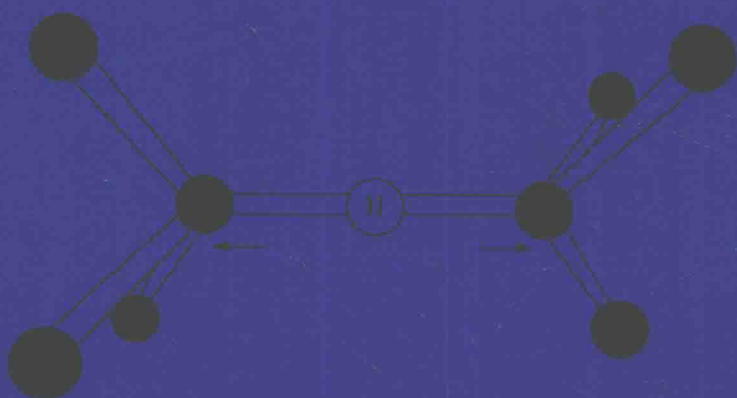


半导体中的氢

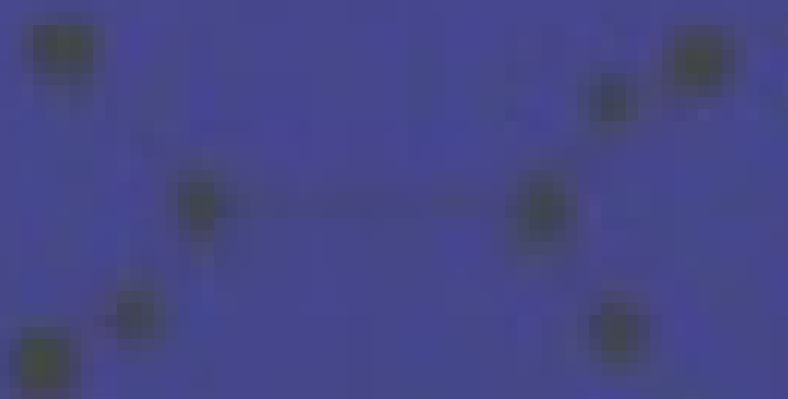
崔树范 著



科学出版社

半导体中的氮

曹天恩 著



• • • • •

半导体中的氢

崔树范 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书系统扼要地介绍了从20世纪70年代直到近年来国内外关于半导体中氢的研究成果。内容涵盖从半导体中氢原子与氢分子的红外或拉曼光谱测定和氢致缺陷形成机理研究,到半导体中氢的基本性质和重要效应。后者包括含氢复合物,杂质与缺陷的钝化,氢引起半导体的表面金属化或磁性以及导电性的改变;特别是关于半导体中氢能级排队和化学键重要概念,以及氢在半导体表面重构中的作用等近年来新的研究进展,能使读者从电子层面深入地理解氢对材料的电子和结构性性质具有强烈的和重要的影响。本书涉及很多具有应用价值的新型功能电子材料的研究成果。

本书适合相关专业的本科生、研究生及电子材料和器件研制人员作为参考书。由于叙述深入浅出并涉及氢原子与其他物质相互作用的许多有趣独特性质,因此本书也适合广大科学爱好者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

半导体中的氢 / 崔树范著. —北京: 科学出版社, 2018.3

ISBN 978-7-03-056492-4

I. 半… II. 崔… III. 氢-半导体材料-研究 IV. ①TN304.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第021638号

责任编辑: 钱 俊 / 责任校对: 邹慧卿
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年3月第 一 版 开本: 720 × 1000 B5

2018年3月第一次印刷 印张: 9

字数: 167 000

定价: 68.00元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序 言

《半导体中的氢》一书是崔树范先生的一部力作。崔树范先生早年就读于吉林大学，毕业后一直在中国科学院物理研究所从事X射线晶体学的研究，期间他曾去国外的研究机构深造。他多年来从事晶体结构测定和缺陷产生及性质的研究，获得了很多有意义的成果。在他的研究工作中关于半导体中氢的研究具有较特殊的意义。我个人认为这一工作的结果至今对学术界和产业界仍然具有一定参考价值。

