阻率主要取决于杂质浓度。同一种半导体材料，因其掺入杂质质量不同，可使其电导率在几个到十几个数量级的范围内变化，也可因光照或射线辐照显著改变其电导率；而金属的导电性受杂质的影响很小，一般只在百分之几十的范围内变化，不受光照的影响。半导体材料中有可参与导电的电子和空穴两种载流子，半导体有三种导电类型：以电子为主要载流子的 n 型导电；以空穴为多数载流子的 p 型导电；数量相等的电子和空穴都参与导电的本征导电。同一种半导体材料，既可形成以电子为主的导电，也可形成以空穴为主的导电。在金属中是仅靠电子导电，而在电解质中，则靠正离子和负离子同时导电。(2) 半导体材料的第二个特性是由法国科学家贝克莱尔发现的，他发现电解质和半导体接触后形成的结会在施加光照条件下产生一个电压，这是后来人们熟知的光生伏特效应的前身，即半导体材料的第二个特性。(3) 半导体材料的第三个特性是由德国科学家布劳恩发现的，他发现一些硫化物的电导和所加电场的方向有着紧密的联系，也就是说某些硫化物的导电是有方向性的，如果在两端同时施加正向的电压，就能够互相导通，如果极性倒置就不能互相导通，这也就是我们现在知道的整流效应，也是半导体材料的第三个特性。(4) 半导体材料的第四个特性是由英国的史密斯提出的，硒晶体材料在光照环境下电导会增加，这被称作光电导效应，也是半导体材料早期被发现的第四个特性。

1.2 半导体材料发展简史

首先发现半导体性质的是巴拉第。1833 年，巴拉第发现：当具有负电阻温度系数的 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 加热时，它的电阻率急剧下降，这和金属的性质完全相反；而且他还预言会有更多的物质具有这种性质。史密斯于 1873 年发现硒光电导现象，1874 年布朗发现了硫化铅与硫化铁具有整流现象。后来发现金属的硫化物、氧化物以及金属硅等一些材料也有这种性质。随后人们开始了光电导器件的制备与应用。1906 年邓伍迪发明了碳化硅检波器，从而开始了半导体在无线电方面的应用。接着发现硅、方铅矿、黄铜矿、锑铅矿等都可作检波器。但这些材料在检波方面的应用很快被电子管取代了，因为电子管既可作成二极管用于检波，也可作成三极管用于放大与振荡。

硒整流器和氧化亚铜整流器先后于 19 世纪 20 年代开始用于生产，部分地取代了水银整流器或电动机-发电机整流器，从此半导体材料在工业上得到初步应用。不论是作光导二极管、检波器，还是作整流器，在这个阶段，所用的半导体材料都是从自然界直接采集的，或者取自工业上的通用产品，均未经专门的提纯与晶体制备过程。受到 20 世纪 20~30 年代期间材料制备、提纯技术的限制，对包括 Ag_2S 在内的一些材料的研究结果的一致

性、重复性较差，引起了物理学家对半导体的怀疑与偏见，其中包括伟大的量子物理学家泡利。1931年他给他的学生写信说：“不要从事半导体研究，那简直是一团糟。”物理学家古登1930年提出，只有不纯的材料才是半导体，否认存在本征半导体的可能性。布施在研究SiC半导体性质时，他的朋友与同事劝告说：“从事半导体研究意味着科学自杀”，“半导体没有任何用处，它们是反复无常的”。然而，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，并指出存在施主和受主。威尔逊的论文开创了半导体理论研究的先河。

第二次世界大战期间，英美曾联合研制雷达以抵御德国的空袭。由于雷达朝高频率方向发展，其检波方面的要求已超出当时电子管的极限，暴露出以电子管为基础的电子设备的一系列诸如其重量大、耗电高、启动慢、怕震动等缺点，于是研究者想到了原来在无线电中所使用的晶体检波器。开始他们用工业硅作出的检波器可以在雷达的频率下正常工作，但是研究结果一致性与可靠性不满足要求。改进的第一步是用提纯过的硅粉经熔化掺杂后铸锭，用它作出的检波器性能得到了改善，从而激励了研究提纯硅技术的积极性，其中杜邦公司的四氯化硅锌还原法得到了发展。为了研制半导体晶体管这种器件，开始用氧化亚铜作半导体材料制作整流器，没有获得成功，后来改用锗的多晶锭，主要是用锗烷热分解法或用偏析法进行提纯，它的纯度约为99.9999%。研究者于1947年制出了第一个晶体管，揭开了电子学的新篇章。随着锗检波器的发展，研究者又制得了具有耐高压的晶体二极管。正是由于上述的雷达发展所引起的半导体材料的进步，给晶体管发明提供了前提条件。为了提高晶体的性能及改善其生产的稳定性，在半导体材料的制备方面实现了两个突破：1950年蒂尔等用乔赫拉斯基法（直拉法）首先拉制出锗单晶；1952年由蒲凡发明了区熔提纯法，使锗能提纯到本征纯度。这两项成果的应用满足了晶体管工业化生产的要求，也使半导体锗材料的制造能够实现产业化。同时，这两项突破构成了半导体材料制备工艺的基础，即超提纯与晶体制备。

