

第 10 篇 半导体材料篇

《半导体材料篇》编委会、撰稿人和审稿人名单

编委会主任 屠海令 王占国

委 员 (按姓氏笔画排序)

王占国 邓志杰 杨英芳 钱家骏 屠海令

撰 稿 人 (按姓氏笔画排序)

王 敬	王占国	邓志杰	孔光临	卢励吾	朱道本	刘云圻
孙晓波	杨君玲	杨英芳	严 诚	肖 恺	肖清华	张德清
陈廷杰	陈诺夫	陈维德	秦 福	秦国刚	钱家骏	高玉琇
屠海令	彭少近	廖显伯	翟富义			

审 稿 人 (按姓氏笔画排序)

王占国 邓志杰 杨英芳 钱家骏 屠海令

目 录

10.1 导论	10-4	10.8.5 半导体热敏材料	10-87
10.1.1 半导体材料简史	10-4	10.8.6 半导体气敏材料	10-88
10.1.2 半导体材料主要性质	10-4	10.8.7 半导体射线敏材料	10-90
10.1.3 半导体材料的分类	10-5	10.8.8 其他半导体敏感材料	10-90
10.1.4 半导体材料应用及其发展趋势	10-5	10.8.9 结束语	10-91
参考文献	10-6	参考文献	10-91
10.2 元素半导体材料	10-7	10.9 热电及制冷与温差发电材料	10-92
10.2.1 概述	10-7	10.9.1 温差电现象(热电效应)	10-92
10.2.2 硅	10-7	10.9.2 半导体制冷的一般理论	10-93
10.2.3 锗	10-10	10.9.3 半导体制冷材料	10-94
10.2.4 金刚石	10-11	10.9.4 温差发电的一般理论	10-97
参考文献	10-12	10.9.5 温差发电材料	10-97
10.3 化合物半导体材料	10-13	10.9.6 低维温差电材料	10-98
10.3.1 III-V族半导体材料	10-13	参考文献	10-99
10.3.2 II-VI族半导体材料	10-20	10.10 半导体硅基材料	10-100
10.3.3 碳化硅及其他无机化合物半导体材料	10-23	10.10.1 SOI材料	10-100
参考文献	10-27	10.10.2 SiGe材料	10-103
10.4 固溶体半导体材料	10-28	10.10.3 多孔硅和纳米硅材料	10-106
10.4.1 概述	10-28	10.10.4 其他硅基材料	10-110
10.4.2 III-V族化合物固溶体材料	10-29	参考文献	10-111
10.4.3 II-VI族化合物固溶体材料	10-39	10.11 有机半导体材料	10-112
10.4.4 IV-VI族化合物固溶体材料	10-43	10.11.1 前言	10-112
参考文献	10-45	10.11.2 有机半导体材料的分类和基本特性	10-112
10.5 非晶和微晶半导体材料	10-46	10.11.3 有机半导体材料在发光二极管和场效应晶体管方面的应用	10-112
10.5.1 概述	10-46	10.11.4 存在问题和今后发展方向	10-117
10.5.2 非晶硅	10-47	参考文献	10-117
10.5.3 微晶和纳米晶半导体	10-52	10.12 半导体材料制备	10-118
10.5.4 其他非晶半导体材料	10-52	10.12.1 体单晶生长	10-118
10.5.5 器件应用	10-52	参考文献	10-122
参考文献	10-54	10.12.2 半导体薄膜制备	10-123
10.6 半导体微结构材料及量子器件	10-55	参考文献	10-133
10.6.1 概述	10-55	10.12.3 片状晶生长	10-133
10.6.2 半导体微结构材料的制备技术	10-56	参考文献	10-136
10.6.3 半导体微结构材料的评价技术	10-60	10.12.4 半导体晶片加工	10-136
10.6.4 低维半导体材料的电子结构	10-62	参考文献	10-145
10.6.5 半导体微结构材料的研制进展	10-63	10.13 半导体中的杂质和缺陷	10-146
10.6.6 固态量子器件研制进展	10-67	10.13.1 概述	10-146
参考文献	10-79	10.13.2 化学缺陷	10-146
10.7 稀磁半导体材料	10-80	10.13.3 结构缺陷	10-146
10.7.1 物质磁性简介	10-80	10.13.4 硅单晶中的杂质和缺陷	10-150
10.7.2 稀磁半导体的概念和研究背景	10-80	10.13.5 GaAs中的杂质和缺陷	10-160
10.7.3 稀磁半导体的基本性质	10-81	10.13.6 其他缺陷	10-166
10.7.4 稀磁半导体的制备方法和应用前景	10-82	参考文献	10-170
参考文献	10-83	10.14 半导体材料性能检测技术	10-171
10.8 半导体敏感材料	10-84	10.14.1 结构检测	10-171
10.8.1 概述	10-84	10.14.2 电学测量	10-173
10.8.2 半导体力敏材料	10-84	10.14.3 光学测量	10-176
10.8.3 半导体光敏材料	10-85	10.14.4 表面和界面测量	10-180
10.8.4 半导体磁敏材料	10-87	参考文献	10-185

10.1 导 论

半导体材料 (semiconductor material) 是导电能力在导体和绝缘体之间的材料, 其电导率范围为 $10^3 \sim 10^{-9} \text{ S/cm}$ 。半导体材料已成为信息技术的基础功能材料, 在现代社会中发挥着越来越重要的作用。

10.1.1 半导体材料简史

早期的半导体材料研究可追溯到法拉第。他在 1833 年发现, $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 加热时电阻率随温度上升而下降, 这和金属的性质完全相反。1839 年, 法国实验物理学者 Becquerel 首次描述了光伏效应。1873 年 Smith 发现了硒的光电导现象。1874 年 Braun 发现 PbS 与金属探针的接触处发生整流效应。这些研究结果都揭示了半导体材料的最基本的性质。

19 世纪下半叶到 20 世纪初, 对半导体材料的研究开始活跃。方铅矿、黄铁矿等矿物被用作检波器。硒整流器和氧化亚铜整流器也先后批量生产, 从此半导体材料得到初步的工业应用。

20 世纪 20 年代, 固体量子理论出现, 使半导体中的电子态以及电子输运过程的研究更加深入, 研究结果表明半导体材料的性质与结构和组分紧密相关, 极微量的杂质和缺陷就可能使其性质和性能发生很大变化。此后, 半导体材料的提纯工作受到关注, 研究的重点转向了结构简单的元素半导体 Ge 和 Si。第二次世界大战期间, Ge 已被用来制造微波检波器。1947 年 Bardeen、Brattain 和 Shockley 等用 Ge 制成点接触晶体管, 从此开始了半导体科学技术的新纪元。1949 年又研制出 pn 结型晶体管。半导体器件的发展进一步促进了对半导体材料的研究。

为了改善晶体管的性能及提高其生产的稳定性, 在半导体材料的制备方面实现了两个突破。1950 年, 由 Teal 和 Little 等用切克劳斯基法 (直拉法) 首先拉制出锗单晶, 1952 年由 Pfann 发明了区熔提纯法, 使锗能提纯到本征纯度。上述的提纯与晶体生长技术, 构成了半导体材料制备工艺的基础。Gatos 则描述了有效分凝系数和平衡分凝系数之间的差别及其与微观生长率之间的关系, 加深了对晶体生长的理论认识。

锗晶体的研制成功推动了半导体硅材料的研究。1956 年西门子公司采用三氟氢硅还原法, 使硅中有害杂质含量降到 10^{-9} 级或更低。1958 年 Kilby 制成第一块锗集成电路, 半年后 Noyce 制成第一块硅集成电路, 这是微电子技术的又一次革命。同年, Dash 等用缩颈技术拉出无位错硅单晶。无位错硅单晶的工业生产以及 Hoerni、Frosch 和 Derick 等引入二氧化硅作为窗口制备平面晶体管导致了硅器件和集成电路的蓬勃发展, 从而使计算机得到了广泛应用。Moore 在 20 世纪 60 年代进一步提出了集成电路密度增长规律, 目前仍然为《国际半导体技术指南》所采用。

20 世纪 70 年代, Patel 和 Newman 等广泛深入地研究了硅中氧的作用。硅材料中的点缺陷一直是研究的热点, Abe 纵剖直拉单晶, 观察空位和间隙原子的分布。Seeger, Frank, Queisser, Tsuya, Voronkov 和 Falster 等研究了半导体材料中点缺陷的行为并探讨与晶体生长过程的关系。Kolbesen 和 de Kock 等确定了区熔硅单晶中的 A、B 缺陷。Schwuttke 等发现位错对器件有害并导致漏电流上升。Sumino 详细研究了直拉硅单晶的上、下屈服限。Huff 等研究了

硅片的位错结构与硅片弯曲和翘曲的关系。Rozgonyi 提出缺陷工程的概念, 以加强硅片设计, 指导材料与器件关系的研究。Hu, Huber, Gosele 和 Tan 等对硅片的外吸除与内吸除及氧沉淀动力学进行了大量卓有成效的工作。Bullis 还对硅中少数载流子寿命及其影响因素做了大量研究。Zerbst 引入了脉冲 MOS 电容产生寿命测量技术。Schroder 研究了产生寿命和复合寿命的关系。Kimerling 率领其小组研究硅中掺 Er 等稀土元素取得初步研究成果, 制作了发光器件样管, 达到较高的发光效率。

1952 年, Welker 发表了他对 III-V 族化合物半导体性质的研究结果。20 世纪 60 年代后, 以水平 Bridgman 法和液封直拉法 (LEC) 生长 GaAs 等化合物半导体材料有了长足的发展。1986 年 Gault 等人又以垂直梯度凝固法 (VGF) 生长了 2in^Φ GaAs、InP 和 GaP 单晶, 促进了化合物半导体材料在微波和光电领域的应用。由 Hall 等率先研究的固体激光器使通讯事业发生了革命性的变化。近年 Nakamura 首次制备出了白光 GaN 发光二极管。微波器件以及光电子器件的发展使得得到应用的化合物半导体的品种随之增多。

外延 (epitaxy) 是半导体材料制备的重要手段, 它解决了一系列材料制备的难题, 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, 很多晶体管、激光管、发光管、探测器件等, 都是在外延片上制成的。Loar 和 Christensen 于 1960 年发明化学气相沉积 (CVD) 的外延生长工艺。Manasevit 等于 1968 年以金属有机化学气相沉积法 (MOCVD) 生长化合物半导体薄层。1970 年江崎玲於奈和朱兆祥从理论上提出超晶格材料的概念。卓以和等发展了分子束外延方法 (MBE), 并于 1971 年用此法生长出 AlGaAs-GaAs 周期结构材料。1972 年张立刚等用同样方法制备出 (AlGa)As-GaAs 超晶格材料, 开创了设计、研制人工半导体材料的新研究领域。

非晶半导体材料也受到重视。1975 年 Spear 以辉光放电得到非晶硅薄膜, 现在这种方法已成为生产非晶硅薄膜的主要工艺。用辉光放电化学气相沉积法、磁控溅射等方法也可获得微晶半导体材料, 并已初步显示出应用前景。

总之, 自发明晶体管以来, 半导体材料科学技术持续不断地快速发展, 这一趋势还将继续下去。

10.1.2 半导体材料主要性质

大多数半导体材料在室温下呈脆性, 但有较强的抗张能力; 断裂前应力与应变具有线性关系; 沿某些晶面易于解理。半导体材料的热导率主要取决于声子。金刚石的热导率极高, 硅也有良好的导热性能。半导体材料的电导率可因掺入的杂质不同, 而在几个到十几个数量级的范围内变化, 也可因光或射线辐照明显发生变化。

载流子浓度和迁移率是反映半导体导电性质的两个重要参量。载流子浓度是指每立方厘米内自由电子或空穴的数目, 分别用电子浓度 (n) 和空穴浓度 (p) 表示。漂移迁移率是指半导体内自由电子或空穴在单位电场作用下漂移的平均速度, 简称迁移率。 μ_n 和 μ_p 分别表示电子迁移率和空穴迁移率。载流子电荷的符号与霍尔系数 (R) 的符号一致, 有正霍尔系数的材料为空穴导电的 p 型材料, 反之为电子导电的 n 型材料。同时测量半导体材料的霍尔系数和电导

