

万群 著

半导体材料浅释

BANDAOTI

CAILIAO

QIANSHI

化学工业出版社

半导体材料浅释

万 群 著

化学工业出版社

北 京

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

半导体材料浅释/万群著. —北京: 化学工业出版社 1999
ISBN 7-5025-2469-X

I. 半… II. 万… III. 半导体教材-基本知识 IV. TN304

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 00207 号

半导体材料浅释

万 群 著

责任编辑: 徐 蔓 白 洁

责任校对: 李 丽 郑 捷

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 4 1/8 字数 90 千字
1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—3000

ISBN 7-5025-2469-X/TN·2

定 价: 10.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

信息技术正在迅速地改变着当今社会的面貌。以信息高速公路为代表的计算机网络系统的发展使世界经济正走向全球化,使信息与文化资源能得到共享,使世界逐渐变成一个“地球村”。这一切主要是依靠半导体芯片得以实现的。这些芯片是用硅等半导体材料为主体制成的。所以有人把我们现在的时代称为“硅的时代(silicon age)”。理所当然地,半导体材料的种类、来源、原理、功能、发展前景等成为广大读者感兴趣的问题。

半导体材料科学与技术是建立在近代物理学的基础上,综合利用化工、冶金、机械、自动化等各工程学的成就而发展起来的。要通晓这些知识,需要掌握深奥的基础理论和多种高技术。为了适应广大读者的需要,本书试图以通俗易懂的形式对半导体材料作一简要的介绍。第一章对半导体材料的特征、类别、发展简史以及它的重要性进行阐述;第二和第三章,从其物质结构出发,深入浅出地讲述半导体材料的性质与性能;第四章介绍对半导体材料有哪几方面的要求;第五章介绍半导体材料的制备方法;第六章介绍一些半导体材料的简况;在这些知识的基础上,第七章说明半导体材料的具体应用;最后第八章是对半导体材料前景的展望。书稿由邓志杰教授审校。

本书适合于具有中等以上文化程度的广大读者阅读,对从事与半导体材料有关的生产、管理与商业活动的人士尤为适宜。

由于作者的水平有限，遗漏与错误之处实所难免，望读者给予指正。

作者

1998年8月

目 录

第 1 章 概述	1
1.1 半导体材料的特征	1
1.2 半导体材料的类别	2
1.3 半导体材料的发展简史	6
1.4 半导体材料的现状	10
第 2 章 基本原理	14
2.1 导电现象	14
2.2 能带结构	16
2.3 化学键	18
2.4 晶体结构	24
第 3 章 半导体材料的性质与性能	31
3.1 半导体的导电机理	31
3.2 pn 结	35
3.3 金属-半导体接触	37
3.4 异质结	38
3.5 量子阱与超晶格	39
3.6 热电效应	41
3.7 光学性质	43
第 4 章 对半导体材料的技术要求	45
4.1 化学组成	45
4.2 晶体缺陷	47
4.3 几何尺寸与精度	51
4.4 常用的表征参数与测量方法	51
第 5 章 半导体材料的制备	55

5.1 提纯	55
5.2 合成	67
5.3 单晶的制备	68
5.4 晶片的加工	80
5.5 外延生长	82
第6章 一些主要的半导体材料	91
6.1 硅	92
6.2 锗	98
6.3 砷化镓	100
6.4 磷化镓	103
6.5 磷化铟	104
6.6 碲化镉	105
第7章 半导体材料的应用	106
7.1 半导体器件的分类	106
7.2 晶体二极管	107
7.3 太阳电池	109
7.4 晶体三极管	110
7.5 发光二极管	112
7.6 激光二极管	115
7.7 金属-氧化物-半导体 (MOS) 型集成电路	118
7.8 双极型集成电路	119
第8章 展望	120
参考书目	122