半导体材料单晶生长。在研究硅、锗材料的同时，人们还努力寻找别的半导体材料。1952年，德国人威克尔就系统研究了Ⅲ-V族化合物半导体的性质。在50年代后期加强了对砷化镓等材料的研究。这时用于合成化合物的组成元素都已能提纯到很高的纯度。但是，针对大多数化合物半导体在其熔点下都有一定的分解压这一特点，多使用水平布里奇曼法生长单晶，后来又开发了几种改进的直拉法，如液封直拉法等。微波器件以及光电子器件等方面的发展进一步推动了化合物半导体晶体材料朝着高纯度、高完整性、大直径等方向发展，得到应用的化合物半导体的品种也随之增多。

薄膜在半导体材料中占有重要的地位。在熔体生长单晶法出现不久，就开始了气相生长薄膜的工作。但直到硅晶体管的平面工艺出现以后，才开始硅的外延生长，因为这种器件要求在有一定厚度的低电阻率硅片上生长一较高电阻率单晶薄层。外延技术给化合物半导体解决了一系列晶体制备的难题，包括提高纯度、降低缺陷、改善化学配比、制作固溶体或异质结等。化学气相外延法至今仍旧是生产硅外延片的主要方法。一些微波二极管、激光管、发光管、探测器等都是在外延片上做成的。除采用化学气相外延法外，1963年又成功开发了液相外延法，随后又出现了金属有机化学气相外延法等。1969年在美国工作的江崎玲于奈和朱肇祥首先提出了超晶格的概念，因为超晶格材料有原子级的精度，用

当时的晶体生长与外延技术是生长不出这种超晶格材料的。为此，人们研究出分子束外延法，并用此方法于 1972 年生长出超晶格材料，从此半导体的性能可在微观尺度上剪裁。

非晶及纳米晶半导体材料得到应用。1975 年英国人斯皮尔在硅烷气体中进行辉光放电，所得非晶硅薄膜可进行掺杂，现在这种方法已成为生产非晶硅薄膜的主要工艺。用上述辉光放电化学气相沉积法以及微波激励化学气相沉积、磁控溅射等方法，可获得纳米级的微晶半导体材料。这种非晶及纳米晶半导体材料已初步显示出它们的应用前景。

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得以发展，使半导体技术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。现已在工业上得到应用并能批量供应的半导体晶体材料有硅、锗、砷化镓、磷化镓、铋化铟、磷化铟、铋化镓、碲化镉等。批量供应的外延片除硅、砷化镓和磷化镓的同质外延片外，还有Ⅲ-V族和Ⅱ-VI族固溶体半导体材料。正在研发Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族的量子阱超晶格材料和难制备的金刚石、碳化硅、硒化锌等薄膜材料。非晶硅薄膜材料已大批量生产。目前产量最大的半导体硅材料，每年生产约 1 万吨多晶硅用它制成约 4000 余吨单晶硅，半导体锗材料在 100t 左右，化合物半导体材料为几十吨。半导体已应用到社会生活的各个方面，改变着人类生活的面貌，以半导体为基础的信息技术产业是世界上最庞大的产业之一。现在半导体已在世界文明三大支柱的信息、能源、材料领域发挥着重要作用。