① 1in (英寸) = 2.54cm。

率可以定出它的导电类型、载流子浓度和迁移率。此外，半导体材料的载流子浓度和迁移率与温度有关，因而电导率(σ)也与温度有关。对本征半导体， σ 随温度上升而增大。对掺杂半导体， σ 随温度的变化比较复杂，且与掺杂浓度有关。在高掺杂简并情况下， σ 几乎不随温度而变，只是在进入本征导电范围内才随温度升高而增大。

通过光照或用电学方法在半导体内产生较热平衡状态下为多的电子和空穴称为非平衡载流子。这些非平衡电子和空穴成对产生，又成对地消失，这一消失过程称为复合。非平衡载流子在复合之前平均存在的时间，被定义为少数非平衡载流子的寿命(τ)，它是半导体材料的又一个重要参数。

杂质和缺陷对半导体材料的性质往往起着决定性作用。杂质和缺陷可以束缚电子或空穴，并在禁带内形成能级。一些杂质原子形成的杂质能级的电离能比较小($<100\text{meV}$)，称为浅能级。像Si中的Ⅲ族和Ⅴ族杂质原子，Ⅲ-Ⅴ族化合物中的Ⅱ族和Ⅵ族杂质原子分别形成浅受主能级和浅施主能级。有些杂质原子或缺陷，以及二者的配合物可以在禁带中形成深能级。例如Ge中的Cu和Ni原子，Si中的Au原子等。电子和空穴可以通过这些深能级复合，由于它们可起复合中心作用，因此也把这些深能级杂质缺陷统称为深中心。深中心实际上决定半导体内少数寿命值。

在半导体材料中通过光吸收，使电子自价带跃迁至导带称为本征吸收。能量小于禁带宽度的光子不能引起本征吸收。当光子能量达到禁带宽度时本征吸收开始，这一界限称为本征吸收边。从半导体材料的本征吸收边可以定出材料的禁带宽度 E_g ，亦称为带隙、能隙。它是半导体材料的一个重要参量。

一般半导体的能带结构有两种情况：①能带的导带底和价带顶都位于 $K=0$ 处(其中 K 为波矢)，电子跃迁时 K 不变，这样的带隙称直接带隙；②能带的价带顶在 $K=0$ ，而导带底不在 $K=0$ 处，电子跃迁时吸收或发射一个声子，以补偿电子准动量的变化，这样的带隙称间接带隙。直接带隙半导体材料的吸收和复合都比间接带隙半导体的强很多。

在半导体表面，不同半导体界面或半导体与金属界面处会形成空间电荷区。在半导体表面形成薄的绝缘层上面做电极并加电压可以控制其表面空间电荷层。当电压足够大时，在其表面可以形成反型层，这种结构称为MIS结构。如绝缘层是氧化物则称为MOS结构。它们是半导体器件的基本结构。当表面反型层很薄时，载流子在垂直表面方向是量子化的，其自由运动仅限于平行表面的二维空间内，这种反型层中的载流子称为二维电子气。

半导体表面研究是半导体材料研究中的一个重要方面。在半导体表面一般存在表面态，其中的电子运动被限制在表面几个原子层附近的二维空间中。表面原子层由于垂直于表面方向晶体中断，使得表面原子和电子分布与体内不同，称为表面弛豫。表面附近几层原子弛豫情况不同，形成了过渡层。弛豫后，原子排列的周期结构发生了变化，称为表面重构。表面重构对半导体材料表面性质有很大影响。

10.1.3 半导体材料的分类

半导体材料按其组成可分为元素半导体和化合物半导体两大类。化合物半导体包括有机半导体。在元素半导体与化合物半导体之间还可形成组分连续可变和性能可控的固溶体。典型的半导体材料以共价结合为主。从结构上讲，元素半导体和Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体材料分别具有金刚石和闪锌矿结构，而其他的半导体材料一般为立方或六方结构。此外，还有非晶和微晶半导体以及人工设计并制造出的半导体

超晶格材料。

(1) 元素半导体 现已确认具有半导体性质的元素有Si、Ge、B、Se、I以及C、As、Sb、Al、S的某种同素异形体。元素半导体Si和Ge(特别是Si)，是研究得最多、应用最为广泛的半导体材料(见10.2元素半导体材料)。

(2) 无机化合物半导体 已查明的无机化合物半导体材料约600多种。许多化合物，如Ⅲ-Ⅴ、Ⅱ-Ⅵ、Ⅳ-Ⅵ、Ⅳ-Ⅳ族化合物和多元化合物等，都具有半导体性质，如GaAs、GaN、ZnS、SiC、 Bi_2Te_3 、ZnO、 Cu_2O 等(参见10.3化合物半导体材料)。

(3) 固溶半导体 指具有半导体性质的固溶体。在固溶体中各组元的原子排列成点阵(结构有序)，各种原子随机地分布在格点上(组分无序)。这类材料的特点是性质随成分的不同而变化。因此可得到性质更为多样的半导体材料以满足各种实际需求。现已存在大量的固溶体材料。其中，有元素之间形成的固溶体如GeSi，Ⅲ-Ⅴ族固溶体如AlGaAs，Ⅱ-Ⅵ族固溶体如HgCdTe，Ⅳ-Ⅵ族固溶体如PbSeTe，以及其他一些固溶体如AlGaInP、GaInAsP、GaInAsSb等(见10.4固溶体半导体材料)。

此外，一些半导体可以与磁性半导体形成固溶体，例如HgMnTe称为稀磁半导体(见10.7稀磁半导体材料)。

(4) 半导体微结构材料 用外延方法周期性地生长极薄的，成分不同的固溶体或掺杂不同的半导体，就可以使半导体内的势具有一个周期性的变化，这种一维周期性结构称为超晶格。1970年后，进行了大量的研究工作，开发了多种超晶格材料，如AlGaAs-GaAs、SiGe-Si等。

(5) 微晶和非晶半导体 晶粒细小或原子排列短程有序、长程无序的半导体材料(见10.5微晶和非晶半导体材料)。

(6) 有机半导体 很多有机化合物具有半导体性质。它们包括分子晶体、电荷转移复合物以及高分子材料，如蒽、蒹、聚丙烯腈、酞菁和一些芳香族化合物等。用有机半导体材料制备发光、MOS以及存储器件具有广阔的应用前景(见10.11有机半导体材料)。

10.1.4 半导体材料应用及其发展趋势

在工业上已获得应用或有重要意义的半导体材料有Si、Ge等元素半导体，GaAs、GaP、InP、CdTe等化合物半导体和GaAsP、AlGaAs、HgCdTe、GaInAsP、GaInAsSb、SiGe等固溶半导体。批量供应的外延片除Si、GaAs和GaP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Ⅳ-Ⅵ族、Ⅱ-Ⅵ族的量子阱超晶格材料，以及金刚石、SiC、ZnSe等薄膜材料。非晶硅薄膜材料已大批量生产。图10.1-1表明，2001年，约210亿美元的半导体材料支撑了约

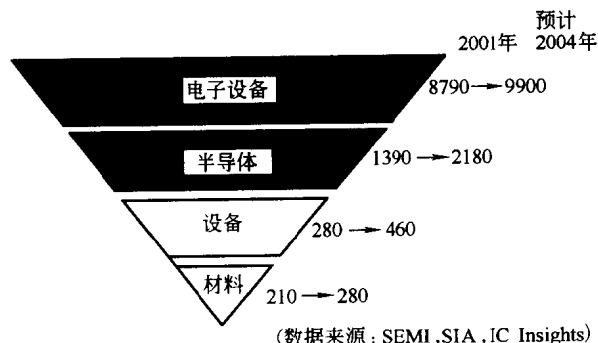


图 10.1-1 世界材料、设备、半导体及电子设备市场(单位:亿美元)

8970 亿美元的电子设备市场, 预计 2004 年将有约 280 亿美元的材料支撑约 9900 亿美元的电子设备市场。以半导体材料为基础的信息产业已成为世界上最庞大的产业之一。

半导体材料广泛应用于各种微电子器件和集成电路、光电子器件和光电子集成电路、电力电子器件以及传感器等, 构成了微电子和光电子产业发展的坚实基础。

对于微电子和电力电子器件, 硅是应用最广泛的材料。其中晶体二极管、三极管和大量的集成电路都是以直拉(CZ)硅单晶为基础材料, 而整流器、晶闸管等电力电子器件则主要以区熔(FZ)硅单晶为基础材料。目前, 全世界 90% 以上的半导体器件是用硅材料制作的。

对于光电子器件, 一般使用具有直接带隙的化合物半导体材料, 因其本征吸收和发射都比间接带隙材料要强很多, 制成的器件有较高的效率。对于希望能在特定波长工作的激光和发光器件, 也可选用禁带宽度可随成分改变的固溶体材料, 如 InGaAs-GaAs、AlGaAs-GaAs 和 AlGaInP 等材料可制备发射波长为 0.98 μm 、0.83 μm 和 0.63 μm 的激光器。半导体发光材料从三维同质、异质结构及二维量子阱材料发展到一维量子线和零维量子点材料, 从 GaAs 基材料发展到 InP 基和 GaN 基材料, 覆盖了红、黄、橙、近、中、远红外, 绿、紫、蓝光波段。对于探测器件, 则视其工作波长范围选择不同的材料, 如红外探测器选用 HgCdTe 固溶体材料。II-VI 族和 IV-VI 族半导体薄膜在可见光发光二极管、电致发光器件、光波导、光电池、红外探测器和可调谐红外光源、激光二极管等方面有广阔的应用前景。相关材料的研究和应用集中在晶格匹配的材料体系, 如 CdTe-InSb、ZnSe-GaAs、ZnS₂Se_{1-x}-GaAs、HgCdTe-CdTe、CdMnTe-CdTe, 后几种材料分别在制备蓝色发光器件和红外探测器、光隔离器方面受到重视。

半导体材料在开发和利用太阳能方面, 也具有广阔的发展前景。使用单晶硅、多晶硅、非晶硅和 GaAs、InP、CuInSe₂ 制备的半导体太阳能电池可以把太阳能直接转换成电能。

对于温差电材料, 为了提高转换效率、适应足够高的工作温度, 要求材料的 E_g 不能太小, 温差电动势率和电导率高但热导要小。固溶半导体材料由于其组元原子的无序排列而有较小的热导, 且对电导率的影响不大, 因此适用于制备温差电器件。

对高温条件下工作的器件, 要求材料的 E_g 大, 达到本征导电的温度比较高, 从而使器件能在高温下工作。有希望应用的材料有 SiC、金刚石等。

随着外延生长工艺的发展, 已能生长出完整性好的失配异质结薄层。如 InGaAs-GaAs、GaAsP-GaAs、InAs-GaAs、InP-GaAs、GaP-GaAs、GaAsSb-GaAs 等, 这些都是发展高速电子器件、长波长光通信器件以及近红外单片电子集成器件有前途的材料。以硅为基的失配异质结构材料是现代集成电路工艺技术相容的材料体系, 如 SiGe-Si 和 GaAs-Si 等,

它们可望在微电子学、光电子学的发展中发挥作用。

目前集成电路的设计线宽正向纳米尺寸过渡, 对半导体材料的质量和参数要求越来越高。为满足低电压、低功耗、高密度、高速度、抗辐射的集成电路的要求, 近几年, 绝缘体上硅(SOI)材料的研发应用有了重大进展, 例如法国 SOITEC 公司已可批量供应 150mm、200mm 的 SMART-CUT (智能剥离) 商品 SOI 片。

从硅的能带工程出发, SiGe 应变层结构材料可用于制备各种超高速电子器件和光电子器件。利用调制掺杂 Si_xGe_{1-x}/Si 异质结的二维电子气和空穴气的高性能异质结双极晶体管(HBT), 现工作频率已达 200GHz 以上。工作在 1.3~1.5 μm 的高灵敏度、低噪声 Si_xGe_{1-x}-Si 红外探测器和利用超晶格子能带跃迁的远红外探测器也已制成, 在掺稀土元素 Er 的硅材料上已制出 LED 等器件, 进一步推动了硅集成光电子学的发展。

此外, GaN 及其固溶体薄膜材料 InGaN 是理想的蓝光 LED 材料, 同时还可制备紫外光探测器及高温、高频、大功率器件。由于 GaN 和其他材料制成的白光 LED 具有潜在的市场前景, 美国、日本、韩国和我国都分别启动了“照明工程”等国家计划开始研发, 旨在不久的将来部分或大部分代替白炽灯。有机半导体发光器件及显示屏有望在应用方面实现新的突破。

