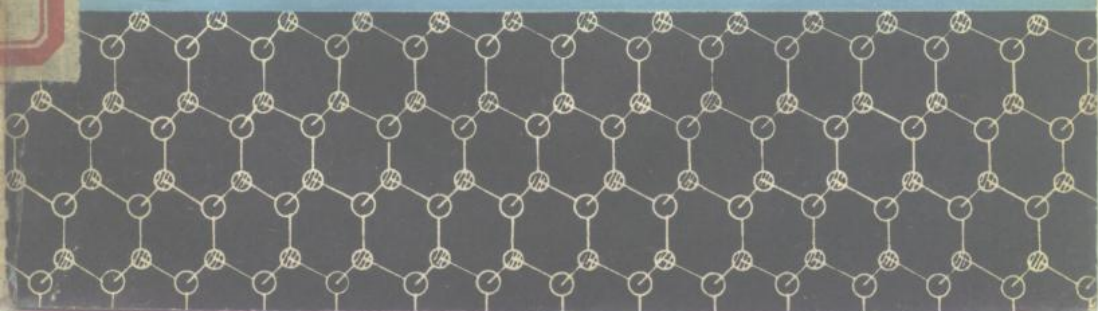


III-V族化合物半导体

C. 海尔孙 A. C. 罗斯-英纳斯著 許振嘉 庄蔚华译



53.632

422

2.6

C. 海尔孙 A. C. 罗斯-英纳斯 著

III-V 族化合物半导体

許振嘉 庄蔚华 譯

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书主要根据 1952 年至 1960 年間关于 III-V 族化合物半导体的資料,加以全面綜合而系統化。全书分章介紹晶格結構和鍵合、能帶結構、杂质和缺陷、制备、电学性质、光学性质和光电效应、应用等,可帮助全盘了解 III-V 族化合物半导体的基本情况。

本书供半导体領域有关的研究人員、工程技術人員和师生参考。

SEMICONDUCTING III-V COMPOUNDS

C. Hilsum, A. C. Rose-Innes

Pergamon Press, 1961 年第一版

III-V 族化合物半导体

許振嘉 庄蔚华 譯

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1168 1/32 印張 9 插頁 2 排版字数 215,000

1963 年 11 月第 1 版 1963 年 11 月第 1 次印刷 印数 1—3,100

統一書号 13119·540 定价(十二) 1.30 元

原 序

自从第一次发表 III-V 族化合物的半导体性质至今已经是十年了。在此期间，关于这方面的论文和研究简报共有数百篇之多，目前已经达到了有可能广泛地研究这些材料的阶段。我们尝试写这样的一个专题时心里确定了两个目标：第一，把 III-V 族化合物作为一个单独的半导体晶体族去描述其性质；第二，把这些化合物同较熟悉和了解较好的单质半导体，如硅、锗联系起来。半导体物理学和器件所取得的迅速进展是一个纯研究与工艺学如何相互推动的出色例子。正因为这一理由，所以我们认为在本书中包含 III-V 族化合物半导体的应用这一章是重要的。

在这本书中，我们假定读者对半导体的基本概念是熟悉的，因此无需对诸如“ k 空间”、“空穴”或“施主杂质”等一些基本概念进行解释。我们同时还假定读者具有一些锗和硅的知识，因而我们常常把 III-V 族化合物的性质同这些“原型”共价半导体的性质进行比较。

即使象 III-V 族化合物这样专门的专著中，但仍然不可能将所有发表过的著作都引作参考文献，可是如果仅仅为了怕遗漏掉某些人而把所有的文献都包括进去，那是不适宜的。我们选用参考文献的目的，是为了说明书中所引用资料的来源；或为读者进一步阅读时所需的。因此，假如在这种选择中有任何不公正的地方，我们对此将表示歉意[†]。