第 1 章 概 述

半导体已成为家喻户晓的名词，收音机是半导体的、电视机是半导体的、计算器及计算机也是半导体的。那么哪些是半导体材料？它有哪些特征？这是我们首先要介绍的。

1.1 半导体材料的特征

半导体材料在自然界及人工合成的材料中是一个大的部类。顾名思义，半导体在其电的传导性方面，其电导率低于导体，而高于绝缘体。它具有如下的主要特征。

(1) 在室温下，它的电导率在 $10^3 \sim 10^{-8} \text{S/cm}$ 之间；S 为西门子，电导单位， $S = 1/\rho (\Omega \cdot \text{cm})$ ，一般金属为 $10^7 \sim 10^8 \text{S/cm}$ ，而绝缘体则 $< 10^{-10}$ ，最低可达 10^{-17}S/cm 。同时，同一种半导体材料，因其掺入的杂质不同，可使其电导率在几个到十几个数量级的范围内变化，也可因光照和射线辐照明显地改变其电导率；而金属的导电性受杂质的影响，一般只在百分之几十的范围内变化，不受光照的影响。

(2) 当其纯度较高时，其电导率的温度系数为正值，即随着温度升高，它的电导率增大；而金属导体则相反，其电导率的温度系数为负值。

(3) 有两种载流子参加导电。一种是为大家所熟悉的电子，另一种则是带正电的载流子，称为空穴。而且同一种半导体材料，既可以形成以电子为主的导电，也可以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。

1.2 半导体材料的类别

对半导体材料可从不同的角度进行分类,例如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的分类,依此可分为:元素半导体、化合物半导体和固溶半导体三大类,见表1.1。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,所以本书在叙述中只限于无机化合物半导体材料,简称化合物半导体材料。

表 1.1 半导体材料分类及其开发情况

类 别	化学通式	材料举例	开发程度
元素半导体		硅、锗	硅、锗、硒已大量应用
二元化合物*			
Ⅲ-V族	A^3B^5	砷化镓	砷化镓、磷化镓已批量生产、其他也在开发中
Ⅲ-VI族	A^3B^6	硫化镉	硫化镉、硒化镉、碲化镉已在少量应用
Ⅳ-Ⅳ族	A^4B^4	碳化硅	仅此一种,少量应用
Ⅳ-VI族	A^4B^6	碲化铅	少量应用
V-VI族	$A_2^5B_3^6$	碲化铋	批量生产
Ⅲ-VI族	A^3B^6	碲化镓	尚未应用
I-VI族	$A_2^1B^6$	氧化亚铜	应用很少
三元化合物*			
I-Ⅲ-VI族	$A^1B^3C_2^6$	$CuInSe_2$	$CuInSe_2$ 用于太阳电池
Ⅱ-Ⅳ-V族	$A^2B^1C_2^5$	$CdSnAs_2$	研究不多
I-VⅢ-VI族	$A^1B^3C_2^6$	$CuFeS_2$	研究不多
四元化合物*		$Cu_2FeSnSe_4$	研究不多
固溶半导体*			
二元固溶体	$A_{1-x}B_x$	$Si_{1-x}Ge_x$	已获应用
三元固溶体	$A_{1-x}A'_xB$	$Ga_{1-x}Al_xAs$	多种已获应用
四元固溶体	$A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_y$	$In_{1-x}Ga_xAs_{1-y}P_y$	几种已获应用
非同族固溶体		$InAs-CdSnAs_2$	研究不多

* 此处所列子项只举其中重要者,并未完全列出。

1.2.1 元素半导体

已知有 12 个元素具有半导体性质,它们在元素周期表中的位置如图 1.1 所示。从这里也可以看出半导体材料与物质结构的密切关系。处于 III-A 族的只有硼,其熔点高 (2300°C)、制备单晶困难,而且其载流子迁移率很低,对它研究的不多,未获实际应用。IV-A 族中第一个是碳,它的同素异形体之一金刚石具有优良的半导体性质,但制备单晶困难,是目前研究的重点;石墨是碳的另一个同素异形体,系层状结构,难以获得单晶,故作为半导体材料未获得应用。IV-A 族的第二个元素是硅,具有优良的半导体性质,是现代最主要的半导体材料。再往下是锗,它具有良好的半导体的性质,是重要的半导体材料之一。