半导体材料今后将向增大直径, 提高完整性、均匀性, 提高表面质量, 减少玷污, 降低成本等方面发展。外延优化硅衬底及应变硅、SiGe、SOI、GaAs-Si 将日益显示出其重要性。其中应变硅、SiGe 和 SOI 等硅基材料因与硅集成电路工艺兼容可能发展更快。在研究开发新材料方面, 重点是高温及大功率半导体材料、GaN 等蓝光发光与激光材料、高灵敏度的红外材料等。此外, 研究各种微结构实现对其电学和光学性质的人工“剪裁”以及开发相应的微结构薄膜材料和新型器件将成为重要的研究前沿。可以预计, 未来在半导体材料方面的科技创新, 将为信息产业持续发展开辟更加广阔的前景。

参考文献

- 1 材料科学技术百科全书编辑委员会编. 材料科学技术百科全书. 上卷. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995. 8
- 2 K A 杰克逊. 材料科学与技术丛书. 第 16 卷. 半导体工艺. 屠海令等译校. 北京: 科学出版社, 1999. 22
- 3 有色金属材料咨询研究组编. 有色金属材料咨询报告. 西安: 陕西科学技术出版社, 2000. 154
- 4 Howard R Huff. J. Electrochem Soc. 2002, 149 (5): S35~S38
- 5 屠海令, 赵国权, 郭青蔚主编. 有色金属冶金、材料、再生与环保. 北京: 化学工业出版社, 2003. 392

撰稿人 屠海令

审稿人 王占国

10.2 元素半导体材料

10.2.1 概述

半导体的种类繁多,已发现在元素周期表中处于金属性和非金属性都不是很明显的ⅢA、ⅣA、VA和ⅥA族^①一些元素具有半导体性质。这种由单一元素原子组成的半导体材料称为元素半导体(elemental semiconductor)。表10.2-1列出了元素半导体及一些主要的特性参数。

表 10.2-1 元素半导体

族	元素	熔点 /℃	禁带宽度 /eV	相对介电常数	迁移率 /cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹		晶体结构
					电子	空穴	
ⅢA	B	2030	1.6	6.2			非晶态
ⅣA	C	3727	5.47	5.67	1800	1200	金刚石
	Si	1420	1.12	11.9	1350	500	金刚石
	Ge	937.4	0.67	16.0	3900	1900	金刚石
	Sn	231.9	0.082	4.5	1400	1200	灰锡(金刚石)
VA	P	44.2	2.0(白) 1.5(红)	4.1	220	350	立方/单斜
	As	817.0	1.2	—	65	60	灰砷(三方)
	Sb	630.5	0.1	5.4	3	—	非晶态
	S	119.0	2.4	3.6~4.3	—	—	?
ⅥA	Se	217.0	1.8	7.0	1.0	0.2	灰硒(三方)
	Te	449.5	0.3	5.0	900	570	六方晶系
ⅦA	I	113.7	1.3	—	—	—	?

注:“?”表示不确定。

除了典型的半导体材料锗和硅外,元素半导体也是一个不小的家族。最早获得实际应用的元素半导体是硒,早在1923年就用硒的薄膜制成了整流器,但它的纯化非常困难,以后被其他材料的整流器取代。利用硒的光敏特性制成的光敏元件(硒鼓),目前在静电复印机,激光打印机领域仍占据着重要地位。碳的一种结构形式是金刚石,纯净的金刚石是典型的绝缘体,它的禁带宽度很宽,约达5.5eV。但是由于某些杂质(如硼、氮、锂、铊等)的存在,可使它的电阻率下降多个数量级,而具有半导体性质。因为金刚石本身具有优异的性能,近来受到极大的重视,有广阔的应用前景。Ⅳ族元素中的锡,在低温下才稳定。13℃以上是金属性的白锡,13℃以下称 α -Sn(灰锡),实验表明 α -Sn是禁带宽度接近于零(0.082eV)的半金属。还有,Ⅲ族元素中的硼(B),Ⅵ族元素中的硫(S)和碲(Te),Ⅴ族元素中的磷(P)、砷(As)、锑(Sb)以及卤素的碘(I)也都具有或在一定条件下具有半导体性质(一般仅存在于它们的某种同素异形体中),但对它们的半导体特性和应用的研究不多,了解甚少。

截止到目前,同属Ⅳ族元素的锗和硅是人们最熟悉的元素半导体。从材料提纯、晶体制备和晶片加工工艺来说最为成熟,使用也最为广泛。真正作为现代半导体材料起点的是锗,它是最早实现提纯和晶体生长、最早制作晶体管的半导体材料(1947年)。由于其禁带较窄,器件工作温度相对较低,加之资源有限,它的重要地位很快被硅取代。硅以其优越的物理性质,成熟又较易产业化的制备方法以及地球上丰富的资源成为当前应用最广泛的半导体材料,是制造各类半导体器件、集成电路的最主要材料。

10.2.2 硅

(1) 概述 半导体硅是微电子工业和电力电子工业的主要基础材料,目前世界上的半导体器件90%以上是用硅材料制作的。从现代技术的发展来看,硅在微电子技术中的核心地位不会改变,在电力电子技术中的应用正在不断地拓宽。当前以信息高速公路为代表的计算机网络系统的发展,使世界经济走向全球化,加快了全球信息资源、物质资源和金融资源的运转,使其发挥巨大的效能。全球已进入IT的时代,IT已成为国民经济发展的重要支柱产业。半导体材料,特别是硅材料,已成为信息技术最关键的基础材料。

硅(silicon),元素符号Si,属周期表第三周期ⅣA族,原子序数14,原子量28.0855。它是重要的元素半导体材料。硅材料包括硅多晶、硅单晶、硅单晶晶片(研磨片、腐蚀片和抛光片)、硅外延片、非晶硅和微晶硅、多孔硅以及以硅材料为主的硅基材料(如SOI材料、SiGe-Si材料等)。半导体材料硅的研制成功与发展,为微电子学及相关的信息技术等产业的形成与发展奠定了基础。半导体硅已成为制造现代电子器件(包括集成电路、新型的功率器件等)不可缺少的主要基础材料。

硅作为半导体材料的应用始于1906年硅检波器的发明。第二次世界大战期间,用硅制作了雷达检波(混频)二极管、硅整流器。1950年制出了硅晶体管,晶体管的发明与应用,对硅的性能不断地提出了更高的要求。在提高晶体的纯度、均匀性(包括电活性及非电活性杂质分布)及晶体结构的完整性等方面开展了大量研究工作。1956年制备多晶硅的西门子法获得突破,不但使硅的纯度大幅度提高,并实现了多晶硅的产业化。在晶体制备上,1952用直拉法生长出第一颗硅单晶,相继又出现了制备单晶的悬浮区熔法。1957年又有外延工艺的问世。这些都为拓宽硅的应用领域,促进硅材料工艺技术的发展奠定了基础。从1958年发明集成电路(每个芯片仅12个元件)至今40余年,对硅的需求大幅度增加,硅材料的工艺技术和规模生产的产品质量也迅速提高。硅已成为生产规模最大,单晶直径最大(300mm已商业化,450mm还处于实验室阶段),生产工艺最完善的半导体材料。

(2) 制备方法 熔点以上的硅化学活性极强,难以直接纯化。半导体硅的纯度主要由多晶硅的纯度及多晶硅的制备工艺来保证。它是通过氟硅烷(SiHCl_3)或硅烷(SiH_4)制备的,所以氟硅烷和硅烷的提纯成为保证硅纯度的关键。

① 硅多晶(polycrystalline silicon)制备。硅多晶的制取主要有两种方法,即较多使用的 SiHCl_3 氢还原法(西门子法)和硅烷热分解法。两种方法都可以制成棒状或颗粒状硅多晶。冶金级硅与硅多晶中的主要杂质含量的比较见表10.2-2。

表 10.2-2 金属硅与硅多晶中杂质含量比较

杂质	冶金级硅/ $\times 10^{-6}$ (原子个数比)	多晶硅/ $\times 10^{-9}$ (原子个数比)	杂质	冶金级硅/ $\times 10^{-6}$ (原子个数比)	多晶硅/ $\times 10^{-9}$ (原子个数比)
Al	1500~400	<0.001	Fe	2000~3000	<0.1
B	40~80	0.2~0.007	Mn	70~100	<0.1
P	20~50	1~0.03	Ni	30~90	<0.1
Cr	50~200	<0.1	V	80~200	<0.1

① 化学文摘编辑部CAS所采用的元素族的编号方式,本篇均采用这种编号方式。

西门子法利用 SiHCl_3 作为中间产物进行精馏提纯, 然后由氢还原出的硅在炽热的硅芯(发热体)上沉积, 得到硅多晶棒体。图 10.2-1 为它的工艺流程示意图。整个工艺过

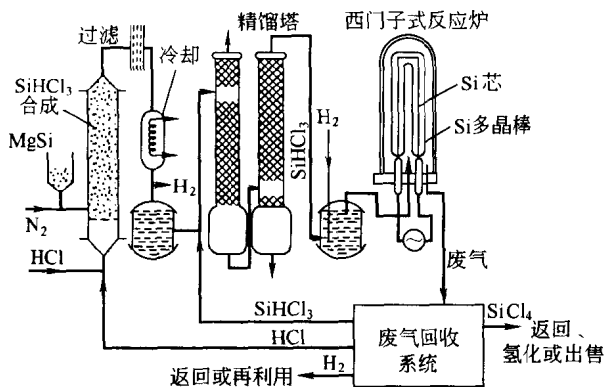
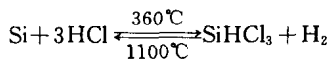


图 10.2-1 西门子法工艺流程示意图

程的实质是利用如下可逆反应使粗硅氯化得到 SiHCl_3 , 经提纯后的 SiHCl_3 与氢气一起通入还原炉, 在赤热的硅芯上使反应向左进行, 得到高纯的硅多晶。

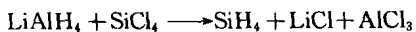


整个过程中采取减少和排除外界污染的严格措施, 同时采取防止工艺过程污染环境的措施。

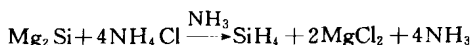
此法的优点: a. 主流程的反应在常压下进行, 设备与操作比较简单; b. 适合于规模生产; c. 纯度完全可以满足单晶的要求; d. 可生产较大直径的硅多晶棒(约 200mm)。

缺点: a. 直接回收率低(<30%); b. 大量反应的副产品如 SiCl_4 需要处理, 综合利用; c. 氯化物有较强的腐蚀性, 不可避免污染环境。

硅烷法, 最先合成硅烷的方法是利用如下反应, 反应的介质是乙醚或四氢呋喃。由于未解决爆炸问题而被弃用。



后来日本小松公司利用如下反应得到的硅烷经低温提纯再热分解成硅多晶。



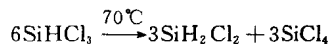
此法因消耗金属镁和液氮以至难于降低成本, 不能大规模生产。目前是用新的硅烷法进行大规模生产, 其工艺流程

如图 10.2-2 所示。

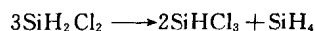
氯化反应器中, 压力 3.5MPa, 温度 500°C 发生反应



所得 SiHCl_3 在歧化反应器(1)中, 在催化剂的作用下发生以下反应



而 SiH_2Cl_2 在歧化反应器(2)中在催化剂的作用下发生以下反应



所得 SiH_4 在 2.5MPa 的压力下精馏, 然后热分解沉积成多晶硅棒。此法的优点: a. SiH_4 热分解率高, 接近 100%; b. 流程闭路, 产生的废物少, 易于处理; c. 多晶的纯度高, 适用于制备纯度要求高的单晶。缺点是: a. 热分解过程中易产生非晶硅, 多晶棒直径受到限制, 目前最大直径为 140mm; b. 工艺与设备复杂。

在流态化床内用氢还原氯硅烷或直接使硅烷热分解可得到颗粒状的硅多晶, 并可形成一定的规模生产。颗粒状硅可用于 CZ 法的连续加料, 但因表面积大易引入杂质污染。目前工业上多以西门子法生产硅多晶, 硅烷法生产的硅多晶, 因其纯度高, 用于制备要求较高的单晶。