C. Hilsum, A. C. Rose-Innes

[†] 译者注：为了提供较多的和较新的论文作为参考，特在本书末补入一些有关参考文献。

目 录

原 序

1. 緒 論	1
2. 晶体結構和鍵合	5
2.1 晶体結構	5
2.2 鍵合	13
参考文献	28
3. 能帶結構	30
3.1 引言: 能帶結構的重要性	30
3.2 理論上的能帶結構	31
3.3 回旋共振和逆磁朗道效应	37
3.4 銻化銦的能帶結構	40
3.5 砷化銦的能帶結構	52
3.6 磷化銦的能帶結構	54
3.7 銻化鎵的能帶結構	56
3.8 砷化鎵的能帶結構	59
3.9 磷化鎵的能帶結構	63
3.10 銻化鋁的能帶結構	64
3.11 氮化硼的能帶結構	65
3.12 III-V 族化合物的可能能帶結構的總結	65
参考文献	68
4. 杂质和缺陷	70
4.1 引言	70
4.2 施主和受主	71
4.3 銻化銦	75
4.4 砷化銦	78
4.5 磷化銦	79
4.6 銻化鎵	79

2.....

4.7 砷化鎵.....	79
4.8 磷化鎵.....	82
4.9 銻化鋁.....	82
4.10 混合晶体.....	83
4.11 扩散.....	84
4.12 位錯裂縫.....	88
参考文献.....	90
5. 制 备.....	93
5.1 化合物的形成.....	93
5.2 元素的純化.....	99
5.3 制备方法.....	100
5.4 設備.....	102
5.5 剩余杂质.....	109
5.6 浮区純化.....	112
参考文献.....	115
6. 电学性质.....	117
6.1 散射过程.....	117
6.2 載流子的輸运性质.....	123
6.3 电学性质和磁場的依賴关系.....	152
参考文献.....	166
7. 光学性质和光电效应.....	171
7.1 光学性质.....	171
7.2 光电效应.....	185
7.3 輻射发射.....	196
参考文献.....	197
8. 应 用.....	201
8.1 結的应用.....	202
8.2 电磁效应的应用.....	209
8.3 光学的应用.....	226
参考文献.....	232
譯后記.....	234
关于 III-V 族化合物半导体在 1952-1962 年間的补充参考文献.....	237
人名索引.....	273
索 引.....	277

周期表上的 IIIb 族原子同 Vb 族原子化合后生成晶态半导体化合物。我們称这些半导体为“III-V 族化合物”。这些化合物不是合金，而肯定是 III 族和 V 族原子間的原子比为 1:1 的化学化合物。这些 III 族和 V 族的原子是交迭地占据着晶体晶格上的格点。例如，我們若把銻和銾的混合物熔化在一起，就形成化合物 InSb，而且在凝固时，任一組元的余量都会作为第二个相而析出。

周期表中的 IV 族原子形成的半导体晶体有金剛石、鍺、硅和灰錫。III 族原子較 IV 族原子少一个价电子，V 族原子較之多一个价电子。所以，III-V 族化合物每个原子的平均电子数与 IV 族半导体的相同。已經发现，III-V 族化合物的晶体結構和电子性质在許多方面确实同 IV 族半导体所具有的相似。但是，III-V 族化合物仍具有一些同 IV 族半导体有所不同的独特性质。这些差异主要是由于 III-V 族化合物晶体較 IV 族晶体具有較低的对称性。此外，IV 族半导体是由共价鍵的中性原子所組成，但是 III-V 族化合物的格点則含有正的和負的离子。

最早报导的 III-V 族化合物是 InP，这是在五十年前由 Thiel 等制备的^[11]。Huggins 在 1926 年指出^[12]：由 IIIb 族和 Vb 族元素組成的二元化合物应当取 IV 族半导体的金剛石結構相似的結晶型式。Goldschmidt 在 1927 年研究 InSb, GaSb, GaAs, GaP, AlSb, AlAs, AlP 和 AlN 的晶体結構时，由实验証实了这一点^[13]。1950 年，Blum 等报导这些化合物中的 InSb 就是类似