半导体中氢的性质特殊，决定了它对材料和器件的性能和稳定性具有重要的影响。如果没有氢的存在，就不会有太阳能电池类非晶态基的器件、大面积二维扫描仪和平板显示器；但是，氢的存在也会引起新的缺陷的形成，会给材料或器件带来不良的影响，如硅单晶中的氢致缺陷(氢沉淀物、位错等)。氢致缺陷不局限于硅，也可能出现在锗、碳相关半导体和各种化合物半导体中，因此对氢在半导体中的形态、性质和效应深入地理解，仍然具有现实意义。特别是，通过基础性研究深入了解半导体中氢的基本性质及各种效应，以便提高材料和器件的性能。因此，关于半导体中氢的问题仍然既有学术价值，又有应用上的需求。

举例来看，崔树范先生参加了中科院物理所晶体缺陷组和当时的冶金部的联合攻关。他们应用X射线形貌技术，发现在氢气氛下用浮动区溶法生长的硅单晶(以下简称氢气区溶硅单晶)热处理后形成的位错线组呈“雪花”状，确定其为“氢致缺陷”。这一结果促使国内产业界改变了工艺路线，尽量采用非氢气氛的工艺生产硅单晶，为我国硅单晶生产工艺的改进，做出了一定的贡献。

半导体中的氢一直是一个重要的课题，直至20世纪末，国内和国际上关于半导体中的氢的丰富的研究成果，已有一些书籍分别做了总结。本书除了把作者及合作者获得的有关结果做适当的介绍外，还重点推介了国内外多年来的基本研究成果及最新发表的研究成果，其中包括最近十几年热门并具有潜在应用价值的材料，如碳化硅、氮化镓、石墨烯等中的涉氢问题。应该指出进入新世纪以来半导体中的氢的研究工作仍持续地受到关注，并取得了许多新的进展。因此本书的出版对读者有一定的参考价值。

全书共三篇。第一篇半导体中氢的鉴别和氢致缺陷，主要介绍了氢气区溶硅单晶中硅氢键的红外吸收谱，硅单晶中氢致缺陷的形成机理，氢气区溶硅单晶中氢沉淀的X射线衍射动力学理论和实验研究，早期氢致缺陷的X射线衍射统计动力

学理论和实验研究，最后是关于半导体中分子氢及相关缺陷。第二篇半导体中氢的基本性质，主要讲述半导体中孤立间隙氢理论，含氢复合物、Ⅲ-V和Ⅱ-VI族半导体中氢的性质，半导体中氢的电子结构和能级，以及氢的化学键及其对材料性能的影响。第三篇半导体中氢的重要效应和相关应用，主要讲述氢与其他杂质和缺陷的相互作用，电活性杂质和缺陷的氢致中性化，氢致半导体性质改变及其应用，半导体表面的氢，氢致半导体和复合氧化物层改性。

毋庸讳言，我国半导体材料和器件的研制虽然起步较早，但从整体来看，至今仍是比较薄弱的环节。而要改善这种情况，需要各方面细致的基础性研究工作予以推进。希望通过本书，抛砖引玉，使更多的读者关注这一研究领域，或者说是使大家能在很短时间里了解该领域一些重要的已有成果，为我国的新材料和新器件的研制提供参考。

解思深

中国科学院物理研究所

2018年2月

前 言

我们知道,氢是地球上甚至宇宙中含量最多的元素之一。氢与其他物质的相互作用涉及广泛的课题和领域。其中关于半导体中氢的问题,是国际上从20世纪80年代直到今天持续活跃的研究领域,期间所发表的文献数以万计。我想其原因有二。

其一,氢在半导体中无处不在。无论是元素半导体(如硅等),还是化合物半导体(如砷化镓,碳化硅等)中,氢都会有意或无意地引入其中。我们说无意地是指在材料的生长或器件的制备中从气氛或工艺步骤的环境中引入半导体内,例如,通过所使用的氢化物气体 AsH_3 、 SiH_4 和 NH_3 ,还有真空系统中残余的水汽进入半导体中,并且导致其性能的改变;而有意地例如通过质子注入或等离子体氢化等方法引入氢,通常是为了某种研究或应用上的需要。