1.3 半导体材料的分类

对半导体材料可从不同的角度进行分类。根据其性能可分为高温半导体、磁性半导体、热电半导体；根据其晶体结构可分为金刚石型、闪锌矿型、纤锌矿型、黄铜矿型半导体；根据其结晶程度可分为晶体半导体、非晶半导体、微晶半导体。但比较通用且覆盖面较全的则是按其化学组成分类，依此可分为：元素半导体、化合物半导体和固溶体半导体三大类。在化合物半导体中，有机化合物半导体虽然种类不少，但至今仍处于研究探索阶段。按照应用方式的不同，又分为薄膜材料和体材料。其中，体材料容易出现固熔体偏析等问题，而薄膜材料的纯度和晶体完整性较好，适用于三维电路的制造。目前，在一般相关文献中采用以化学组分分类为主、溶入其他分类法的混合分类法将半导体材料分为：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，稀磁半导体等（见表 1-1）。本书在叙述半导体材料类别时将其化学组成的分类与其发展过程的分类结合起来。

表 1-1 半导体材料分类

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
固溶体半导体	GaAlAs, GaInAs, HgCdTe, SiGe, GaAlInN, InGaAsP 等
非晶及微晶 (μc)	α-Si: H, α-GaAs, Ge-Te-Se
半导体	As ₂ Se ₃ -As ₂ Te ₃ , μc-Si: H, μc-Ge: H, μc-SiC 等

续表 1-1

类 别	主 要 材 料
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 , 萘, 蒽, 聚苯硫醚, 聚乙炔等
稀磁半导体	Cd _{1-x} Mn _x Te, Ga _{1-x} Mn _x As, MnAs/NiAs/GaAs 等
半导体陶瓷	BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , TiO ₂ -MgCr ₂ O ₄ 等

新型半导体材料的研究和突破，常常导致新的技术革命和新兴产业的发展。以氮化镓为代表的第三代半导体材料，是继以硅基半导体为代表的第一代半导体材料和以砷化镓、磷化铟为代表的第二代半导体材料之后，在近 10 年来发展起来的新型宽带半导体材料。作为第一代半导体材料，硅基半导体材料及其集成电路的发展导致了微型计算机的出现和整个计算机产业的飞跃，并广泛应用于信息处理、自动控制等领域，对人类社会的发展起了极大的促进作用。尽管硅基半导体材料在微电子领域得到广泛应用，可是硅材料间接能带结构的特点限制了其在光电子领域的应用。随着以光通信为基础的信息高速公路的崛起和社会信息化的发展，第二代半导体材料崭露头角，砷化镓和磷化铟半导体激光器成为光通信系统中的关键元器件。同时砷化镓高速器件也开拓了移动通信的新产业。第三代半导体材料的兴起，是以氮化镓 p 型掺杂突破为起点，以高效率蓝绿光发光二极管和蓝光半导体激光器的研制成功为标志的。第三代半导体材料将在光显示、光存储、光照明等领域有广阔的应用前景。继经典半导体的同质结、异质结之后，基于量子阱、量子线、量子点的信息材料将在元器件中占据主导地位。超晶格、量子 (阱、点、线) 微结构的第四代半导体材料就应运而生。

1.4 半导体中的杂质和缺陷

1.4.1 杂质

绝大多数实用的半导体材料都是在背景纯度很高（也就是要求材料中非故意掺入的杂质或剩余杂质含量尽可能低）的材料中掺入适当杂质形成 n 型或 p 型杂质半导体材料。影响半导体材料性质的杂质种类很多，按杂质在禁带中所形成能级的位置（即杂质电离能的大小），可分为浅能级杂质和深能级杂质。前者的能级一般位于导带底附近（浅施主杂质）或价带顶附近（浅受主杂质），后者的能级则往往在禁带中部附近。按杂质对半导体导电性能的影响，可分为电活性（施主和受主）杂质和电中性杂质（既非受主亦非施主）；按杂质原子在半导体晶格中所处位置又可有替位式杂质（在格点上）和间隙原子（位于格点间隙）杂质。在电活性杂质中还有一类既可起施主作用又可成为受主的两性杂质。如 GaAs 中掺入 Si，在一定条件下，Si 在 GaAs 晶格中占 Ga 位成为施主，有时 Si 可能占 As 位成为受主。向熔体 GaAs 掺入 Si 生长 GaAs 单晶时 Si 一般是施主杂质。作为器件应用的半导体材料，一般用浅能级杂质来控制所要求的载流子浓度和电阻率。有时为了得到高电阻率甚至半绝缘电阻率材料，则需要掺入某种深能级杂质以补偿某种在生长单晶时难以避免的杂质。如用石英坩埚从熔体中生长 GaAs 单晶时，Si 的沾污很难避免，就可掺