鎔和灰錫的一種半導體^[B1, G2]。然而, Welker 似乎是第一人把 III-V 族化合物作為新的半導體族而注意到它的重要性^[W1], 他在 1952 年敘述了幾個這種化合物的半導體性質, 並且注意到這些化合物的某些特殊性質, 例如鎨化鎵的十分大的電子遷移率和狹的禁帶寬度等。

曾經用 IIIa 族稀土元素和 Vb 族元素製備二元的 IIIa-Vb 族化合物, 例如 CeAs, PrN^[11]。但是這些化合物具有氯化鈉的晶體結構, 似乎主要是離子晶體。在 IIIa 族和 Va 族元素間, 至今還沒有人報導過有任何化合物和合金, 可能它們是不存在的。鏷和銨無論在固態或液態中都是互不相溶的^[81], 而鏷和鉍在固態和液態中也似乎是互不相溶的。

雖然 III-V 族化合物具有類似於金剛石的結構, 但是在一元胞中有兩類原子, 因此它們較 IV 族半導體形成一個更普遍的系統。可能組合的數目是很多的, 同時這些化合物還具備一個寬廣的半導體性能的范围, 這些性能無論對於半導體性質的研究或器件製造都是有用的。雖然 III-V 族化合物在一元胞中具有兩類不同的原子, 但是它們有時卻顯示出較單質的 IV 族半導體更為簡單的行为。例如, 鎨化鎵和砷化鎵更近似地接近於一個最簡單模型的半導體, 即它的球形的導帶和球形的價帶二者都處在布里淵區的中心。另一方面, 製備純的 III-V 族化合物通常比製備純的 IV 族半導體更困難。對目前即使是最純的樣品, 但是測得的性質却仍是由雜質所控制, 而不是由純材料所控制。

在表 1.1 中, 我們列出了 III-V 族化合物的某些重要性質。鎨化鎵也許是研究得最透徹的一種化合物, 因為它具有狹的禁帶寬度和十分大的電子遷移率, 因而它具有十分突出的性質。此外, 這個材料也較容易生長出純的單晶體。III-V 族化合物中有幾種化合物的電子遷移率較空穴的遷移率大得多。由於這個原因,

在使用熟悉的半导体名詞“ n 型”和“ p 型”时就必須小心。例如銻化銦，即使其空穴濃度較电子濃度大一百倍，但是它仍然显示出

表 1.1 III-V 族化合物和 IV 族半导体的若干性质

	晶体結構	熔 点($^{\circ}\text{C}$)	室 温 的禁带 宽 (电子伏)	室温的霍耳迁移率† (厘米 ² /伏秒)		备 注
				电 子	空 穴	
BN	六角 也有閃鋅矿		~ 10.0			
AlN	纖維鋅矿	> 2400				
GaN	纖維鋅矿		3.3			
InN	纖維鋅矿					
BP	閃鋅矿	2000-3000	5.9		100	
AlP	閃鋅矿		3.0			空气中不稳定
GaP	閃鋅矿	1450-1500	2.25	110	75	
InP	閃鋅矿	1062	1.29	4600	150	
BAAs	閃鋅矿					
AlAs	閃鋅矿	> 1600	2.16			空气中不稳定
GaAs	閃鋅矿	1237	1.4	8500	420	
InAs	閃鋅矿	942	0.36	33000	460	
BSb	閃鋅矿?					
AlSb	閃鋅矿	1050	1.62	200	420	在潮湿空气中 不稳定
GaSb	閃鋅矿	712	0.67	4000	1400	
InSb	閃鋅矿	525	0.17	78000	750	
InBi	四角	103				金属性
TlBi	CsCl ₂	230				金属性
C	金剛石		~ 5.2			
Si	金剛石	1420	1.08	1450	500	
Ge	金剛石	958	0.66	4500	3500	
α -Sn	金剛石	(150)	0.08			

