

高等学校教材

半导体材料

王季陶 刘明登 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本教材是根据我国高等院校电子科学、材料科学及固体物理等专业的半导体材料课程的教学需要而编写的。

本教材内容丰富,较为全面、系统地阐述了本学科领域的基本概念和原理,并在注意内容成熟性的同时,反映了本领域中的新进展及我国的研究成果。全书分十六章,着重介绍化学键和晶体结构;相平衡及相图;锗、硅性质;物理、化学提纯,晶体生长理论及技术;杂质与缺陷;III-V族化合物及其固溶体,II-VI族化合物及其他半导体材料合成、生长理论与技术;半导体材料的常规测量。

本教材读者对象主要是高等院校材料、冶金及固体物理专业的大学生、研究生。以及电子、冶金等工业部门的工程技术人员。

高等学校教材

半 导 体 材 料

王季陶 刘明登 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

北京印刷一厂印刷

*

开本850×1168 1/32 印张20.5 字数510 000

1990年5月第1版 1990年5月第1次印刷

印数 0001—1 420

ISBN7-04-002817-4/O·891

定价4.50元

出版者前言

为适应高等学校固体物理学及其各分支学科课程教学的需要，高等学校理科物理学教材编审委员会固体物理编审小组和高等教育出版社组织编写了一套固体物理学学科的教学参考书，其中包括固体物理学及其各分支学科的基础课程和实验课程用的教学参考书和一部《固体物理学大辞典》。这些书将由高等教育出版社陆续出版。

本书是这套丛书中的一本。

前 言

随着电子工业的迅速发展,半导体材料的面貌也发生了很大的变化。在半导体专业的教学中迫切需要一本较系统和全面地反映当前学科状况的教材或参考书。正是出于这种考虑,我们在多年的教学、科研基础上共同编写了本书。

本书的读者对象主要是高等院校或科学研究机构在半导体、材料科学、冶金、固体物理等学科领域中的有关大学生、研究生、教师、研究人员,以及电子工业、冶金工业中从事半导体材料和器件工作的工程技术人员等。

为适应不同专业对本学科的科学内容的不同深度和广度的要求,力求深入浅出地引入各种概念。对书中较深的内容,标以“*”号。各专业可根据需要和课程学时数的安排,对内容加以取舍。

我们在内容选择与编排上,注意到系统性与全面性,在反映最新科技成就时,也考虑内容的成熟性。

参加本书编写的人员是:王季陶(第一章一部分,第三、九章),刘明登(第一章一部分,第二、五章),周士仁(第七、八章),唐厚舜(第十、十四章),方志烈(第十二、十三章),庄恩有(第十一、十五章),王茂增(第四章、第十六章一部分),任云珠(第六章,第十六章一部分)。各章写出初稿后,由主编多次共同讨论修改,最后由刘明登统稿。

在本书的编写过程中,得到了谢希德教授、高鼎三教授及陆栋教授的鼓励与支持,本书承蒙莫党教授审阅了全稿。此外许振嘉研究员、范希武研究员、孙同年高级工程师、崔玉成高级工程师等为本书提供了有关资料和图片。在此我们表示衷心的感谢。

限于我们的能力和学识水平,书中不当之处,欢迎读者及同行专家们提出宝贵的意见,以便今后改进。

王季陶 刘明登

一九八八年六月

重要符号表

A	受主; 克原子量; 面积; 蒸发面积
A_e	电子亲合势
a	活度
a_0	玻尔半径; 晶格常数
B	亮度; 晶射双折射率
b	迁移率之比 μ_-/μ_+
b	柏氏矢量
c	光速; 比热容
C	杂质浓度
C_L	熔体中的杂质浓度
C_m	居里常数
C_s	固体中的杂质浓度
D	扩散系数; 施主; 晶粒曲面的曲率直径
D'	离子注入剂量
D_{eff}	有效扩散系数
D_g	气相扩散系数
d	固体密度; 距离; 晶体直径
d_a	非晶态密度
d_c	结晶态密度
d_p	聚合物密度
E	能量; 电离能; 蒸发常数
E_a	激活能
E_f	费米能级
E_g	禁带宽度