② 硅单晶(monocrystalline silicon)制备。工业上制取硅单晶的方法主要有三种: 直拉法(vertical pulling method), 即 CZ 法(Czochralski method); 悬浮区域熔法(FZ)法(floating zone method); 磁场拉(MCZ)法(magnetic field Czochralski crystal growth)。其中 CZ 法生产的单晶占总量的绝大部分(约占 85%)。从应用的角度对硅单晶质量的基本要求是: a. 纯度高, 除有意掺入的 III 族元素或 V 族元素杂质外(用来控制硅单晶电阻率), 其他杂质特别是重金属杂质像 Cu、Fe、Ni、Co、Cr 等含量越少越好; b. 均匀性好, 这里主要指决定电阻率的 III、V 族杂质和间隙氧杂质在晶体中的分布, 特别是沿径向的浓度变化; c. 完整性, 指结晶学结构的完整, 当然绝对完整是不可能的, 主要是要求硅晶体无位错, 各类微缺陷密度要低; d. 晶体直径(要求等直径), 晶体取向(生长轴方向), 电学及其他参数如电阻率、导电类型、少数载流子寿命、氧和碳杂质含量等符合要求。

制备单晶的每种方法各有特点。

直拉法的特点: a. 可制备大直径的单晶, $\phi 200\text{mm}$ 、 $\phi 300\text{mm}$ 单晶已商品化生产, 更大直径的单晶制备处于实验阶段; b. 与区熔法相比, 设备简单, 易于操作, 掺杂方便;

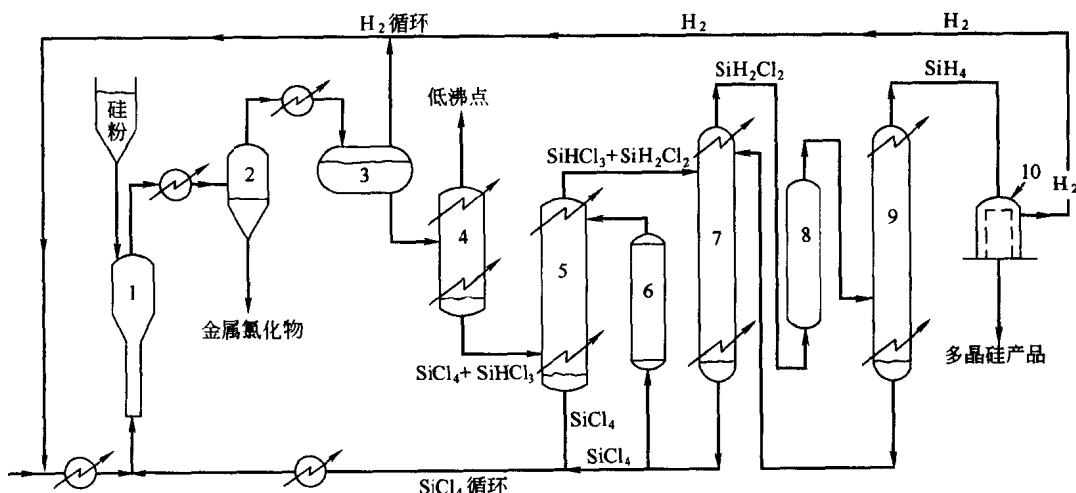


图 10.2-2 新硅烷法工艺示意图

1—氯化反应器; 2—分离器; 3—冷凝器; 4—精馏塔(1); 5—精馏塔(2); 6—歧化反应器(1); 7—精馏塔(3); 8—歧化反应器(2); 9—精馏塔(4); 10—热分解炉

c. 由于熔硅与石英坩埚的反应，晶体中的氧浓度高，硅中氧的状态及分布直接影响硅材料在使用中的性能（如硅片的机械强度、二次缺陷等），所以，制备晶体时必须考虑对氧的控制。硅中的碳杂质已公认是有害的，晶体制作工艺必须考虑降低碳的浓度，目前可达到 FZ 法的低碳水平。

悬浮区域熔化法的特点：a. 由于无坩埚，减少了外界污染，可获得纯度极高的晶体，非补偿的电阻率可达 $45000\Omega\cdot\text{cm}$ 以上，氧、碳含量低；b. 直径受到限制，目前商品单晶的直径可达 150mm；c. 中子嬗变掺杂（neutron transmutation doping）可得到较高的电阻率均匀性，并可消除杂质条纹。

磁场拉晶法的特点：a. 利用磁场可以抑制由于存在温度梯度产生的热对流，而降低或消除杂质条纹，对缺陷的产生也有一定的抑制作用；b. 可以控制氧含量的变化范围和降低氧含量；c. 可以控制电阻率较高的单晶，能达到 $200\Omega\cdot\text{cm}$ 或更高。目前，工业上使用的拉制单晶的设备多采用勾形磁场（CUSP 磁场），生长大直径单晶时用于氧含量的控制，可获得低氧含量的硅单晶。

硅单晶的制备方法详见 10.12.1 体单晶生长。

(3) 主要性质

① 基本性质。自然界没有游离状态的硅，多以化合物的状态存在。它在地壳的丰度约为 25.8%。主要原子价态是 4 价，其次是 2 价。常温下化学性质稳定，不溶于强酸，易溶于碱；高温下性质活泼，易与多种物质发生化学反应。硅在自然界的同位素及其所占的比例分别为： ^{28}Si 为 92.23%， ^{29}Si 为 4.67%， ^{30}Si 为 3.10%。常压下硅的晶体结构为金刚石型， $a=0.357\text{nm}$ ；加压至 15GPa，改变为面心立方型， $a=0.357\text{nm}$ 。硅的一些基本物理学和电学性质见表 10.2-3，表 10.2-4。

表 10.2-3 硅的物理性质

性质(参数)	数值
原子量	28.08
晶体结构	金刚石
晶格常数/nm	0.357
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	1420
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	2355
密度(固/液)/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.329/2.533
临界温度/ $^{\circ}\text{C}$	4886
临界压力/MPa	53.6
硬度(莫氏/布氏)	6.5/950
熔化热/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	1.8
蒸发热/ $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$	16(熔点)
热导率(固/液)/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	150(300K)/46.84(熔点)
线性膨胀系数/ K^{-1}	2.6×10^{-6}
表面张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	736(熔点)
比热容/ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	0.7

表 10.2-4 硅的电学性质

性质(参数)	数值
禁带宽度(25 $^{\circ}\text{C}$)/eV	1.12(间接 $\langle 100 \rangle$ 跃迁)
迁移率(室温)(电子/空穴)/ $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	1350/500
原子密度/ cm^{-3}	5×10^{22}
本征载流子密度/ cm^{-3}	1.45×10^{10}
本征电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	2.35×10^5
介电常数	11.9
导带等效态密度 $N_{\text{C}}/\text{cm}^{-3}$	2.9×10^{19}
价带等效态密度 $N_{\text{V}}/\text{cm}^{-3}$	1.06×10^{19}
有效质量(m^*/m_0)	
电子	$m_1=0.97$ $m_t=0.19$
空穴	$m_{\text{pl}}=0.167$ $m_{\text{ph}}=0.50$

注： m_1 表示纵向； m_t 表示横向； m_{pl} 表示轻空穴； m_{ph} 表示重空穴。

② 硅器件和集成电路制造所涉及的几个重要性质

a. 掺杂(doping)。电阻率是决定硅器件工作特性的最重要参数。一般情况下半导体硅的电阻率决定人为掺入的 III, V 族元素的量。硅的主要掺杂剂：P, As 和 Sb——施主杂质；B——受主杂质。电阻率从 $10^{-3}\sim 10^2\Omega\cdot\text{cm}$ 之间对应掺杂剂的量约在 $10^{19}\sim 10^{13}\text{at}/\text{cm}^3$ 范围(at 表示原子)。通常在晶体制备时，掺入一定量的杂质，控制晶体的导电类型和电阻率。表 10.2-5 列出了这些杂质的相关性质。图 10.2-3 为掺杂浓度与硅电阻率的关系。

表 10.2-5 硅中常用掺杂剂的性质

元素	类型	电离能 /eV	平衡分凝系数	最大溶解度 /at $\cdot\text{cm}^{-3}$	扩散系数(1000 $^{\circ}\text{C}$) / $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
B	受主	0.045	0.8	8×10^{20} (1410 $^{\circ}\text{C}$)	3.5×10^{-13}
Al	受主	0.057	2.0×10^{-3}	2×10^{19} (1100 $^{\circ}\text{C}$)	2.0×10^{-12}
Ga	受主	0.065	8.0×10^{-3}	4×10^{19} (1250 $^{\circ}\text{C}$)	4.0×10^{-13}
In	受主	0.16	4.0×10^{-4}	约 1×10^{18} (1320 $^{\circ}\text{C}$)	8.0×10^{-14}
P	施主	0.044	3.5×10^{-1}	1.3×10^{21} (1200 $^{\circ}\text{C}$)	3.0×10^{-13}
As	施主	0.049	3.0×10^{-1}	1.8×10^{21} (1150 $^{\circ}\text{C}$)	2.0×10^{-14}
Sb	施主	0.039	2.3×10^{-2}	7×10^{19} (1325 $^{\circ}\text{C}$)	1.0×10^{-14}

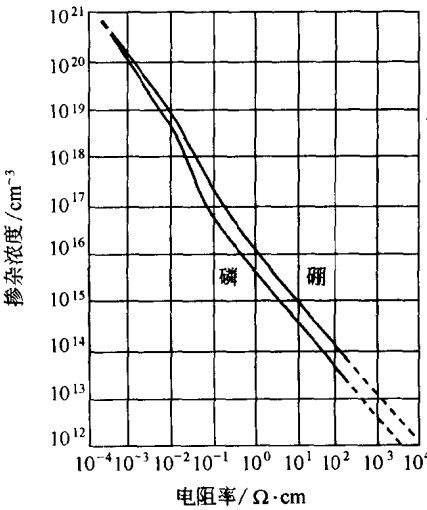


图 10.2-3 掺杂浓度与硅电阻率的关系

b. 少数载流子寿命的控制。少数载流子寿命（少子寿命）对硅材料的纯度和晶格结构的完整性非常灵敏，引入极少量起复合中心作用的一些金属杂质，可导致少子寿命大幅度的降低。少子寿命一般以微秒(μs)表示。少子寿命也常用来作为表征材料纯度和晶体结构缺陷的一个参数。另一方面，少子寿命与器件的一些参数密切相关。一般就双极器件的导通特性、阻断特性及太阳能电池而言，要求少子寿命高些。对于开关器件而言，则应采取措施降低少子寿命。表 10.2-6 列出了硅中一些降低少子寿命的金属杂质的性质。

表 10.2-6 硅中一些金属杂质的性质

元素	类型	平衡分凝系数	最大溶解度 /at $\cdot\text{cm}^{-3}$	扩散系数(1100 $^{\circ}\text{C}$) / $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
C	施主/受主	4.0×10^{-4}	1.5×10^{18} (1300 $^{\circ}\text{C}$)	1.3×10^{-4}
Au	施主/受主	2.5×10^{-5}	1.2×10^{17} (1300 $^{\circ}\text{C}$)	1.5×10^{-6}
Ag	施主/受主	约 1×10^{-6}	2.0×10^{17} (1350 $^{\circ}\text{C}$)	2.0×10^{-9}
Fe	施主	8.0×10^{-6}	2.5×10^{16} (1320 $^{\circ}\text{C}$)	7.0×10^{-6}
Ni	受主	3.0×10^{-5}	8.0×10^{17} (1300 $^{\circ}\text{C}$)	8.0×10^{-5}
Co		8.0×10^{-6}		
Cr		1.1×10^{-5}		