† 已发表的最佳实验数值。

載流子帶負電的性質，諸如負的霍耳系數。我們將用“*n*型”這個名詞代表具有導電電子較空穴多的材料，而“*p*型”這個名詞描述空穴較電子多的材料，而不計其測得的電學性質的符號。

許多決定 III-V 族化合物行為的重要物理過程，在單質半導體中，如鎘和硅是不重要的，或者根本不存在。在本書中，我們集中討論 III-V 族化合物的這些獨特過程，而對於一般半導體中所共同的物理過程則不作介紹。

參 考 文 獻

- [B1] Blum, A. N., Mokrovski, N. P. and Regel', A. R., 第七次全蘇半導體會議(基輔) (1950).
- [G1] Goldschmidt, V. M., *Trans. Faraday Soc.* **25**, 253 (1929).
- [G2] Goryunova, N. A. and Obukhov, A. P., 第七次全蘇半導體會議(基輔) (1950).
- [H1] Huggins, M. L., *Phys. Rev.* **27**, 286 (1926).
- [I1] Iandelli, A. and Botti, E., *Atti accad. nazl. Lincei* **25**, 129, 498, 638 (1937).
- [S1] Savitskii, E. M., Terekhova, V. F. and Burov, I. V., *Zhur. Neorg. Khim.* **4**, 1462 (1959).
- [T1] Thiel, A. and Koelsch, H., *Z. anorg. Chem.* **65-66**, 288 (1910).
- [W1] Welker, H., *Z. Naturforsch.* **11**, 744 (1952).

2

晶体结构和键合

2.1 晶体结构

几乎所有 III-V 族化合物, 结晶成的排列都是一个原子位在規則的四面体的中心, 而其四角则为另一类原子所占有. 这些四面体能够排列成两种型式的晶体结构, 即立方“閃鋅矿”结构和六角“纤维鋅矿”结构.

立方“閃鋅矿”结构, 除了由两类不同原子占据着晶格的交替位置外, 它的结构同金刚石是完全一样的 (见图 2.3(a)). 在閃鋅矿结构中, III 族和 V 族原子各自位于面心立方的子格上, 这两个子格彼此沿立方晶格体对角綫位移四分之一的长度[†].

纤维鋅矿结构除了迭变的 (111) 层圍繞 [111] 軸旋轉 180° 得到结构六角对称性以外, 它和閃鋅矿结构是一样的[†].

由硼、鋁、鎵、銦同磷、砷、銻所合成的十二种化合物都具有閃鋅矿结构. 鋁、鎵和銦的氮化物都具有纤维鋅矿结构. 氮化硼在正常的情况下是一个类似石墨的六角结构, 但也能制得閃鋅矿型的細小晶体 (“巴拉松”) (見 §5.3). 鉍的化合物不是四面体结构, 它似乎是金属性化合物. 晶体结构的型式和常数列在表 2.1 中.

我們可以对每一个 III 族和 V 族元素指定一个特征性半徑,

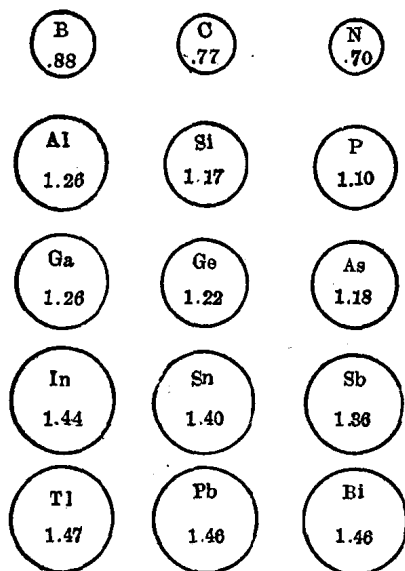
[†] 譯者注: 可參閱下列图样:

1. H. G. F. 温克勒: “晶体构造和晶体性质” 15 頁, 图 13, 科学出版社, 1960.
2. Handbuch der Physik, Band VII, Teil 1, 84-85 頁.

表 2.1 III-V 族化合物的晶体结构

III V	B	Al	Ga	In	Tl	
N	六角閃鋅矿 1.58	纖維鋅矿 1.96	纖維鋅矿 1.96	纖維鋅矿 2.14		金剛石 1.54
P	閃鋅矿 1.97	閃鋅矿 2.36	閃鋅矿 2.36	閃鋅矿 2.54		Si 2.34 Ge 2.44
As	閃鋅矿 2.06	閃鋅矿 2.43	閃鋅矿 2.44	閃鋅矿 2.62		α -Sn 2.80 Pb 立方紧密堆积
Sb	閃鋅矿? (2.24)	閃鋅矿 2.66	閃鋅矿 2.64	閃鋅矿 2.80	CsCl	
Bi				四角 金属性的	金属性的	

表中数自是 III-V 原子距离, 单位是埃 (对于閃鋅矿结构, 原胞的立方体边长 $= 2.31 \times \text{III-V 原子距离}$).

图 2.1 以埃为单位的四面体半径^[P1]

使四面体键合的化合物中，相邻原子的原子核间的距离就是两个原子半径的总和。这个“四面体半径”实质上与含有这个原子的化合物是无关的。在图 2.1 中列出了 III 族和 V 族原子的四面体半径的数值。例如，铟和锑的半径之和是 2.80 埃，这个数值便是这些原子在锑化铟中原子核的间距。

2.1.1 閃鋅矿结构的性质

正如上述，III-V 族化合物晶体常具有閃鋅矿结构，而许多同 IV 族半导体相对应的 III-V 族化合物的性质，则取决于閃鋅矿具有比金刚石低的对称性。特别是能带的形状（见第 3 章），它是高度依赖于晶格的对称性。

閃鋅矿结构的原胞含有两个原子，每类原子各有一个。但是，取一个含有八个原子的较大的立方体作为原胞去考虑，则常更为方便；在这立方体中，每类原子各有四个（图 2.2）。閃鋅矿结构的空間群是 $F43m$ （熊夫利符号 T_d^2 ），而点群则是 $43m(T_d)$ 。金刚石结构具有全立方点群 $m3m(O_h)$ 的较高对称性。对于閃鋅矿和

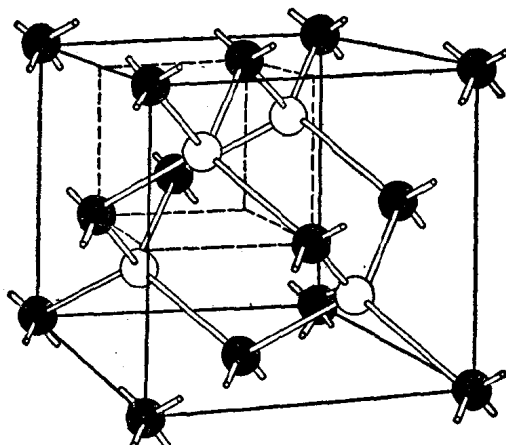


图 2.2 含有八个原子的閃鋅矿结构的立方原胞（注：这不是最小的原胞，最小的原胞只有两个原子。）

金剛石晶体，任一格点的晶格都有四面体点群 T_d 的 24 重对称操作，但是金剛石晶格在两个相邻原子間的中心还額外有一个反对称。由于 III-V 族化合物没有一个对称中心，所以产生了它們的許多特殊性质。