E_i	一个间隙原子形成能
E_c	热禁带宽度
E_v	一个空位形成能
ΔE	导电活化能
e^*	有效离子电荷
e_n	热离子发射几率
F	自由度
\mathcal{F}	等容自由能
f	晶体生长速率; 振荡频率
f_{\max}	晶体最大生长速率(拉晶速率)
f_{nl}	振子强度
f_T	工作频率
G	固液界面温度分布曲线斜率; 吉布斯自由能
g	凝固分数; 单个原子的吉布斯自由能
g_i	i 价缺陷能级的简并度
g_m	跨导
g_s	凝固百分数
Δg	晶界面扫过一摩尔体积的自由能变化
H	热焓
ΔH_m	熔化热
ΔH_v	蒸发热
h	高度; 普朗克常数
h_G	气相质量迁移系数
h_c	临界厚度
h_{FE}	电流增益
I	电离能
J	粒子流通量; 扩散流密度; 电流密度; 溶质迁移量
K	平衡常数; 组元(分)数

K_c	结晶体与非晶体比例系数
K_p	压力平衡常数
κ	导热系数
k	电子波矢
k_0	平衡分凝系数
k_B	玻耳兹曼常数
k_{eff}	有效分凝系数
k_r	表面反应速度常数
L	长度; 临界核尺寸; 流明效率
l	长度
M	原子量
m	质量; 掺杂量; 晶界的迁移率
m^*	有效质量
N	杂质浓度; 分子中 π 电子数; 分子中环的数目、物质数、硅 晶体原子密度
N_0	阿佛加德罗常数
N_c	导带底的状态密度
N_D	单位面积上位错数目
n	摩尔数; 载流子浓度; 折射率
n_i	本征载流子浓度; 间隙原子浓度
n_v	空位浓度
p	压强; 晶界的驱动力
P	极化能; 几率
P_{min}	最小蒸气压
P_r	普兰特(Prandtl)数
Q	热量; 晶界移动的激活能; 杂质总量
$Q_{原子}$	原子化能量
Q_{nl}	离化截面

q	电子电量
q	光子波矢
R	曲率半径; 气体常数
R_c	独立化学反应数
R'_c	浓度限制条件数
R_D	微分电阻
R_e	雷诺(Reynolds)数
R_H	霍耳(Hall)系数; 霍耳电阻
\bar{R}_F	投影射程
R_s	扩展电阻
r	粒子半径; 统计散射因子; 反应效率
r_i	元素 i 的活度系数
S	熵; 溅射系数; 粘附系数
s	探针间距
S_{if}	间隙原子形成熵
S_{im}	间隙原子迁移熵
T	温度
T_E	平衡温度
T_g	软化温度
T_M	熔点温度
T^m	熔点
t	时间
U	内能
u	单个原子的内能
V	体积; 电压
v	流速; 空位
V_m	单个原子的体积
V_a	畴漂移速度

W	重量
w	升华速度
X	电负性
x	条纹偏移数; 组分摩尔数
x	重量分数
Y	电子亲合能
y	成键数
Z	原子序数; 阻抗
z	热电材料品质因数
α	杰克逊(Jackson)因子
α	热效应系数; 塞贝克(Seebeck)系数
α_D	饱和比
α_h	高度比
α_{\max}	吸收峰的最大吸收系数
α_{nl}	能级常数
β_j	屏蔽常数
Γ	解吸率
γ	菲涅尔(Fresnel)反射系数
Δ	位相移动
$\Delta_{i,j,k}$	非线性光学系数
δ	化学比偏离度; 边界层厚度; 剩余应变
δ'	非计量度; 光干涉时相邻极值间距
δ_a	光程差
δ_f	薄膜厚度
δ_p	位相差
ϵ	介电常数
ϵ_0	真空介电常数
\mathcal{E}	电场强度

ϵ	热交换系数; 电容率
ϵ_i	入射光振幅
ϵ_r	反射光振幅
ϵ_s	弹性应变值
ϵ_{th}	阈值电场强度
η	粘滞系数; 流动效率; 量子效率
θ	角度; 居里 (Curie) 温度; 德拜 (Debye) 温度
A	过饱和度 ($\approx \alpha_p - 1$); 平均射程
λ	波长; 热导率
μ	化学势; 迁移率
μ_a	吸收系数
μ_n	电子迁移率
μ_p	空穴迁移率
ν	频率
ρ	密度; 电阻率
σ	标准偏差; 电导率; 界面能
σ_i	散射截面
σ_n	电子俘获截面
τ	少数载流子寿命; 介质弛豫时间; 停留时间; 跃迁几率
τ_a	畴漂移时间
τ_i	杂质散射决定的平均自由时间
τ_L	晶格散射决定的平均自由时间
Φ	功函数
ϕ	生长指数; 杂化波函数; 平衡后相数
χ	磁化率