表 10.2-7 SiO₂ 的主要物理性质

氧化方法	密度/g·cm ⁻³	折射率(λ=546nm)	电阻率/Ω·cm	介电常数	介电强度/×10 ⁶ V·cm ⁻¹
干氧	2.24~2.27	1.460~1.466	(3~20)×10 ⁵	3.4(10kHz)	9
湿氧	2.18~2.21	1.435~1.458		3.82(1MHz)	
水汽	2.00~2.20	1.452~1.462		3.2(10kHz)	
热分解淀积	2.09~2.15	1.43~1.45	10 ⁷ ~10 ⁸	3.54(1MHz)	5~6
外延淀积	2.3	1.46~1.47	(7~8)×10 ¹⁴		

c. 硅的氧化性质。高温下硅在氧气气氛中可以被氧化, 形成覆盖在硅表面上的二氧化硅膜。SiO₂ 有极高的化学稳定性, 不溶于水, 与酸 (HF 除外, 可被 HF 腐蚀, 溶解) 也不起作用。它有很好的绝缘性能。人们发现, 杂质元素 B、P、As、Sb 等在二氧化硅中的扩散速度比在硅中慢得多, 如果硅表面覆盖一层二氧化硅膜, 它可以阻止这些杂质向硅中的扩散。1960 年, 人们把二氧化硅膜用作晶体管选择扩散的掩蔽膜, 导致了硅平面工艺的诞生, 使硅器件制造进入了一个崭新的阶段。在平面工艺的基础上, 硅器件技术不断发展进步, 形成了集成电路制造工艺。为满足器件和集成电路生产的要求, 研制出了多种制备 SiO₂ 的方法, 如高温热氧化、化学气相沉积 (CVD)、阴极溅射、阳极氧化、外延淀积等。表 10.2-7 列出了常用的一些方法制备的 SiO₂ 膜的主要物理性质。SiO₂ 的用途: 可以作为重掺衬底材料的“背封”, 防止外延过程中的自掺杂效应对系统的沾污; 在电路中作为选择扩散的掩模、器件表面的保护和钝化膜; 也可作为集成电路的隔离介质和绝缘介质、MOS 场效应晶体管的绝缘栅材料等。

(4) 应用 半导体硅材料主要用于制作各种集成电路, 诸如各种存储器、处理器等, 以及各类电力电子器件, 如各种类型的晶闸管 (包括双极型、MOS 型)、绝缘栅双极晶体管 (IGBT)、增强电子注入栅极晶体管 (IEGT)、高压集成电路 (HVIC)。硅还用来制备半导体太阳能电池, 电视传送的摄像器件-电荷耦合器件 (CCD) 以及各种类型的敏感器件 (如热敏、光敏、压敏、磁敏器件), 射线探测器 (计数管), 红外窗口, 微波器件等。

10.2.3 锗

(1) 概述 锗 (germanium), 元素符号 Ge, 属周期表第三周期ⅣA 族元素, 原子序数 32, 原子量 72.61。是重要的元素半导体材料。

锗为稀有元素, 地壳中含量仅约 4×10⁻⁶。因为锗亲硫, 多金属的硫化矿和硫化铅矿中含锗较高, 是锗的主要来源。表 10.2-8 列出了几种锗的矿物, 含锗量均不多。锗

表 10.2-8 几种锗的矿物

矿物名称	化学式	锗含量/%
硫银锗矿	4Ag ₂ S ₁ GeS ₂	6.7
锗硫银锡矿	4Ag ₂ S(Sn, Ge)S ₂	1~18
锗石	3Cu ₂ S ₁ FeS ₂ ·2GeS ₂	7~8
硫银铅锗矿	(Pb, Ag, Ge, Sb) ₂ S ₂	4.0
硫锗铁矿	(Fe, Cu, Ge, As) ₂ S ₂	7~8

的氧化物溶于水, 可被植物吸收, 所以褐煤原煤中含有锗。1886 年德国化学家温克勒 (Winkler) 从硫银锗矿中分离出锗。1920 年在西南非发现锗石, 促进了锗的研究与发展。1930 年德国法兰克福成立了第一个生产 GeO₂ 的公司。1935 年美国伊格-皮切耳工业公司开始从炼锌过程中回收锗。1941 年西门子子公司发明了点接触锗二极管。第二次世界大战期间, 贝尔电话实验室第一次获得电阻率 10~20Ω·cm 的高纯锗, 并用它制成高反压整流器。1947 年诞生了第一

只锗晶体三极管。锗作为第一代半导体材料, 在电子工业中引起重视, 生产发展迅速。20 世纪 50~60 年代锗是主要的半导体材料。60 年代后期由于硅生产技术的进步, 成本降低, 硅器件平面工艺和集成电路的先后出现, 使硅器件逐步代替了锗器件。锗器件从 20 世纪 60 年代占 90% 下降到 20 世纪 80 年代的 10% 以下。当前, 由于锗优良的红外光学性能, 在红外领域中仍然是不可替代的材料。

(2) 制备方法

① 富集。单独的锗矿很少, 主要是从硫化锌矿炼锌的副产物和燃煤产生的煤灰、烟尘中提取锗。一般将原矿磨碎, 浮选后进行硫化、氯化或还原挥发物得到锗富集物烟尘, 根据锗品位的高低对烟尘进行氯化、蒸馏或湿法再富集。一般湿法再富集采用硫酸浸出。含锗的浸出液用镁盐、锌粉或单宁酸沉淀, 获得含锗 5%~20% 的锗精矿。

② 提纯。在搪瓷釜内, 锗精矿与一定浓度的盐酸共热, 把锗氯化成低沸点 (83℃) 的四氯化锗, 蒸出的粗 GeCl₄ 经多级蒸馏得到光谱纯的 GeCl₄。再用超纯去离子水 (>10MΩ·cm) 水解得到 GeO₂, GeO₂ 经过滤烘干后, 再在 700℃ 以上用氢还原成锗粉。锗粉经 1000℃ 熔成锗多晶锭, 即常称的粗锗, 它的杂质含量在百万分之几。利用区域熔法提纯的方法可进一步提高纯度, 一般经多次区域熔提纯, 去掉杂质富集端, 得到高纯锗, 杂质含量约为 4×10⁻¹³/cm³, 相应的电阻率约为 50Ω·cm。

③ 单晶制备。采用直拉法 (CZ 法) 从熔体中拉制一定直径, 晶向的锗晶体。原料采用高纯区熔锗, ρ>20Ω·cm。n 型掺杂剂多用 As, Sb; p 型掺杂剂多用 Ga, In。盛熔锗的坩埚可用石英或高纯石墨制成, 石墨坩埚在高温下不变形, 热导好。锗在熔点时的蒸气压低 (10⁻⁶~10⁻⁷mbar^①), 拉晶可在真空中也可在保护气氛下 (如 H₂, Ar 等) 进行。

(3) 主要性质 室温下, 锗在干燥空气中稳定, 加热至 575℃ 时可与氧反应。加热时在 Cl₂, Br₂ 中燃烧生成锗的卤化物 (四卤化锗)。常温下溶于 3% 的双氧水 (H₂O₂) 中, 加热可加快溶解速度。锗在室温下可迅速溶解于 HNO₃ 和 HF 的混合液中。浓 H₂SO₄ 和碱对锗的作用缓慢。熔融碱可以溶解锗和各种形态的 GeO₂。锗与碳不反应。室温下无延展性, 600℃ 时可塑, 700℃ 能弯曲、挤压、拉伸。由熔体凝固时体积膨胀 5%。室温下的纯锗不导电, 含有微量的Ⅲ、Ⅴ族杂质时电阻率显著下降。锗的物理性质见表 10.2-9。

(4) 应用 虽然自 20 世纪 60 年代开始在电子工业中硅逐步取代锗, 到了 70 年代除少量的大功率管外锗晶体管几乎被硅代替, 但由于锗新用途的开发, 材料的消耗量并没减少, 今后还会逐年增加。锗的主要用途如下。

① 红外光学。由于锗的机械强度大, 化学稳定性好, 易于加工, 介电常数大, 折射率高, 对 2.5~14μm 的红外光是透明的。因此, 在具重要军事意义的热成像系统中, 锗是制作窗口、透镜、棱镜、滤光片和转鼓等的重要材料。由于锗的折射率较大, 用作红外透镜时具有成像距离小的优越性, 目前任何其他红外材料尚难取代锗的位置。锗硫系玻璃是易于加工、化学稳定性好的红外材料, 可用作锗透镜成像系统中的消色差元件, 提高热成像系统的分辨率。

① 1mbar=10²Pa。

表 10.2-9 锗的一般物理性质

晶体结构	金刚石型
晶格常数/nm	0.357
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.327
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	937.4
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	2830
熔化热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	488.84
蒸发热/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	4605
比热容(0~100 $^{\circ}\text{C}$)/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.3095
热导率(300K)/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.65
线膨胀系数(0~300K)	6.1×10^{-6}
硬度 莫氏	6
布氏	190
断裂模量/MPa	724
表面张力(937 $^{\circ}\text{C}$)/ $\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$	0.0015
折射率(2m)	4.25
折射率温度系数(2.5m)/ $\text{dm} \cdot \text{dJ}^{-1}$	5.25×10^{-4}
本征电阻率(27 $^{\circ}\text{C}$)/ $\Omega \cdot \text{cm}$	47
禁带宽度(300K)/eV	0.67
电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	3900 ± 100
空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1900 ± 50

② 光通讯。锗的化合物是石英系光导纤维的重要掺杂剂，用来提高纤芯的折射率，减少色散和传输损耗。

③ 催化剂。锗是制造聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的催化剂。这种 PET 树脂透明，无毒，广泛用作饮料、食品、化妆品的容器和包装。

④ γ 射线探测器。Ge(Li) 探测器是主要的核辐射探测器之一，在核科学、医学、石油、探矿诸方面有广泛应用。

⑤ 半导体器件。锗主要用于制作雪崩光电二极管，高速开关器件以及低温红外探测器，低温温度计等。

⑥ 其他方面。用作 GaAs 太阳电池的衬底。由于 GaAs 太阳电池的效率 (与硅太阳电池相比)，是卫星的主要电源。Ge 与 GaAs 的晶格失配小，Ge 的硬度，强度均大于 GaAs，又易于加工，价格相对 GaAs 低。因此 GaAs-Ge 太阳电池的需求量不断增大。

10.2.4 金刚石

(1) 概述 金刚石 (diamond) 是一种碳结晶变体。有多种多样的结晶形态，常见的有八面体和十二面体。在金刚石结构中每个碳原子为四价状态，即 sp^3 杂化状态。碳原子以这种杂化轨道与 4 个相邻的碳原子构成共价键 (四价)，键长 0.154nm，键角 $109^{\circ}28'$ ，有立方晶体和六方晶体。天然金刚石晶体 (又称钻石) 储量很少。它的半导体性质是在 1952 年由 Custer 发现的。20 世纪 50~60 年代，用高压法合成人造金刚石技术获得成功，开展了人造金刚石制备半导体器件的实验工作。以后更多的工作是用化学气相沉积方法制备金刚石薄膜 (20 世纪 80 年代) 及在薄膜上进行金刚石器件的研究。总的来说，金刚石半导体性能利用仍处于基础实验和开发的阶段。由于金刚石具有某些优异的性能，可望用金刚石 (薄膜) 制成在恶劣条件下工作的高频、高压和大功率的器件。

(2) 制备方法 金刚石的天然储量很少，一般用人工方法合成。

① 高温高压法。这是早期制备金刚石的主要方法，以石墨为原料，金属作为催化剂，在高温高压下制成的金刚石为离散的小晶粒。成本昂贵。

② 爆炸法。利用爆炸产生的高温和高压，使碳原子形成金刚石结构的排列。这种方法可制得微粒状金刚石，在电

子学方面很有实用价值。

③ 薄膜的制备。采用化学气相沉积 (CVD) 和物理气相沉积 (PVD) 生长金刚石薄膜。例如以碳氢化合物为原料 (CH_4)，与大量氢气混合，用热分解化学气相沉积法，在金刚石或非金刚石衬底上生长金刚石薄膜或类金刚石薄膜。化学气相沉积的方式还有：直流等离子体 CVD，射频等离子体 CVD，微波等离子体 CVD，离子束增强 CVD 等。虽早在 20 世纪 50 年代已开始薄膜的制备，直到 20 世纪 80 年代以后才生长出了真正的金刚石薄膜。但总的来讲，半导体金刚石的人工制造工艺还远不及其他半导体材料那样成熟。

(3) 主要性质

① 单晶体金刚石的一些性能列于表 10.2-10。

表 10.2-10 单晶体金刚石与硅、砷化镓性能比较

性能	单晶体金刚石	Si	GaAs
禁带宽度/eV	5.45	1.12	1.42
电子饱和速度/ $\times 10^6 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	24.8	9.9	19.8
电子迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1900	1350	8500
空穴迁移率/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1500	500	400
介电强度/ $\text{MV} \cdot \text{cm}^{-1}$	7	0.37	0.4
相对介电常数	5.55	11.9	13.2
热导率/ $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	20	1.40	0.54