2.1.2 缺少反对称性的后果：(111) 和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面

由于缺少一个对称中心，所以在 [111] 方向形成一个极性軸，而 [111] 方向和 [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] 方向是有区别的。一个晶体的 (111) 面和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面也不同。我們把一个 III 族原子至一个相邻的 V 族原子的方向規定为 [111] 方向，而一个 V 族原子至一个 III 族原子的方向規定为 [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] 方向 (图 2.3(b))。現在考虑一个由 {111} 面所包围着的晶体。对于 (111) 和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面是这样規定的：一个 (111) 面是从晶体内部至外部，沿着 [111] 方向移动而正交于 [111] 方向的面。反之，一个 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面則是沿着 [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] 方向移动而正交于 [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] 方向上的面[†]。图 2.3(a) 和 (b) 示出一个垂直于 [111] 方向看的 III-V 族化合物晶体的閃鋅矿結構。在这結構中，显现出一系列的 III 族和 V 族原子的双层。我們看見：(111) 面不是含有由三个鍵固定在晶体上的 III 族原子，就是含有只由一个鍵固定在晶体上的 V 族原子。在一个 (111) 面上，两类原子的鍵合情况是相反的。大概是因为 {111} 晶体面是由三个鍵固定在晶体上的原子所組成，所以 (111) 面是由 III 族原子所組成，而 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面則是由 V 族原子所組成。

原則上是可以利用 X 射綫測量来区别 (111) 面和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面。X 射綫在一个完整晶体上衍射后的强度正比于結構因子 F 的模数。对于一个沒有对称中心的晶体， $F(hkl)$ 和 $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ 的模数并不相等，因此从閃鋅矿結構晶体的 (111) 面和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面所反射的 X 射綫

[†] 譯者注：可参閱：J. W. Faust, Jr. and A. Sagar, *J. Appl. Phys.* **31**, 331, 图 1 (1960)。

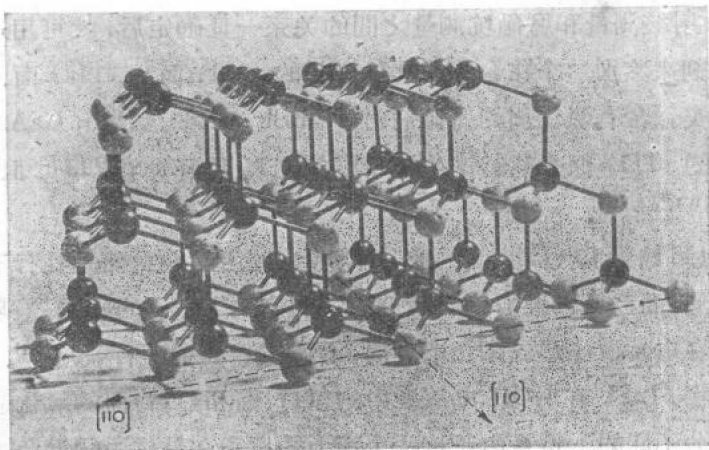


图 2.3(a) 閃鋅矿結構。联结相邻的不同原子的鍵沿着 $[111]$ 方向，联结最相近的相同原子的綫沿着 $[110]$ 方向

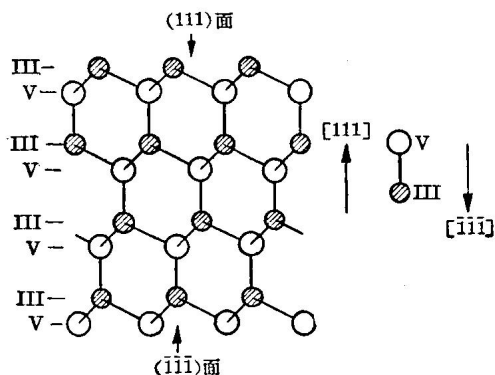


图 2.3(b) 閃鋅矿結構在 (110) 面上的投影，显示 $[111]$ 方向和 $[111]$ 方向的差别

的积分强度是互不相同的。一般說，这个效应不大，但是可以适当选择 X 射綫的波长而使它变大。Warekoi 等从銻化錒单晶的相反两面所反射出来的 X 射綫强度加以比較后，能够断定哪一面是 (111) 面和哪一面是 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面^[W1]。然后，他們証明某一种腐蝕剂 (75 毫升 HNO_3 , 15 毫升 HF , 15 毫升 CH_3COOH , 0.6 毫升 Br) 能够在 (111) 面上产生位錯腐蝕坑，而非 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面。对某一化合物