目 录

前言	1
重要符号表	3
第一章 半导体材料概述	1
§1-1 半导体材料的发展与分类	1
§1-2 半导体材料的化学键和典型晶体结构	6
§1-3 材料的组成和结构及其与性能的关系	19
参考文献	28
第二章 相平衡和相图	31
§2-1 相律	32
§2-2 单元系相图	36
§2-3 二元系相图及其应用	40
§2-4 三元系相图基础	57
参考文献	67
第三章 锗、硅的化学提纯	68
§3-1 锗、硅的性质	68
§3-2 锗的化学提纯	73
§3-3 硅的化学提纯	76
*§3-4 气体的吸附提纯	84
§3-5 反应平衡体系的热力学计算	87
*§3-6 反应平衡体系的矩阵表示方法	99
参考文献	107
第四章 锗、硅的区熔提纯	109
§4-1 分凝现象与分凝系数	109
§4-2 区熔提纯原理	117
§4-3 锗的区熔提纯	125

§4-4 硅的悬浮区熔提纯	129
参考文献	145
第五章 晶体生长	146
§5-1 晶体生长的一般原理	146
§5-2 从熔体生长晶体的热输运	167
§5-3 锗、硅晶体的制备	174
参考文献	183
第六章 锗、硅单晶中的杂质	184
§6-1 杂质在锗、硅中的物理性质	184
§6-2 杂质在锗、硅中的扩散	201
§6-3 熔体中生长锗、硅单晶的掺杂	208
§6-4 中子嬗变掺杂与离子注入掺杂	223
参考文献	233
第七章 硅、锗单晶中的缺陷	235
§7-1 晶体中的点缺陷	235
§7-2 位错	241
§7-3 锗、硅单晶中的面缺陷	257
§7-4 硅单晶中的微缺陷	263
§7-5 半导体加工过程中的二次缺陷	269
参考文献	279
第八章 硅外延	281
§8-1 硅外延概述	282
§8-2 硅外延生长的基本原理	285
§8-3 外延层中的杂质扩散	300
§8-4 外延层中的缺陷	309
§8-5 硅的异质外延	314
参考文献	323
第九章 多晶硅、非晶硅等薄膜材料和一些反应动力学问题 ..	325
§9-1 多晶硅、氮化硅、氧化硅等薄膜材料	325
§9-2 非晶硅材料	332

§9-3	硅中氧的热施主效应的反应动力学分析	340
§9-4	硅的热氧化反应动力学	344
§9-5	硅烷热分解的薄膜淀积动力学	348
*§9-6	低压化学汽相淀积(LPCVD)薄膜淀积的理论模拟.....	352
	参考文献	358
第十章	III-V族化合物半导体的特性	360
§10-1	晶体的极性	360
§10-2	III-V族化合物能带结构及某些效应	367
§10-3	杂质在砷化镓中的行为	378
§10-4	砷化镓单晶中的点缺陷和深能级陷阱	388
	参考文献	394
第十一章	III-V族化合物的合成及晶体生长	395
§11-1	III-V族化合物相图和制备原理	395
§11-2	III-V族化合物的合成和单晶生长方法	399
§11-3	III-V族化合物单晶的质量控制	411
*§11-4	半绝缘单晶材料的热稳定性	420
§11-5	器件对砷化镓衬底单晶的要求	428
	参考文献	430
第十二章	III-V族化合物外延生长	432
§12-1	汽相外延	432
§12-2	液相外延	461
§12-3	分子束外延	474
	参考文献	480
第十三章	III-V族多元固溶体	482
§13-1	异质结和晶格失配	484
§13-2	镓砷磷半导体发光材料	489
§13-3	镓铝砷半导体激光材料	502
§13-4	铟镓砷磷材料	512
	参考文献	519
第十四章	II-VI族化合物半导体	520

§14-1	II-VI族化合物半导体的能带结构	521
§14-2	II-VI族化合物体系的相平衡及晶体生长	524
§14-3	II-VI族材料的点缺陷化学	540
§14-4	II-VI族化合物的多元固溶体($\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$)	556
	参考文献	570
第十五章	其他半导体材料	571
§15-1	IV-VI族化合物窄带半导体	571
§15-2	V-VI族化合物热电半导体	576
§15-3	氧化物气敏半导体	579
§15-4	稀土化合物磁性半导体	582
§15-5	硫系玻璃半导体	586
§15-6	黄铜矿型半导体	589
§15-7	有机半导体	591
	参考文献	596
第十六章	半导体材料基本性质的测量	598
§16-1	晶向的确定	598
§16-2	位错检测	600
§16-3	导电类型的测量	603
§16-4	电阻率测量	605
§16-5	材料杂质分布测量	610
§16-6	非平衡载流子的寿命测量	612
§16-7	红外吸收法测量硅中氧、碳含量	614
§16-8	材料补偿度的测量	616
§16-9	膜厚的测量	619
	参考文献	630
索引	632