锡在常温下的同素异形体为 $\beta\text{-Sn}$,属六方晶系,但在 13.2°C 以下可变为立方晶系灰锡($\alpha\text{-Sn}$)。灰锡具有半导体性质,属立方晶系。在从 $\beta\text{-Sn}$ 转化为 $\alpha\text{-Sn}$ 的过程中,体积增大并变粉末,故难以在实际中应用。

在磷的同素异形体中,只有黑磷具有半导体性质,由于制备黑磷及其单晶的难度较大,未获工业应用。

砷的同素异形体之一的灰砷具有半导体性质,但由于制备单晶困难,且其迁移率较低,故未获应用。

锑的同素异形体之一的黑锑具有半导体性质,但它在 0°C 以上不稳定,亦未获应用。

硫的电阻率很高,属绝缘体,但它具有明显的光电导性质。硫作为半导体材料还未获得应用。

硒的半导体性质发现得很早,现用于制作整流器、光电导器件等。

碲的半导体性质已有较多的研究,但因尚未找到 n 型掺杂剂等原因,未得到应用。

1		H 氢																		2		He 氦																																																													
3		Li 锂		4		Be 铍																		9		F 氟		10		Ne 氖																																																					
11		Na 钠		12		Mg 镁																		15		P 磷		16		S 硫		17		Cl 氯		18		Ar 氩																																													
19		K 钾		20		Ca 钙																		31		Ga 镓		32		Ge 锗		33		As 砷		34		Se 硒		35		Br 溴		36		Kr 氪																																					
37		Rb 铷		38		Sr 锶																		49		In 铟		50		Sn 锡		51		Sb 锑		52		Te 碲		53		I 碘		54		Xe 氙																																					
55		Cs 铯		56		Ba 钡																		72		Hf 铪		73		Ta 钽		74		W 钨		75		Re 铼		76		Os 锇		77		Ir 铱		78		Pt 铂		79		Au 金		80		Hg 汞		81		Tl 铊		82		Pb 铅		83		Bi 铋		84		Po 钋		85		At 砹		86		Rn 氡	
87		Fr 钫		88		Ra 镭																		104		Rf 𨭈		105		Db 𨭈		106		Sg 𨭈		107		Bh 𨭈		108		Hs 𨭈		109		Mt 𨭈																																					

元素周期表

图 1.1 元素半导体在元素周期表中的位置.

1.2.2 化合物半导体

化合物半导体材料的种类繁多,性能各异,因此用途也就多种多样。化合物半导体按其构成的元素数量可分为二元、三元、四元等。按其构成元素在元素周期表中的位置可分为Ⅲ-V族、Ⅱ-Ⅳ-V族等等。如果要问哪些化合物是半导体,哪些不是,有没有规律性?应该回答说,规律性是有的,但还没有找到一个严密的公式可以毫无例外地判断某个化合物是否属于半导体。常用的方法是先找到一个已知的化合物半导体,然后按元素周期表的规律进行替换(参照图1.1)。例如我们看砷化镓,它是半导体,如果把Ga下面的In替换镓,就变成InAs,也是半导体,同样,如果把As换成P或Sb,同样也是半导体。这种替换是垂直方向的,它服从周期表的规律,即从上往下金属性变强,最后就不是半导体了。也可以在周期表中进行横向置换,仍以GaAs为中心,Ga向左移变成Zn,As向右移变成Se,ZnSe是半导体。这些置换都要注意原子价的平衡。在垂直移动时,原子价不发生变化,但在横向移动时,就要考虑两个元素同时平移。同时在原子价总和不变的前提下也可以用两元素取代一个,例如ZnSe,Zn是二价,可以用其左右的Cu与Ga取代,即CuGaSe₂也是半导体材料。这样可以导出三元化合物半导体。另外可用莫塞(Mooser)-皮尔逊(Pearson)法则来进行推算,此法能预测大多数化合物是否具有半导体性质,但对某些化合物,如金属的硼化物的判断就不够准确。