其二,半导体中氢的特殊性质决定了它对材料和器件的性能和稳定性具有重要的影响。如果没有氢的存在,就不会有太阳能电池类非晶态基的器件、大面积二维扫描仪和平板显示器;但是,氢的存在也会引起新的缺陷的形成^[III,p1],如氢致带隙态、二维缺陷和本书第一篇讲述的硅单晶中的氢致缺陷(氢沉淀物,位错),氢致缺陷不局限于硅,而且出现在锗、碳相关半导体和各种化合物半导体中。氢致缺陷有时能使半导体中原有的电活性的杂质或缺陷中性化(钝化),有时也会给材料或器件带来不良的影响。而如何趋利避害依赖于对氢在半导体中的基本性质和效应有较深入的理解。

因此,值得通过基础性研究深入理解半导体中氢的基本性质及各种效应,以提高材料和器件的性能。以上两点可以说明关于半导体中氢的问题既有学术上又有应用上的驱动力。

由于一个偶然原因或者说一段历史公案使我进入半导体中氢的问题这一领域。20世纪七八十年代,我国有大约95%的硅单晶是在氢气气氛下生长的。1978年,中国援外建设的一个采用氢气气氛生长工艺的单晶硅厂,其生产的硅单晶热处理后出现一种异常缺陷。中科院物理所晶体缺陷组参加了当时冶金部与中国科学院的联合攻关。我们应用X射线形貌技术,发现在氢气气氛下用浮动区熔法生长的硅单

晶(以下简称氢气区熔硅单晶)热处理后形成的位错线组呈“雪花”状,为研究其形成原因,采用厚样品克服硅氢键的弱吸收,首次证实了氢气区熔硅单晶中存在硅氢键,得到硅氢键断裂与“雪花”缺陷产生相关的直接证据,确定为“氢致缺陷”。至此,国家攻关任务已基本完成,其结果是促使我们的领导层和厂家改变工艺路线,尽量采用非氢气氛的工艺生产硅单晶。当时有色金属司经常召开全国性的学术讨论会,许多单位包括当时的峨眉单晶硅厂、电子部十一所、洛阳单晶硅厂、有色研究总院、北京变压器厂和北京钢铁学院,以及中国科学院上海冶金所及技术物理所和北京的部分所,参加了样品制备和实验研究。

在后续研究中,我们对氢致缺陷的X射线截面形貌分别进行了X射线衍射动力学和统计动力学的理论和实验研究,并给出其形成和演变的过程。

至20世纪末,国内和国际上在半导体中的氢这一领域取得了丰富的研究成果,并通过书籍分别做了总结^[1-4]。进入21世纪以来研究工作持续地受到关注,并取得了许多新的进展。目前国际上仍有理论或应用方面的需求在推动这项研究。因此,本书除了把作者及合作者获得的有关结果做适当的介绍,还重点推介国内外多年来的基本研究成果及最新发表的工作,其中包括最近十几年热门且具有潜在应用价值的材料,如碳化硅、氮化镓、石墨烯等,其中的涉氢问题当然远非全面地总结或涵盖所有材料和器件领域,仅希望它能对读者有一定的参考价值。

全书共三篇。第一篇半导体中氢的鉴别及氢致缺陷,共包括五章,分别介绍氢气区溶硅单晶中硅氢键的红外吸收光谱,硅单晶中氢致缺陷的形成机理,硅单晶中氢沉淀物的X射线衍射动力学理论和实验研究,早期氢致缺陷的X射线统计动力学衍射理论和实验研究,最后是关于半导体中的分子氢及相关缺陷。第二篇半导体中氢的基本性质,共包括五章,分别讲述半导体中孤立间隙氢理论,含氢复合物,Ⅲ-V和Ⅱ-VI族半导体中氢的性质,半导体中氢的电子性质和能级,以及氢的化学键及其对材料性质的影响。第三篇半导体中氢的重要效应及相关应用,共包括五章,分别讲述氢与其他杂质和缺陷的相互关系,电活性杂质和缺陷的中性化,氢致半导体性质改变及其应用,半导体表面的氢及氢致半导体和复合氧化物层改性。据不完全了解,目前还没有这方面的中文专著。希望通过本书,抛砖引玉,使更多的读者关心这一领域的研究,或者说是使大家能在很短时间了解该领域一些重要的成果,为我国的新材料和新器件的基础性研究提供参考。