入适量的深受主 Cr 以补偿 Si 的电活性而制备半绝缘 GaAs 单晶。

1.4.2 缺陷

半导体材料中缺陷种类多,行为也相当复杂。一般来讲半导体中的缺陷是指结构缺陷或物理缺陷。从空间尺度上划分,缺陷一般可分为四类:(1)点缺陷,如空位、自间隙原子、反位原子(如 GaAs 中 As 占 Ga 格点或反之)等;(2)线缺陷,如位错;(3)面缺陷,如晶界、堆垛层错等;(4)体缺陷,如孔洞、杂质、沉淀等。除此以外,还有一类微缺陷,是指以择优化学腐蚀后表现出来以高密度浅坑、小坑或小丘腐蚀特征的缺陷。微缺陷有生长微缺陷、热诱生微缺陷、雾缺陷等。在工程上缺陷又分为原生缺陷和二次缺陷。原生缺陷是指晶体生长过程中所形成的缺陷,如硅单晶中的生长微缺陷(漩涡缺陷)、GaAs 单晶中的位错和微缺陷等。二次缺陷,是指在器件加工过程中形成的如诱生位错、氧化感生层错等缺陷。杂质也是一种缺陷,称为化学缺陷。

1.4.3 半导体缺陷工程

自半导体技术诞生起就伴随着晶格缺陷的研究。缺陷的控制与利用研究导致一个新型材料工程即缺陷工程。缺陷工程的基本思想是:在深入理解缺陷的基础上,既要努力减少缺陷,也可利用某些缺陷去控制或抵消另外一些由缺陷引起的难以消除的有害影响,以提高器件的成品率和可靠性。这方面至少有三个成功的实例:硅片中利用氧沉淀作为吸杂中心以耗尽源区内的有害金属杂质,GaAs 单晶中通过深能级 EL_2 补偿浅受主碳而得到(准)非掺杂半绝缘单晶材料以及 GaP 发光二极管中等电子陷阱的利用。有的学者提出把“缺陷”这个词改为“结晶态变体”可能更恰当些,因为有缺陷的材料并非一定导致有缺陷的器件。化学和结构都绝对完整的半导体材料只在学术理论上有意义。控制、减少甚至消除缺陷,弄清缺陷形成机理、缺陷与缺陷之间及缺陷与杂质之间的相互作用,有效利用某些缺陷都不失为提高材料的可利用性,提高其所制器件的性能和成品率的有效途径。

1.5 半导体材料的性能检测

半导体材料的研究、开发和生产的发展与对其各项性能的检测紧密相关。20 世纪 50 年代前后,主要是利用传统的电学(如霍尔测量),光学(如光电导、光吸收),金相(化学腐蚀)及 X 射线等方法检测半导体材料的一些基本性能参数。20 世纪 70 年代以来,先后利用各种先进的外延技术,如金属有机化合物化学气相沉积 MOCVD,金属有机化合物气相外延 MOVPE,分子束外延 MBE 等不断研制出各种新型结构薄层、多层(异质结)材料及超晶格 SL、量子阱 QW 等微结构材料,从而发展了多种有关异质结界面/表面各项性质的检测分析技术,促进了人工裁剪半导体材料的光学、电学性质的能带工程,在研制高性能半导体器件中发挥了重要作用。

影响半导体材料性能的因素很多,相应的检测方法也多种多样。表 1-2 按检测类型列出了一些主要的物理检测方法及其应用。还有多种化学分析方法(中子活化分析、质子活化分析, α 粒子活化分析、火花源质谱分析,挥发-原子发射光谱、原子吸收光谱、气相色谱、极谱、化学光谱、化学腐蚀法等)用来检测半导体材料中的痕量杂质或缺陷。