② 半导体金刚石的掺杂。掺杂是调制半导体材料导电性能的关键。从目前的实验结果表明，仅有 III 族杂质硼 (B)、V 族杂质氮 (N_2) 等能影响金刚石的电导。掺硼后的金刚石可以显示 p 型导电类型，但其电离能约为 0.37eV，较硅中的多数掺杂杂质的电离能几乎大近 10 倍。目前仅有 p 型金刚石材料的电阻率可以控制在有使用价值的范围。氮在金刚石中有不同的存在状态。在一般天然金刚石中，氮原子呈聚集态，在少数的天然金刚石和多数高压合成的金刚石中，氮处于孤立的替位态。前者又称 Ia 型金刚石，其中在氮浓度低于 $10^{18}/\text{cm}^3$ 时称 IIa 型金刚石。后者称 Ib 型金刚石，它可吸收可见光至紫外光，呈黄色，n 型，光电导阈值为 2eV，热激活能 1.6~1.7eV。金刚石中氮的能级很深，目前来看掺氮金刚石还很难有实际应用价值。

杂质 As、P 等在金刚石中的能级很深，不能或很难调制其电导；某些元素 (如 P) 是采用离子注入法掺杂，但即使经 1450 $^{\circ}\text{C}$ 的高温退火也不能消除辐照 (注入) 损伤。就目前来讲，还得不到电阻率范围可应用的 n 型金刚石，因此限制了金刚石的应用。

(4) 今后的发展 多年来，人们一直在寻求半导体金刚石在电子器件领域中的应用。1956 年利用天然金刚石制成了点接触整流器。1982 年 Prins 制成肖特基二极管，在 250 $^{\circ}\text{C}$ 时正向压降仍有 2~3V。1987 年有人对天然金刚石用硼离子注入得到了 p⁺ 区，As 离子注入得到了 n 区，制成了 npn 横向晶体管，共发射极电流增益接近于 1。利用硼掺杂的合成金刚石曾制成 700 $^{\circ}\text{C}$ 下工作的肖特基二极管和 510 $^{\circ}\text{C}$ 下有功率增益的点接触晶体管。也有人试图制作金刚石光发射二极管 (LED)，结果不乐观。总之，虽然不断试验、开发，也取得了进展，但制得的器件性能与实际使用的要求尚存在较大差距。

在用于电子器件的金刚石半导体材料中，薄膜是最有前途的。由于金刚石材料具有宽禁带、高热导率、高临界击穿电场、高电子饱和速度以及低介电常数等优异性能，一直受到人们的极大重视。由于这些特征，使金刚石材料特别适合制造高性能的电力电子器件。它的高导热性还有可能被用来改善耗散功率很高的 VLSI 的传热性能。金刚石薄膜的电子迁移率和空穴迁移率几乎相等，这在其他半导体中几乎没

有,这一特征为设计和制造互补型的器件带来很多便利。有可能用于制作高频大功率的 C-MOS 器件,这样会大大降低应用电路中的器件功耗,简化控制电路的设计。此外,金刚石在大部分红外区和紫外区是透明的,预期在光电子学领域具有潜在应用价值。宽禁带的半导体材料极易与金属形成较高的肖特基势垒,这样在未来用金刚石制造的肖特基势垒二极管,它的反向漏电流会非常小,有效的工作温度会非常高。但是,目前还存在不少问题和困难。如掺杂的困难,特别是现在尚无合适的浅施主杂质;CVD 金刚石膜还存在严重的结构缺陷,像位错、高密度晶界、非金刚石碳相、各种杂质等,影响载流子迁移率和电子-空穴的复合寿命;一般的 CVD 膜生长单晶困难,且表面质量不好;寻求合适的掩模难,应发展金刚石的选择性生长。

参考文献

- 1 余思明. 半导体硅材料学. 湖南: 中南工业大学出版社, 1992. 360
- 2 费子文, 徐大铨主编. 中国冶金百科全书(金属材料). 北京: 冶金工业出版社, 2001. 485, 594, 1238
- 3 曾汉民, 李成功, 干福熹等主编. 高新技术材料要览. 北京: 中国科学技术出版社, 1993. 614
- 4 庄同曾主编. 集成电路制造技术. 北京: 电子工业出版社, 1987. 83, 101
- 5 顾祖毅, 田立林, 富力文等. 半导体物理学. 北京: 电子工业出版社, 1995. 1, 219, 357

撰稿人 翟富义
审稿人 钱家骏

10.3 化合物半导体材料

1833年法拉第发现化合物 Ag_2S 具有负的电阻温度系数,使其成为历史上发现最早的半导体材料。1906年Dunwoody发明了SiC检测器,开始了半导体在无线电方面的应用。1927年Grondahl和Geiger设计并制出了第一个实用的 Cu_2O 整流器。此后,随着对Si、Ge半导体研究的不断深入,尤其是1947年晶体管的发明,使半导体材料研究和应用成为现代科学技术的重要领域。

目前已知的无机二元化合物半导体(compound semiconductor)有600多种,其中氧化物、硫属化合物有250多种,卤化物约200种。它们之中,绝大多数还未能制出其单晶或外延材料,有关它们的电学、热学、光学性质的数据或描述,还不能认为都是可靠的,了解它们的应用潜力还需要较长时间的研究。目前已经得到实用的二元化合物半导体材料只有部分Ⅲ-V族化合物,Ⅱ-VI族化合物及少量Ⅳ-Ⅳ族、Ⅳ-VI族化合物等。本章主要介绍这些材料,其他三元或四元化合物半导体(固溶体半导体)见第10.4章。

10.3.1 Ⅲ-V族半导体材料

(1) 概述 Ⅲ-V族半导体(Ⅲ-V semiconductor)是周期表中ⅢA族元素B、Al、Ga、In和VA族元素N、P、As、Sb所化合的15种化合物,即BN、BP、BAs、AlN、

AlAs、AlP、AlSb、GaN、GaAs、GaP、GaSb、InN、InAs、InP、InSb。这些材料的基本性质列于表10.3-1。另外几种化合物,如InBi、TlBi、TlSb,不具有半导体性质。

自1952年德国科学家Welker指出,ⅢA-V A族(以下简称为Ⅲ-V族)化合物具有与Si、Ge相类似的半导体性质以来,对它们的性质、制备工艺和器件应用研究都取得了巨大进展,并在微电子和光电子学方面得到日益重要和广泛的应用。

(2) 一般性质 目前得到实用的Ⅲ-V族半导体化合物是GaAs、InP、GaP、GaN、InSb等,由表10.3-1可以看出,与目前大量使用的半导体材料Si相比,它们具有以下独特性质:①带隙较大,大部分实用的化合物的 E_g 都在1eV以上,因而所制器件可耐受更大功率,工作温度更高;②大都为直接跃迁型能带,因而其电光转换效率较高,适于制作光电器件,如LED、LD、太阳能电池等,GaP虽然是间接跃迁能带,但由于其 E_g 较大,掺入等电子杂质(如N、O等)所形成的束缚激子发光仍可得到较高的发光效率,是大量生产红、黄、绿色LED的主要半导体材料之一;③电子迁移率高,因而很适合于制备高频、高速器件。另外,这类材料还具有一些各自的特性,如抗辐射性强、霍耳效应、磁阻效应等,适于制作宇航用器件、霍耳器件等。

表 10.3-1 二元(ⅢA-V A)化合物半导体的基本性质

半导体	晶体结构	晶格常数(300K)/nm	共价半径/nm	带隙 E_g (300K)/eV	本征载流浓度(300K)/ cm^{-3}	迁移率(300K)/ $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	
						电子	空穴
BN	H ^① S ^②	$a=0.2504$ $c=0.6661$ 0.3166	0.088,0.070	3.3~5.8(H),d ^④ 6.4(S),i ^⑤			
BP	S	0.4538	0.110	2.2,i		120	500
BAs	S	0.4777		1.85(计算),i 0.67(测量),i			
AlN	W ^③	$a=0.3110$ $c=0.4980$	0.126,0.070	6.24,d		300	14
AlP	S	0.5463	0.110	3±0.3(计算),i 2.5(测量),i		80	450
AlAs	S	0.5660	0.118	2.15,i		294	
AlSb	S	0.6134	0.136	1.62,i		200	400
GaN	W	$a=0.3189$ $c=0.5182$	0.126,0.070	3.4,d		900	10
GaP	S	0.5447	0.110	2.27,i		150~160	120~135
GaAs	S	0.5653	0.118	1.42,d	1.3×10^6	8500~10500	320~430
GaSb	S	0.6096	0.136	0.75,d		7700	1000
InN	W	$a=0.3540$ $c=0.5704$	0.144,0.070	2.05,d		4400(理论值)	
InP	S	0.5868	0.110	1.35,d	6.9×10^7	5400	150
InAs	S	0.6058	0.118	0.35~0.46,d	8.1×10^{14}	3300	450
InSb	S	0.6480	0.136	0.18,d	1.4×10^{16}	$7 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$	850

半导体	有效质量(m^*)		介电常数(300K)		密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点 /K	熔点时蒸气压 /MPa	热膨胀系数 / $\times 10^{-6} \text{K}$	热导率 / $\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	硬度 Mohs	折射率
	电子	空穴	ϵ_0	ϵ_∞							
BN			5.6, $\parallel c$ 轴 6.9, $\perp c$ 轴 7.1(c)	4.10 4.95 4.5	2.23	3200	7×10^3 , N_2 压	1.8	8~13	2	2.13, $\parallel c$ 轴 1.65, $\perp c$ 轴
BP	0.67	0.042	11.0		2.97	3300	1×10^5 , P 压	3.65	3.6		3.0~3.3
BAs					5.22	2300					

续表

半导体	有效质量(m^*)		介电常数(300K)		密度 /g·cm ⁻³	熔点 /K	熔点时蒸气压 /MPa	热膨胀系数 /×10 ⁻⁶ K	热导率 /W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹	硬度 Mohs	折射率
	电子	空穴	ϵ_0	ϵ_∞							
AlN	4.16		9.2	4.8	3.26	3100		4.4	2.6~3.2		2.0
AlP			9.8	7.5	2.36	2820			0.9~1.3	5.5	3.1
AlAs	0.11	0.22	10.06	8.16	3.74	2013±20		5.2	0.84		
AlSb	1.8, $\parallel$ [100] 0.3, $\perp$ [100]	0.34 0.12	12.04	10.24	4.2	1335	4×10 ⁻³	3.8	0.59		3.0~3.4
GaN	0.27	0.8	10.4, $\parallel$ c 轴 9.5, $\perp$ c 轴	5.8 5.4	6.1	1770		5.4~7.2	1.1		2.4~2.6
GaP	0.25, $\parallel$ [100] 4.8, $\perp$ [100]	0.67 0.17	11.1	9.1	4.13(固) 4.60(液)	1743	3.0	5.81	1.0	5	3.2~3.9
GaAs	0.063	0.5 0.08	12.4	10.6	5.26(固) 5.71(液)	1510±3	0.098	6.0	0.5	4.5	3.25
GaSb	0.045	0.28 0.05	15.7	13.5	5.61(固) 6.06(液)	975	<10 ⁻⁴	6.7	0.33	4.5	3.7
InN	0.12	0.5 0.17	15.3	8.4, 9.3	6.88	1473	3.0				
InP	0.26	0.6 0.12	12.56	9.61	4.78(固) 5.15(液)	1331	2.5	4.3	0.7		
InAs	0.03	0.39 0.026	15.2	12.3	5.66(固) 5.90(液)	1216	0.033	5.2	0.26		
InSb	0.0136	0.34 0.015	16.8	15.7	5.78(固) 6.48(液)	802±3	1.33×10 ⁻¹⁰	5.1	0.18		

①六角；②闪锌矿；③纤锌矿；④直接跃迁；⑤间接跃迁。

(3) 晶体结构、化学键和极性 除少数几种化合物，如 AlN、GaN、InN 在常温常压下为纤锌矿结构外，其余Ⅲ-V 族化合物均为闪锌矿结构（BN 还可结晶为六角结构）。闪锌矿结构除晶格中每个原子最近邻是不同原子外，与金刚石结构（即 Si 的晶体结构）是完全一样的（见图 10.3-1），每个原子最近邻有 4 个另外一种原子，配位数为 4，若该原子位于一个正四面体的中心，则 4 个最近邻原子处于四面体顶角，故它们的化学键也称为四面体键，键角为 109°28'。这种结构也可看成Ⅲ族原子所构成的面心立方晶格与 V 族原子所构成的面心立方晶格沿体对角线（〈111〉方向）1/4 处穿插而成。这种晶体结构的空群为 F43m，它是非中心对称的，纤锌矿结构是闪锌矿结构中两种（111）面层绕 [111] 轴旋转 180°而成，而具有六角对称性。这种结构属于空间群 P6₃mc，也是非中心对称的。它沿立方 [111] 方向的堆垛次序是 ABCABC…，而沿六角 [0001] 方向的堆垛次序是 ABAB…