钱临照院士生前曾给予单晶硅中的硅氢键和氢致缺陷研究悉心指导。值此钱

临照先生110周年诞辰之际，作者谨表衷心感谢和敬意。

中国科学院物理研究所解思深院士审阅了书稿、提出重要的修改意见，并为本书作序；中国科学院物理研究所李明研究员审阅了书稿；中国科学院物理研究所汤蕙研究员和北京瑞宝赛博技术有限公司高级顾问崔伟东等，在文献检索等方面提供大量帮助，在此谨对以上同志表示衷心的感谢。

崔树范

2016年7月于北京

参 考 书 目

- [I] Pankove J I, Johnson N M. Hydrogen in Semiconductors(Semiconductors and Semimetals, Vol.34, Eds: Willardson R K, Beer A C). Academic Press (1991).
- [II] Pearton S J, Corbett J W, Stavola M. Hydrogen in Semiconductors.Springer-Verlag (1992).
- [III] Nickel N H. Hydrogen in Semiconductors II(Semiconductors and Semimetals, Vol.61, Eds: Willardson R K, Weber E R) Academic Press(1999).
- [IV] Nickel N H, McCluskey M D, Zhang S. Hydrogen in Semiconductors. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 813, MRS (2004).

目 录

前言

第一篇 半导体中氢的鉴别及氢致缺陷

第 1 章 氢气区溶硅单晶中硅氢键的红外吸收光谱	3
1.1 FZ c-Si:H样品红外吸收谱的首次实验测定	3
1.2 FZ c-Si:H红外吸收谱全谱段的测量	6
1.3 氢气区溶硅单晶红外吸收谱的鉴别	8
1.4 2210cm^{-1} 和 $1949(1946)\text{cm}^{-1}$ 峰的微观模型	15
第 2 章 氢气区溶硅单晶中的氢致缺陷	17
2.1 氢致“雪花”缺陷	17
2.2 硅单晶中氢致缺陷的形成机制	19
2.3 硅中氢的电子结构的分子轨道方法处理	22
2.3.1 硅晶格中Si—H键单元的轨道	22
2.3.2 Si—H振动与红外辐射之间的耦合	24
2.3.3 硅中氢的某些电子性质及与实验比较	24
第 3 章 硅单晶中氢沉淀物的 X 射线衍射动力学理论和实验研究	27
3.1 硅中氢沉淀物的X射线截面形貌	28
3.1.1 中等温度热处理的氢气区溶硅单晶的X射线截面形貌	28
3.1.2 球状应变中心X射线形貌衬度的特征	29
3.2 硅中球状应变中心的衍射动力学理论模拟	31
3.2.1 球状应变中心的应变场的模型	31
3.2.2 拍摄氢沉淀物截面形貌图像的衍射几何	32
3.3 衍射图的形态与缺陷的关系	32
3.3.1 图像随晶体厚度的变化	32
3.3.2 图像随缺陷应变场大小的变化	33
3.3.3 图像随形变符号的变化	34
3.3.4 图像随缺陷在常数深度下横贯鲍曼扇不同位置的变化	35
3.3.5 图像随缺陷深度的变化	36

3.4 与实验的比较	37
3.5 关于晶体中球状应变中心形貌理论模拟的经验与结论	38
第4章 硅单晶中早期氢致缺陷的X射线统计动力学衍射理论和实验研究	41
4.1 低温热处理的氢气区溶硅单晶的高能同步辐射截面形貌	41
4.2 X射线统计动力学衍射理论和模型	43
4.3 单晶硅的高能同步辐射截面形貌图及其强度分布的模拟	47
4.4 同步辐射形貌结合静态德拜-沃勒因子分析导出的结论	55
第5章 半导体中的分子氢及相关缺陷	56
5.1 晶体硅中氢分子振动的Raman谱观察	56
5.2 晶体硅中氢分子的形成	57
5.3 经历氢化后硅的Raman谱的一般特征	58
5.4 硅单晶中被捕捉在空洞中的氢分子	59
5.5 硅单晶中四面体间隙位的氢分子	60
第一篇参考文献	62