表 1-2 半导体材料性能检测方法

检测类型	检 测 方 法	主要应用（检测对象）
电学测量	霍尔测量	载流子浓度，霍尔迁移率，带隙，补偿度，杂质电离能等
	光电导衰减、表面光压法	少子寿命
	电容电压法	载流子浓度及其分布
	深能级瞬态谱	深中心浓度，俘获截面，能级位置，微结构材料结晶质量
	光电容技术	能带结构、深能级缺陷位置、类型及其浓度等
光学测量	光致发光（PL）	固溶体组分，杂质，缺陷，补偿度；均匀性，少子寿命，界面质量评估，异质结能带偏移，微结构中的电子态等
	红外吸收（傅里叶变换光谱）	杂质和缺陷
	光热电离谱	浅能级杂质浓度、种类及其能级等
	光电导	带隙、响应波长等
	椭圆光谱	基本光学性能，如折射率、吸收系数、消光系数；薄层厚度、损伤层、表面吸附，表面和界面分析
	调制光谱	能带结构等
	拉曼光谱	组分、晶体结构等
微区检测	电子探针显微分析	微区组分定量分析
	离子探针质谱分析	痕量杂质，表面组分及其分布，纵剖面组分（杂质浓度分布），立体逐层逐点分析
	激光探针	微区成分，光谱测量
	电子束诱导电流	pn 结性质，缺陷观察，微区特性参数（扩散长度、少子寿命、深能级）等
结构检测	X 射线双晶衍射	体材料及外延材料结晶质量，晶格常数、表面加工损伤，异质结晶格失配应变，SL 和 QW 的微结构（晶格周期，阱宽、组分、应变等），缺陷观察
	黄散射	晶体微结构、缺陷等
	电子回旋共振	能带结构，有效质量
	电子衍射	物性分析、晶体结构，非晶薄膜中的无序结构
	中子衍射	结构分析
	正电子湮没谱	缺陷（位错、空位团等），相变、电子结构
表面和界面检测	俄歇电子能谱	组分，化学态
	扫描俄歇探针	组分，表面形貌
	电离损失谱	组分
	X 射线光电子谱	组分，化学态
	二次电子质谱	组分
	卢瑟福背散射	组分，结构
	离子散射谱	组分，结构
	电子能量损失谱	原子及电子态
	角分辨光电子谱	原子及电子态
	紫外光电子谱	分子及电子态
	红外吸收谱	原子态
	拉曼散射谱	原子态

续表 1-2

检测类型	检 测 方 法	主要应用 (检测对象)
表面和 界面检测	扫描电子显微镜	表面形貌
	透射电子显微镜	表面形貌
	扫描隧道电子显微镜	表面形貌
	原子力显微镜	表面形貌
	低能电子衍射	结构
	反射高能电子衍射	结构
	场电子显微镜	结构
	场离子显微镜	结构
	表面灵敏扩展 X 射线吸收精细结构	结构

1.6 半导体材料的发展趋势

1.6.1 半导体材料的发展趋势

20 世纪中叶以来,晶体管和集成电路的发明诞生了以半导体 Si 单晶材料为基础的半导体工业。半导体工业的快速发展促进了世界电子工业的快速发展。Si 仍是目前半导体工业中的主导材料。以 GaAs 为代表的化合物半导体材料以及它们所形成的各种固体、异质结材料等由于其性能的多样性,在光电应用、超高速器件和电路方面,弥补了 Si 器件的不足,也得到了快速的发展。微电子技术发展的主要途径是通过不断缩小器件的特征尺寸,增加芯片面积以提高集成度和信息处理速度,由单片集成向系统集成发展随着电子学向光电子学、光子学迈进,半导体微电子材料在未来 5~10 年仍是最基本的信息材料。电子、光电子功能单晶将向着大尺寸、高均匀性、晶格高完整性以及元器件向薄膜化、多功能化、片式化、超高集成度和低能耗方向发展。半导体微电子材料由单片集成向系统集成发展。半导体材料的总体发展趋势是向着大尺寸、高均匀性、高完整性、以及薄膜化、多功能化和集成化方向发展。当前的研究热点和技术前沿包括柔性晶体管、光子晶体、第三代半导体材料 SiC、GaN、ZnSe 等宽禁带半导体材料、有机显示材料以及各种纳米电子材料等。半导体材料的发展趋势如下:

(1) Si、GaAs、InP 等半导体单晶材料向着大尺寸、高均质、晶格高完整性方向发展。8 英寸 (200mm) 硅芯片是目前国际的主流产品,12 英寸 (300mm) 芯片已上市。4 英寸 (100mm) GaAs 芯片已进入大批量生产阶段,并且正在向 6 英寸 (150mm) 生产线过渡;对单晶电阻率的均匀性、杂质含量、微缺陷、位错密度、芯片平整度、表面洁净度等都提出了更加苛刻的要求。对大尺寸晶片的几何尺寸精度和晶片表面质量要求越来越高,从而促进超精细晶片加工技术的发展。

(2) 在以 Si、GaAs 为代表的第一代、第二代半导体材料继续发展的同时,加速发展第三代半导体材料——宽禁带半导体材料 SiC、GaN、ZnSe、金刚石材料和用 SiGe/Si、绝缘体上的硅 SOI 等新型硅基材料大幅度提高原有硅集成电路的性能是未来半导体材料的重