的 X 射綫測量和腐蝕坑測量之間的关系一旦确定后,就可用这种腐蝕剂来鉴别这个化合物的其他样品的 (111) 面和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面. 已經証实, 含有氧化剂的腐蝕剂对于 InSb, GaSb, AlSb, GaAs 和 InP 的 (111) 面是能够产生位錯腐蝕坑的, 但却非其 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面(图 2.4)^[W1, W2, G1].

(111) 面和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的成分不同, 意味着这两种面是具有不同的性质, 而我們已經看到腐蝕剂对它們产生了不同的影响. 当晶体表面在电解液中形成阳极薄膜时, 曾經观察到另一种效应^[D1]. 在低电場, InSb 在 KOH 电解液中的 (111) 面和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的氧化速率是十分不同的. 这是由于这两个面上的原子在晶体中的鍵合情况不同所引起的.

(111) 面和 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面之間的不同, 对于单晶的生长也有重要影响. Gatos 等曾經发现: InSb 晶体沿 [$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] 方向較沿 [111] 方向生长更容易一些^[C2]. 他們认为: 晶体的这种擇优生长和只在 (111) 面上形成腐蝕坑等現象, 是由于組成 (111) 面的原子和組成 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面的原子的反应性不同所产生的. 假如 ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 面是由三个鍵固定在晶体的 V 族元素所組成, 那末五个价电子中的三个便被包含在这些鍵之中, 而其余的两个电子則形成一个未配合的电子偶. 这些未配合的电子偶促使表面具有高的反应性. 然而在 (111) 面, III 族原子的所有三个价电子在晶体中都用来形成化学鍵.

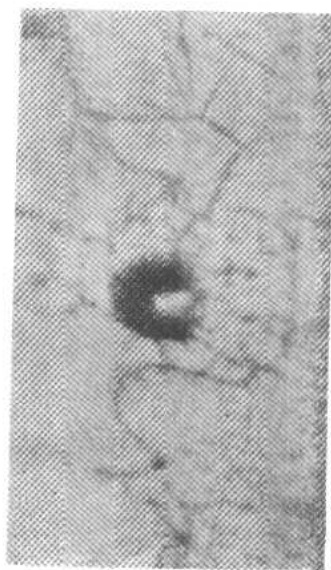
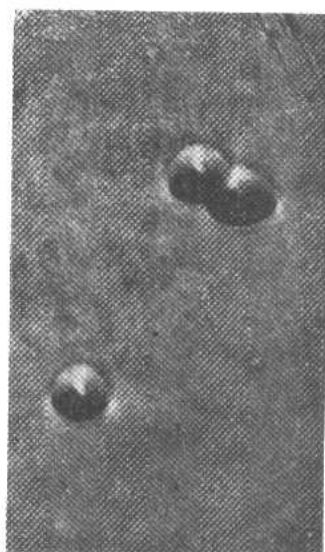
2.1.3 压电效应

凡是結構缺乏对称中心的晶体都能显示出压电效应. 因此, 我們可以預期在閃鋅矿結構晶体中, 而不是在金剛石型結構晶体中观察到这个效应. 事实上, 閃鋅矿結構是显示压电效应的最简单的一种, 并只有一个压电常数. 若 P 是由胁强 σ 所产生的极化, 我們得到

$$P = d\sigma,$$



(III)



(II)

左—AlSb (HF, H_2O_2 , H_2O 1 分钟; HCl , HNO_3 , 2 秒钟) $\times 525$
 右—InSb (HNO_3 , HF , $HOAc$ 5 秒钟) $\times 315$