第二篇 半导体中氢的基本性质

第6章 结晶半导体中的孤立间隙氢	67
6.1 半导体中杂质的理论技术	67
6.2 点阵中氢和 μ 子素的位置	69
6.3 电子结构	70
第7章 半导体中的含氢复合物	73
7.1 氢与硅悬键的相互作用	73
7.2 硅中氢-深级缺陷复合物	73
7.3 硅中氢-浅级缺陷复合物	74
第8章 III-V和II-VI族半导体中氢的性质	76
8.1 GaAs中的C-H复合物	76
8.2 GaN中的Mg-H复合物	77
第9章 半导体中氢的电子性质和能级	79
9.1 氢的形成能与电子跃迁能级	79
9.2 氢能级排队	82
9.3 氢的光电化学性质	84
9.4 普适能级	85
9.4.1 “通常”半导体和显著阳离子-阴离子失配半导体	85

9.4.2 氢的行为由其能级与母体能带结构的关系所决定	86
9.5 晶体硅中氢分子的能带结构和能级	86
第 10 章 半导体中氢的化学键及其对材料性质的影响	88
10.1 氢多中心键	89
10.2 ZnO和TiO ₂ 中的氢相关缺陷	90
10.3 InN中非故意导电性的起源	92
10.4 SnO ₂ 中电导率的起源	93
10.5 分子间氢键有机半导体	94
第二篇参考文献	97

第三篇 半导体中氢的重要效应及相关应用

第 11 章 氢与半导体中其他杂质和缺陷的相互关系	101
11.1 氢与点缺陷的相互作用	101
11.2 硅中氢与位错的相互作用	102
11.3 单晶硅中因氢化产生的缺陷	103
11.4 氢离子注入硅中平面缺陷的成核和生长	104
第 12 章 半导体中电活性杂质和缺陷的中性化	106
12.1 硅中深能级缺陷的中性化	107
12.2 硅中浅级杂质的中性化	108
12.3 III-V 半导体中缺陷和掺杂的中性化	109
12.4 氢中性化与材料的缺陷类型和微结构的相关性	110
第 13 章 氢致半导体性质改变及其应用	112
13.1 采用调制氢化效应的面内带隙工程	112
13.2 氢致半导体表面金属化	112
13.3 氢致磁性半导体的磁性改变	117
13.3.1 磁性半导体Mn _{1-x} Ga _x As	117
13.3.2 磁性半导体Mn _x Si _{1-x}	119
第 14 章 半导体表面的氢	120
14.1 氢与表面结构	120
14.2 半导体碳化硅亚表面氢致纳米隧道开辟	121
14.2.1 ab initio模拟建立的原子结构和电子性质	122
14.2.2 关于纳米隧道的性质及其应用的讨论	124

第 15 章 氢致半导体和复合氧化物层改性·····	127
15.1 H/He注入致层改性过程的基本性质·····	127
15.2 化合物半导体和氧化物材料的层劈裂·····	129
第三篇参考文献·····	130

第一篇 半导体中氢的鉴别及氢致缺陷

1975 年 Stein 发表用红外吸收(IR)谱测定质子注入后硅单晶表面层的硅氢键^[1], 这是关于半导体中氢的研究的最早工作。由于在学术方面的极大兴趣和实际应用的重要性, 从此国际上在这一领域开展了长期的研究^[1-IV]。但是有关半导体中分子氢的实验工作是在将近二十年后才发表^[64,68,70,73]。本篇分别介绍关于原子氢和分子氢的鉴别及相关缺陷的研究。

第 1 章 氢气区溶硅单晶中硅氢键的红外吸收光谱

由于氢在硅材料中的重要作用, 氢在硅中的位置和状态引起了许多学者的注意。Stein 用红外吸收谱测定了质子注入后硅单晶表面层的硅氢键^[1]。Sakurai 和 Hagstrum 报道了氢在硅表面上吸附的键性质^[2]。Singh 等^[3,4]发表了硅中氢缺陷的理论计算结果, 给出氢原子在晶格中稳定位置的各种可能模式。为了检验这一理论预计, 最好是采用原生态的样品, 这就是氢气区溶硅单晶(FZ c-Si:H)。我们对其进行了红外吸收光谱的分析。

1.1 FZ c-Si:H 样品红外吸收谱的首次实验测定^[5]

实验在红外光栅光谱仪上进行。为克服硅氢键的弱吸收从而提高灵敏度, 我们第一次测定时样品厚度取 70mm 以上; 在仪器增益放大 5 倍时, 也用过 22mm 厚的样品。图 1.1 为氢气区溶硅单晶的红外透过率随波长变化的曲线, 三个吸收峰分别在 $4.51\mu\text{m}$, $4.68\mu\text{m}$ 和 $5.13\mu\text{m}$ 波长(即 2219cm^{-1} , 2131cm^{-1} 和 1949cm^{-1} 波数)处。不同气氛浮区和 Czochralski 硅单晶的红外吸收曲线示于图 1.2。