1.2.3 固溶半导体

由两个或两个以上的元素构成的具有足够的含量的固体溶液,如果具有半导体性质,就称为固溶半导体,简称固溶体或混晶。因为不可能作出绝对纯的物质,材料经提纯后总要残留一定数量的杂质,而且半导体材料还要有意地掺入一定

的杂质,在这些情况下,杂质与本体材料也形成固溶体,但因这些杂质的含量较低,在半导体材料的分类中不属于固溶半导体。另一方面,固溶半导体又区别于化合物半导体,因后者是靠其价键按一定化学配比所构成的。固溶体则在其固溶度范围内,其组成元素的含量可连续变化,其半导体及有关性质也随之变化。固溶体增加了材料的多样性,为应用提供了更多的选择性。

为了使固溶体具有半导体性质,常常使两种半导体互溶,如 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (其中 $x < 1$); 也可将化合物半导体中的一个元素或两个元素用其同族元素局部取代,如用 Al 来局部取代 GaAs 中的 Ga, 即 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$, 或用 Ga 局部取代 In, 用 P 局部取代 As 形成 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_{1-y}\text{P}_y$ 等等。固溶半导体可分为二元、三元、四元、多元固溶体; 也可分为同族或非同族固溶体等 (见表 1.1)。

1.3 半导体材料的发展简史

首先发现半导体性质的是法拉第。1833 年,他发现当 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 被加热时,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,如果要寻找的话,会有更多的物质具有这种类似的性质。

40 年后,1873 年史密斯 (W. Smith) 发现了硒的光电导现象,而布朗 (F. Braund) 于 1874 年发现了硫化铅与硫化铁具有整流现象。后来发现一些其他的材料,如金属的硫化物、氧化物以及金属硅等有这种性质。随后开始了光电导器件的制备与应用。

到了 1906 年邓伍迪 (H. Dunwoody) 发明了碳化硅的检波器,从而开始了半导体在无线电方面的应用。随后发现硅、方铅矿、黄铜矿、碲铅矿等都可以作检波器。但很快这方面的应

用被电子管取代了,因为电子管既可以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 20 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,从此半导体材料得到初步的工业应用。

不论作光导二极管、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。

在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了当时电子管的极限,于是想到了原来在无线电中所使用的晶体检波器。开始是用工业硅作出的,它可以在雷达的频率下正常工作,但是它的一致性与可靠性却满足不了要求。改进的第一步是用提纯过的硅粉经熔化掺杂后铸锭,用它作出的检波器的性能得到了改善,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。与硅研究的同时,锗检波器也得到了发展,主要是用锗烷热分解法或用偏析法进行提纯,获得了具有良好的耐高压的晶体二极管。

第二次世界大战证实了电子设备在战争中的巨大作用,同时也暴露了以电子管为基础的电子设备的一系列的缺点,诸如其重量大、耗电高、启动慢、怕震动等。人们自然就会想到,既然用半导体二极管可替代真空二极管,那么能否作出半导体器件来取代真空三极管?这就是晶体管发明的历史背景。为了研制这种器件,开始使用制作整流器常用的氧化亚铜作半导体材料,没有获得成功,后来改用锗,于 1947 年 12 月制出了第一个晶体管,自此揭开了电子学的新篇章。当时所用的是锗的多

晶锭，它是经过偏析法提纯的，其电阻率为 $10\Omega \cdot \text{cm}$ ，它的纯度约为 6 个“9”。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。

为了提高晶体管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，由蒂尔 (G. Teal) 等用乔赫拉斯基法（直拉法）首先拉制出锗单晶，1952 年由蒲凡 (W. Pfann) 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的工业化生产的要求，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。