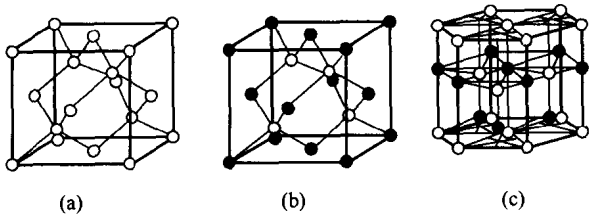


图 10.3-1 几种矿石晶体结构

- (a) 金刚石晶胞 (unit cell of diamond);
(b) 闪锌矿晶胞 (unit cell of sphalerite);
(c) 纤锌矿晶胞 (unit cell of wurtzite)
○、●分别为组成化合物的两种元素的原子

Ⅲ-V 族化合物的化学键除共价键外，还有一定成分的离子键，使其化学键有一定的极性，离子键成分的大小与两种原子负电性之差有关，两者之差越大，离子键越强，极性也越强。表 10.3-2 给出了这些化合物的负电性差与离子键成分的相关数据。

化学键与半导体材料之间性质变化有一定的对应关系，元素半导体是单纯的共价键，在同一族中，其原子序数越大，共价键的键合能越小，使其熔点越低，带隙也越小。化

合物半导体也基本上是这样，即其组成元素的原子序数和越大，其熔点越低，带隙越小（见图 10.3-2）。

表 10.3-2 Ⅲ-V 族化合物半导体的负电性差与离子键成分

Ⅲ-V 族化合物	平均原子序数 Z	负电性差	离子键所占比例/%
BN	6	1.0	22
AlN	10	1.5	43
GaN	19	1.5	43
InN	28	1.5	43
BP	10	0.1	0.5
AlP	14	0.6	8
GaP	23	0.6	8
InP	32	0.6	8
BAs	19	0	0
AlAs	23	0.5	6
GaAs	32	0.5	6
InAs	41	0.5	6
BSb	28	0.1	0.5
AlSb	32	0.6	8
GaSb	41	0.6	8
InSb	50	0.6	8

Ⅲ-V 族化合物体的极性还与其晶体结构密切相关，由于其闪锌矿结构，在 [111] 方向上，是由一系列Ⅲ族原子和 V 族原子组成的双原子层（电偶极层）依次排列而成的，[111] 及 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 不是等效的，因而具有极性。见图 10.3-3，可以看到，沿 [111] 方向看去，双原子层中的Ⅲ族原子层在 V 族原子层的后面，而从 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向看去，正相反。Ⅲ族原子周围电子云分布与 V 族原子周围不同，双原子层成为电偶极层，[111] 轴就是一极性轴，(111) 面和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上化学键结构、有效电荷不同，各为电偶极层的一边。

Ⅲ-V 族化合物的极性对其物理、化学性质有以下几方面的影响。

① 主要解理面不是 {111} 而是 {110}。一般情况下，面心立方晶体中 {111} 面的面间距最大，相邻晶面间，单位面积上键数最少，是晶体的解理面，如 Si、Ge 的解理为 {111} 面。对闪锌矿结构的Ⅲ-V 族化合物来说，虽然也是面心立方晶格，由于其 {111} 面间带异性电荷的Ⅲ族、V 族原子的相互作用，有一定的库仑引力，使其分离较困难，不是

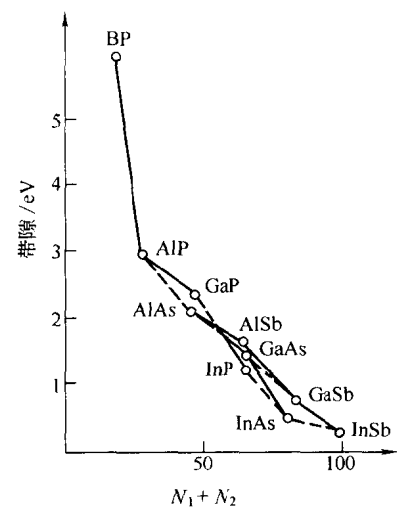


图 10.3-2 Ⅲ-V 族化合物原子序数和 ($N_1 + N_2$) 与带隙的关系

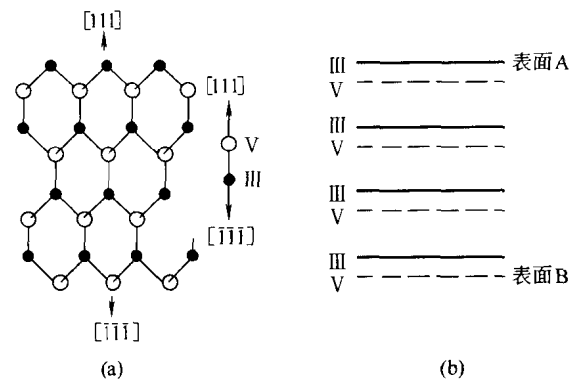


图 10.3-3 Ⅲ-V 族化合物晶体原子排列在 $[110]$ 面上的投影

(a) 闪锌矿结构在 (110) 面上的投影；

(b) 显示 $[111]$ 方向和 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 方向的差别

主要的解理面；而 $\langle 110 \rangle$ 面是由数目相同异类原子组成，相邻晶面间没有库仑引力，分离较容易，而成为主要解理面。

② 对一些特定腐蚀剂的腐蚀行为不同。对于含氧化剂的腐蚀液，V 族原子面（常称为 B 面）原子由于负电性较大，比 III 族原子面（称为 A 面）原子化学活性强，更易于氧化，故 B 面腐蚀速度更快。因而常用腐蚀法判断晶体的 A、B 面。

③ 按 $\{111\}$ 方向生长晶体时，A、B 面的生长速度和晶体完整性、成晶难易程度都有差别：沿 B 面易于生长出单晶，单晶位错密度也较低，这可能是 B 面原子负电性较大，B 具有四面体键，价键畸变小，基本上保持原来的四面体结构。当然，极性对晶体生长的影响也不是绝对的，文献中也曾报道过，在用水水平区熔法生长 $\{111\}$ GaAs 单晶时，沿 $\{111\}$ 和 $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ 方向生长，并未发现上述差别，由于晶体生长是个较为复杂的相变过程，弄清极性对晶体生长的影响，尚需进行更深入的研究。

(4) 主要的Ⅲ-V族化合物

① 砷化镓 (gallium arsenide)。GaAs 目前生产量最大，应用最广泛，因而是最重要的化合物半导体材料，也是仅次于 Si 的最重要的半导体材料。

a. GaAs 的能带结构。300K 时 GaAs 能带结构示于图 10.3-4，其特点主要有如下几方面。④ 导带极小和价带极大均处于布里渊区中心，即波矢 $k=0$ 处，是典型的直接跃迁

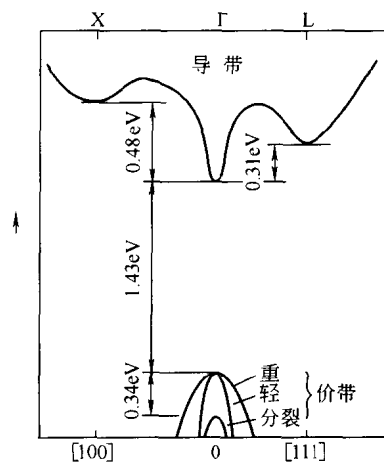


图 10.3-4 GaAs 的能带结构 (300K)

型能带，这使 GaAs 具有较高的电光转换效率，是制备多种光电器件的优良材料。⑤ 双重简并价带极大值在 $k=0$ 处，且第 2 个自旋轨道分裂价带在价带极大值 0.34 eV 以下。⑥ 有另外两个“位置”较高的导带极小 L_6 和 X_6 (子能谷)，分别在导带极小上方 0.31 eV 和 0.48 eV 处。在每个导带极小中，电子有效质量不同。而导带极小值与次极小值 (子能谷) 之间能量差不大，使电子在高场下可转移到子能谷上。由于处在主能谷中电子有效质量较小，迁移率高，一旦“进入”子能谷，其有效质量增大，迁移率下降，同时子能谷中态密度也较大，当外电场超过阈值，电子就可由主能谷转移到子能谷中，而出现电场增强、电流减小的负阻现象，这就是转移电子效应或称体效应，可用于制备转移电子器件 (TED) 或称体效应器件。这一效应是在 1963 年由英国人 Gunn 发现的，也叫 Gunn 效应或耿氏效应。⑦ GaAs 带隙较大 (300K 时，1.43 eV) 所制器件可耐受较高工作温度和承受较大功率。

b. GaAs 的物理、化学性质。GaAs 晶体呈暗灰色，有玻璃光泽。其相对分子质量 144.64，平均原子序数 32，原子密度 $4.42 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ，形成焓 -83.7 kJ/mol 。正常情况下，GaAs 结晶为闪锌矿结构，其晶格常数与温度、化学计量偏离有关 (见图 10.3-5)。室温下，GaAs 晶体或薄膜材

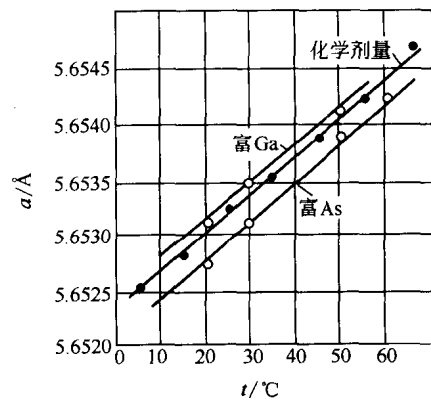


图 10.3-5 GaAs 晶格常数与温度的关系

上侧—富 Ga 晶体；中间—化学计量晶体；

下侧—富 As 晶体；

Å—埃，1 Å=0.1 nm

料对氧和水蒸气是稳定的，大气中将其加热到 600°C 以上开始氧化；真空中加热到 800°C 以上开始分解；常温下不溶于盐酸，可与浓硝酸发生反应，易溶于王水。GaAs 的相图见

图 10.3-6 图中给出了熔体生长、溶液生长、气相生长的温度范围。

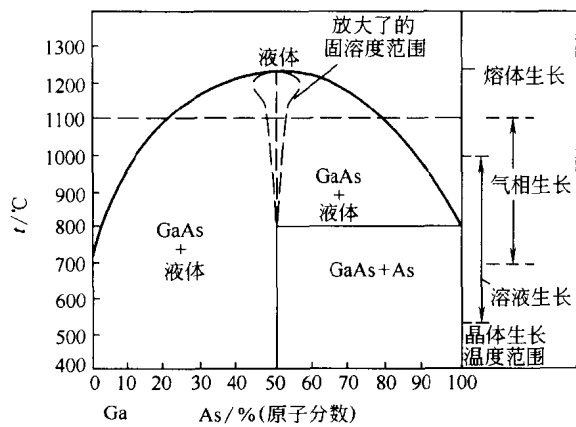


图 10.3-6 GaAs 相图

右侧分别给出了熔体生长、气相生长和溶液生长的温度范围

GaAs 的线性热膨胀系数与温度的关系见图 10.3-7。在约 10~55K 的低温范围内，其热膨胀系数 α 为负值，在 10K 以下，GaAs 晶格中原子振动是谐波式的，因而其 α 值接近于 0K 和 300K 时的 α 值，文献记载的有 $5.39 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、 $6.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $6.86 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。GaAs 的热导率 k 值，不同文献报道的值也有差别，其值为 $0.35\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 、 $0.46\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 、 $0.52\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 、 $0.54\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ，这可能与被测样品的杂质浓度、缺陷浓度、测试条件等有关，图 10.3-8 给出了不同掺杂浓度样品热导率 k 值与温度的关系。较常采用的 k 值为 $0.46\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 。常压下，GaAs 熔点 $(1510 \pm 3)\text{K}$ ，此时蒸气压（离解压）为 98kPa 。室温下，其比热和德拜温度分别为 $0.326\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 和 344K 。