显然, 除氢气区溶硅单晶外均未出现上述三个吸收峰。对氢气区溶硅单晶样品, 进行了不同温度热处理后的红外吸收曲线测定, 结果示于图 1.3。如前所述, 热处理前出现三个吸收峰; 从室温到 660°C , 除 $4.68\mu\text{m}$ 峰略有增长外, 其他氢气区溶硅单晶的两个峰基本没有变化; 680°C 时, 所有的峰都已明显变小; 704°C 时, $4.68\mu\text{m}$ 峰还留有残迹, 其他两个峰已消失。图 1.4 为与 $4.51\mu\text{m}$ 和 $5.13\mu\text{m}$ 两峰相应的吸收系数随温度变化的曲线。在 $660\sim 704^\circ\text{C}$ 吸收系数陡然下降至零。

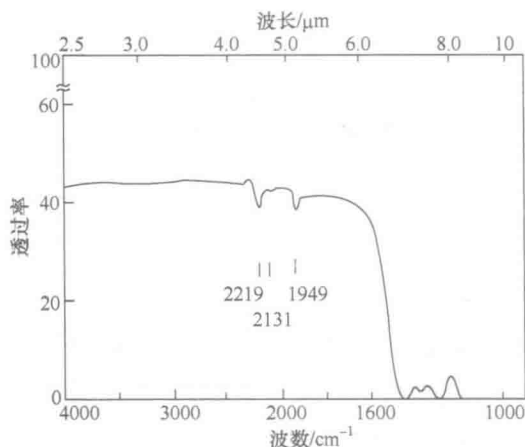


图 1.1 氢气区溶硅单晶的红外透过率随波长变化的曲线

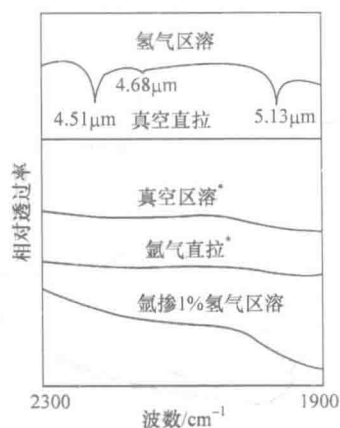


图 1.2 各种不同条件生长的硅单晶的红外透过率随波数变化的曲线

*该两条曲线系中国科学院上海冶金所实验结果

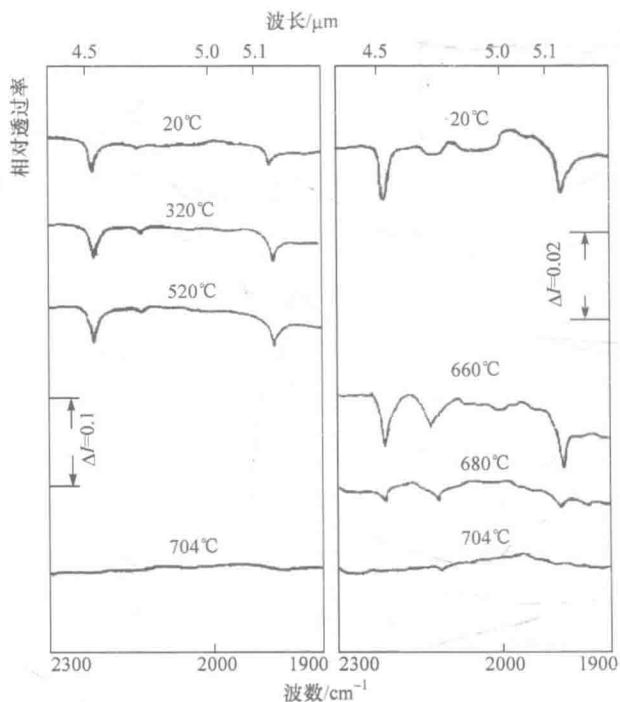


图 1.3 氢气区溶硅单晶不同温度热处理后的红外吸收曲线