硅的优异性能早已被人们所注意，但上述的杜邦法在纯度上满足不了半导体器件的要求，又因硅在熔点下性质活泼，难以找到偏析或区熔提纯所用的容器材料。但锗提纯的成功，以及纯度对晶体管的重要性推动了人们去解决硅的提纯技术。1956 年西门子公司 (Siemens) 研究成功了三氯氢硅氢还原法，使硅中有害杂质含量降到 10^{-9} 级或更低，并实现了工业化生产。用这种多晶硅作原料，用直拉法制出的单晶用作晶体管已显示出许多优越性，但还满足不了大功率的电力电子器件整流器与晶闸管等的要求。曾于 1952 年发明的悬浮区熔法，用这种高纯多晶硅棒作原料，可得出纯度很高的硅单晶。用这种单晶，成功地制出大功率的电力电子器件。1958 年发明的集成电路是电子学的又一次革命，同时它给硅的发展带来新的推动，使硅的工艺在单晶的大直径、高完整性、杂质可控等方面取得显著的进步，使硅片精密加工工艺也得到巨大的发展。

在研究硅、锗材料的同时，人们还努力寻找别的半导体材料。早在 1952 年，德国人威克尔 (H. Welker) 就系统地研究

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。但是大多数化合物半导体在其熔点下，都有一定的分解压。针对这一特点，多使用水平布里吉曼法生长单晶，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。在熔体生长单晶的方法出现不久，就开始了汽相生长薄膜的工作。但直到硅晶体管的平面工艺出现以后，硅的外延生长才被提上了日程，因为这种器件要求在一个有一定的厚度的低电阻率的硅片上，有一较高电阻率单晶的薄层。发展起来的化学汽相外延法，一直到今天仍旧是生产硅外延片的唯一的方法。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。一些微波二极管、激光管、发光管、探测器等，都是在外延片上作成的。除采用化学汽相外延法外，又于1963年开发成功了液相外延，不久又出现了金属有机化学汽相外延等。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，用当时的晶体生长与外延技术是生长不出这种材料的，因为它要求材料有原子级的精度。为此研究成功了分子束外延，用此方法于1972年生长出超晶格材料。从此开始了半导体的性能在微观尺度上的可剪裁阶段。

半导体的非晶及纳米晶材料也得到了应用。1975年英国人斯皮尔(W. Spear)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汽相沉积法以及微波激励化学汽相沉积、磁控溅射等方法可获得纳米级的微晶半导体材料。这种材料已初步显示了它们的应用前景。

1.4 半导体材料的现状

现在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、铟化镓、磷化铟、铟化镓及碲化镓等。批量供应的外延片除硅、砷化镓和磷化镓的同质外延片外,还有一些Ⅲ-V族固溶体(如GaAsP)、Ⅱ-VI族固溶体(如HgCdTe)等。正在研究开发中的有Ⅲ-V族、Ⅱ-VI族的量子阱超晶格材料,以及一些难以制备的金刚石、碳化硅、硒化锌等薄膜材料。非晶硅薄膜材料已大批量地生产。目前产量最大的是半导体硅材料,现在每年生产约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。这些材料虽然比钢铁、铝材、铜材、塑料的产量与产值都低,但以半导体为基础的信息技术产业却是世界上最庞大的产业之一。同时半导体已应用到社会生活的各个方面,改善着人类生活的面貌,从这个意义上讲,把我们的时代称为硅的时代是合适的。现在我们从信息、能源、材料这世界文明的三大支柱中看看半导体材料的地位。

1.4.1 信息技术的主体

信息技术的发展日新月异、五花八门,令人眼花缭乱,但从其功能而言,可以分为信息的获取与转换、信息的传递、信息的处理、信息的存储、信息的显示。现在我们从这几方面看看半导体材料所起的作用。

(1) 信息的获取与转换。各种信息源的信息是以它本身的形态存在的,人类可以通过自己的感官感知其中的一部分。如果作为信息技术的信息来源,则必需把这些信息变成信息技术