第一章 半导体材料概述

§ 1-1 半导体材料的发展与分类

1-1-1 半导体材料的发展

半导体材料的发展与器件紧密相关。可以说,电子工业的发展和半导体器件对材料的需求是促进半导体材料研究和开拓的强大动力;而材料质量的提高和新型半导体材料的出现,又优化了半导体器件性能,产生新的器件。两者相互影响,相互促进。

人类对半导体材料的认识,是从十八世纪电现象被发现后开始的^[1]。当时根据物质的导电性质,将它们分为良导体(电阻率 $\rho \leq 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)、绝缘体($\rho \simeq 10^{12} - 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$)和介于这两者之间的半导体三大类。并对一些半导体如硒、碲、氧化物和硫化物的特性作了观察和研究。当时发现半导体的主要特征是:(1) 负的温度系数;(2) 电阻率大体在 $10^{-3} - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 范围;(3) 通常具有很高的热电势;(4) 具有整流效应;(5) 对光具有敏感性,能产生光伏效应或光电导效应。1879年发现霍尔(Hall)效应后^[2],贝特克(K. Beadeker)不久就用它来研究半导体材料,发现载流子有两种不同的电荷类型,其数目比金属少但迁移率却较高。

在本世纪初,人们还应用半导体材料的特性先后制成氧化亚铜低功率整流器、硒整流器、曝光计,用硅、方铅矿晶体作高频无线电检波器,等等。

尽管作了上述大量的研究,但由于对半导体本质缺乏理论上的认识,因而进展不大,许多研究数据不准确,并且对表面、杂质和缺陷的影响也未给予应有的重视。直到本世纪30年代初,由于量子力学的发展,布洛赫(F. Bloch)^[3]、布里渊(L. Brillouin)^[4]等人

研究了电子在晶体周期势场中的基本特性,提出了能带概念。威尔逊(A.M.Wilson)^[5]分析了金属和绝缘体能带的特征,指出半导体中导带和价带分离,禁带宽度较绝缘体小,杂质和固体中的缺陷会对其电学性质有重大影响。固体能带论揭示了半导体的本质,为其后材料和器件的发展打下了坚实的理论基础。

在第二次世界大战中,锗晶体作为检波器在雷达上已广泛应用,并进一步引起科学家们的兴趣。1948年巴丁(J.Bardeen),布拉顿(W.H.Brattain)和肖克莱(W.Shokley)共同发明了锗三极晶体管^[6-7],这一发明引起了整个电子工业的革命,从此人类从使用电子管的时代进入到半导体的时代。由于晶体管生产需要高纯度和完整性良好的锗单晶,结果促使半导体材料的制备工艺和质量研究的飞速发展。1950年梯耳(G.K.Teal)和利特耳(J.B.Little)^[8]用直拉法从熔体中拉出较大的锗单晶。1952年蒲凡(W.G.Pfann)^[9]采用区域提纯技术,得到了高纯锗,满足了制备器件的需要。由于锗的资源稀少,不易提取,而硅却是地壳内含量最丰富的元素之一,且其半导体性能比锗好,因此材料的研究工作的重点又转向了硅。1952年梯耳用直拉法生长了硅单晶^[10],凯克(P.H.Keck)采用悬浮区熔技术^[11],提高了硅的纯度。1955年德国西门子公司成功地在硅芯发热体上用氢还原三氯硅烷法制得了高纯硅,并在1957年实现了工业化生产。第二年达许(W.C.Dash)获得了无位错硅单晶^[12],这样基本上解决了硅器件的材料问题,并奠定了半导体工业的基础。

为了进一步缩小半导体器件的体积,提高硅器件的可靠性,以及解决硅功率特性与高频特性间的矛盾,六十年代初,出现了外延生长薄膜工艺^[13],它与硅的其它显微加工技术相结合,形成了硅平面器件工艺。在此基础上诞生了硅的集成电路并取得了迅速的发展。今天大规模和超大规模集成电路已成为微电子技术的核心,它促进了整个社会的技术革命,对人类的物质文明建设产生了