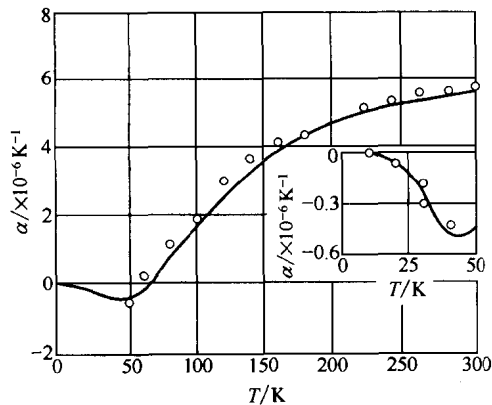


图 10.3-7 GaAs 热膨胀系数与温度的关系

GaAs 的 Mohs 硬度为 4.5，掺杂对其微硬度有一定影响，例如，掺 Te n 型外延材料和掺 Ge p 型外延材料的 Knoop 微硬度分别为 $(6.40 \pm 0.14)\text{GPa}$ 和 $(5.98 \pm 0.10)\text{GPa}$ 。GaAs 的弹性常数列于表 10.3-3。GaAs 中掺 Si 可使

表 10.3-3 GaAs 的弹性常数（不同文献报道）、体模量

C_{11}	C_{12}	C_{44}	压缩率/ $\times 10^{-12}\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$	体模量/GPa
119.00	53.8	59.5	12.97	
118.80	—	—		
118.88	53.8	59.4		74.8 (a)
118.10	53.2	59.4		78.4 (b)
122.10	56.6	59.9		78.9 (c)
122.60	57.1	60.0		

注：(a) 表示 300K；(b) 表示 77K；(c) 表示外推至 0K。

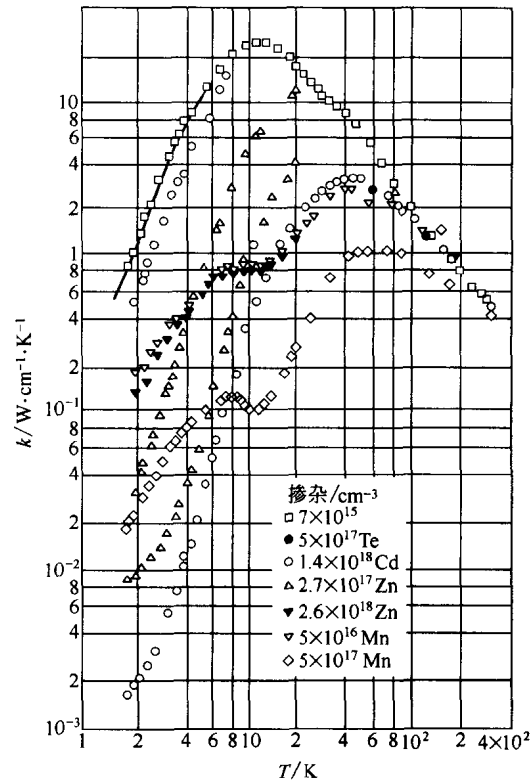


图 10.3-8 不同掺杂浓度 GaAs 样品热导率 k 与温度的关系

晶体达到“杂质硬化”的效果，而掺 Te 会使使其“软化”。GaAs 的杨氏模量为 9.1TPa ，剪切模量为 3.6TPa ，泊松比为 0.29，微断裂强度 1.89GPa ，脆性判据为 3.0。

GaAs 的本征载流子浓度 n_i 与温度 T (k) 的关系 ($33 \sim 475\text{K}$) 可表示为

$$n_{i(T)} = 1.05 \times 10^{16} \exp(-1.604/2k_B T) \quad (10.3-1)$$

式中， k_B 为玻耳兹曼常数， $k_B T$ 单位为 eV。

GaAs 中载流子迁移率与其合成、生长方法，缺陷及杂质浓度，测量方法等有关。室温下，本征材料电子迁移率为 $8000 \sim 8500\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ，空穴迁移率为 $320 \sim 400\text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。图 10.3-9，图 10.3-10 分别给出了电子迁移率和空穴迁移率

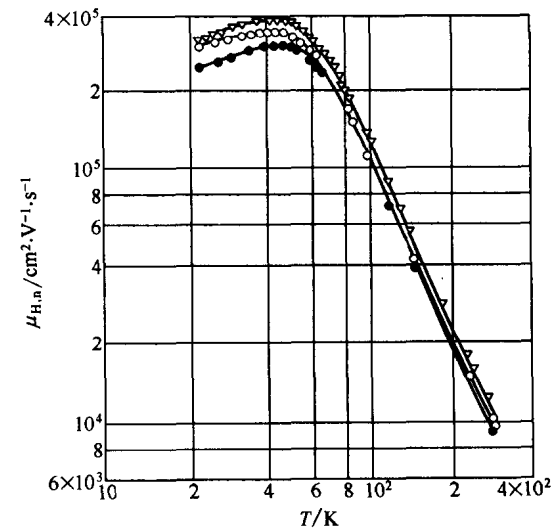


图 10.3-9 三个高纯 GaAs 外延材料样品电子霍尔迁移率与温度的关系

300K 时样品的电子浓度接近 $3 \times 10^{13}/\text{cm}^3$

▽、○—实验值；●—计算值

与温度的关系。

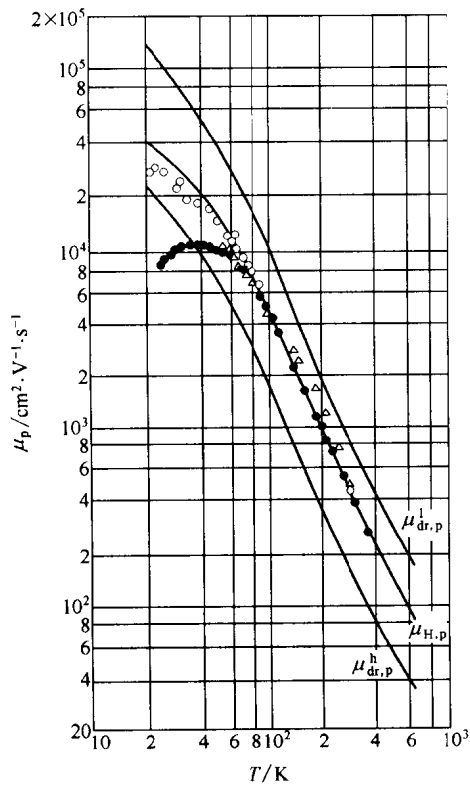


图 10.3-10 GaAs 空穴迁移率与温度的关系
上曲线—轻空穴的漂移迁移率；中曲线—霍尔迁移率；
下曲线—重空穴漂移迁移率

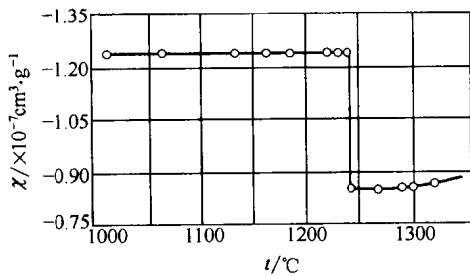


图 10.3-11 GaAs 比磁化率与温度的关系(高斯单位)

GaAs 材料击穿电场约为 $4 \times 10^5 \text{ V/cm}$ 。

GaAs 是一种反磁体，其摩尔磁化率为 $-40.7 \times 10^{-5} \text{ SI}$ 单位/(g·mol)。单位体积 (1 cm^3) 磁化率 (比磁化率) 与温度的关系见图 10.3-11。

GaAs 的光折射率 n 与温度、光子能量 E ($0.3 \sim 1.4 \text{ eV}$) 的关系分别为

$$n = 3.255(1 + 4.5 \times 10^{-5} T) \quad (10.3-2)$$

$$n = [7.10 + 3.78/(1 - 0.18E^2)]^{1/2} \quad (10.3-3)$$

根据上面的叙述可知，GaAs 之所以成为继 Si 之后最重要的半导体材料，是由于它具备以下特性。

④ 熔点时离解压略小于常压，其制备工艺经多年研究开发，日益成熟；LEC、HB、VGF 技术均已发展到生产规模。

⑤ 直接跃迁型能带，有较高的电光转换效率，是现代最重要的半导体光电子材料。

⑥ 常温下 GaAs 电子迁移率为 Si 的 5~6 倍，因而 GaAs 基微电子器件和电路的工作速度和频率大大高于相应的 Si 器件、电路。

④ 易于制成非掺杂半绝缘单晶，电阻率可达 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ，是理想的微波传输介质，在 IC 加工中不必制作绝缘隔离层，这不仅简化了 IC 工艺过程，还可提高集成度。对于本身就具有高速、高频性能的 GaAs 来说，GaAs IC 的寄生电容也由于不必另外制作绝缘隔离层而下降，有利于提高其工作速度。

⑤ 由于带隙较大，所制器件可在较高温度 ($400 \sim 450^\circ \text{C}$) 下工作；GaAs 的热阻性能优于 Si，这对于大规模 IC 十分有利，如数字 IC，其驱动电压较低，功耗及产生的热量较小。

⑥ 在 GaAs 衬底上可制备多种高质量异质结和三元、四元合金半导体薄膜，是批量生产 MESFET, HEMT, HBT, PHEMT 等先进器件和电路的主要衬底材料。

⑦ GaAs 器件抗辐射能力强，如 GaAs MESFET 及其 IC 可承受 10^8 拉德的 γ 射线辐射，而 Si 的 MOS 电路在 10^4 拉德 γ 射线辐射下就失效了。GaAs 因而成为宇航电子学的重要材料。

⑧ 作为太阳能电池材料，GaAs 的转换效率比 Si 电池高，GaAs 及相关化合物太阳能电池已成为空间飞行器的重要功率源。

⑨ 利用 GaAs 的转移电子效应已制出了转移电子器件及各种新型功能器件。

GaAs 材料有些性质不如 Si 好，例如：组成复杂一些，精确的化学配比不易控制，砷元素有挥发性及毒性，加工过程中更要注意环境保护；GaAs 机械强度较差，热导率较低，不易生长出无位错单晶，难以进行稳态本征氧化，不易制作 MOS 器件。1996 年用电子束蒸发 $\text{Ga}_2\text{Gd}_3\text{O}_{12}$ 单晶形成 $\text{Ga}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ 氧化物混合物作栅电介质，制出了第一个倒置式沟道增强模式 GaAs MOSFET。

② 磷化铟 (indium phosphide)。早在 1910 年，Thill 就合成出了 InP，是最早被制备出来的 III-V 族化合物。InP (单) 晶体呈暗灰色，有金属光泽，常温下在空气中稳定， 360°C 下开始离解，溶于王水、溴甲醇。InP 的能带结构与 GaAs 类似，导带也有两个子能谷，具有转移电子效应。室温时，其直接带隙为 1.34 eV 。

常压下，InP 结晶为闪锌矿结构，在不小于 13.3 GPa 压力下，其结构变为 NaCl 型面心立方结构，空间群为 $O_h^2\text{-Fm}3\text{m}$ 。InP 的相图见图 10.3-12。

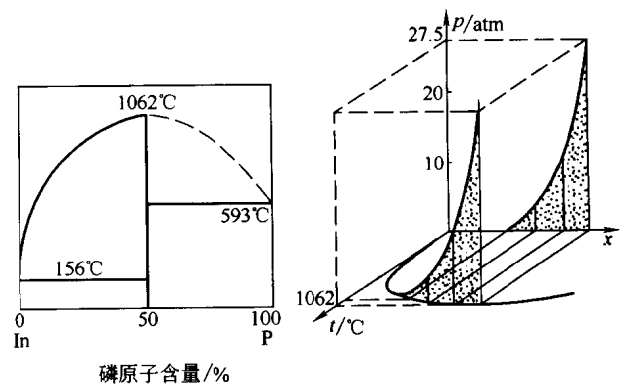


图 10.3-12 InP 的相图

1 atm = 101325 Pa

InP 在 300 K 时的热膨胀系数 α 为 $4.3 \times 10^{-6} / \text{K}$ ，其 α 与温度的关系见图 10.3-13。InP 在室温时的热导率 k 为 $0.68 \text{ W/(cm} \cdot \text{K)}$ ， k 与温度的关系见图 10.3-14。InP 在 298.2 K 时的比热容为 $0.311 \text{ J/(g} \cdot \text{K)}$ 。InP 中掺入某种杂质 (如掺入 S)，可以提高其硬度，图 10.3-15 表示了非掺杂样品和掺 S 样品在不同晶向所测定的 Knoop 硬度值 (相对