

# 半导体材料与器件

牛巧利/刘城芳



# 联系方式



- 办公室：材料学科楼 222
- 手机（微信）：18168106764
- 邮箱：[iamqlniu@njupt.edu.cn](mailto:iamqlniu@njupt.edu.cn)



# 本课程情况



一、教材：《半导体物理学》国防工业出版社、刘恩科、**第七版**、2019年11月印刷

二、课时：48学时，3学分

三、考核：闭卷考试

- 平时成绩30%+期末考试70%（总分100）
- 平时成绩：考勤+作业（总分的平均值）
- **考勤**：单次满分100分。
- **作业**：单次满分100分

四、参考书目

- 《半导体发光材料与器件》复旦大学出版社 方志烈
- 《半导体物理学》高等教育出版社 叶良修

五、电子资源

- B站：半导体物理
- 中国大学慕课

# 本课程主要内容



- 第一章：半导体晶体结构和能带
- 第二章：半导体中杂质和缺陷能级
- 第三章：半导体中载流子的统计分布
- 第四章：半导体的导电性
- 第五章：非平衡载流子
- 第六章：p-n结
- 第七章：金属和半导体接触
- 第九章：异质结
- 复习



# 半导体材料与器件



## 材料结构

## 材料电学特性

## 器件基础

第九章：异质结

第七章：金属和半导体接触

第六章：p-n结

第五章：非平衡载流子

第四章：半导体的导电性

第三章：半导体中载流子的统计分布

第二章：半导体中杂质和缺陷能级

第一章：半导体晶体结构和能带

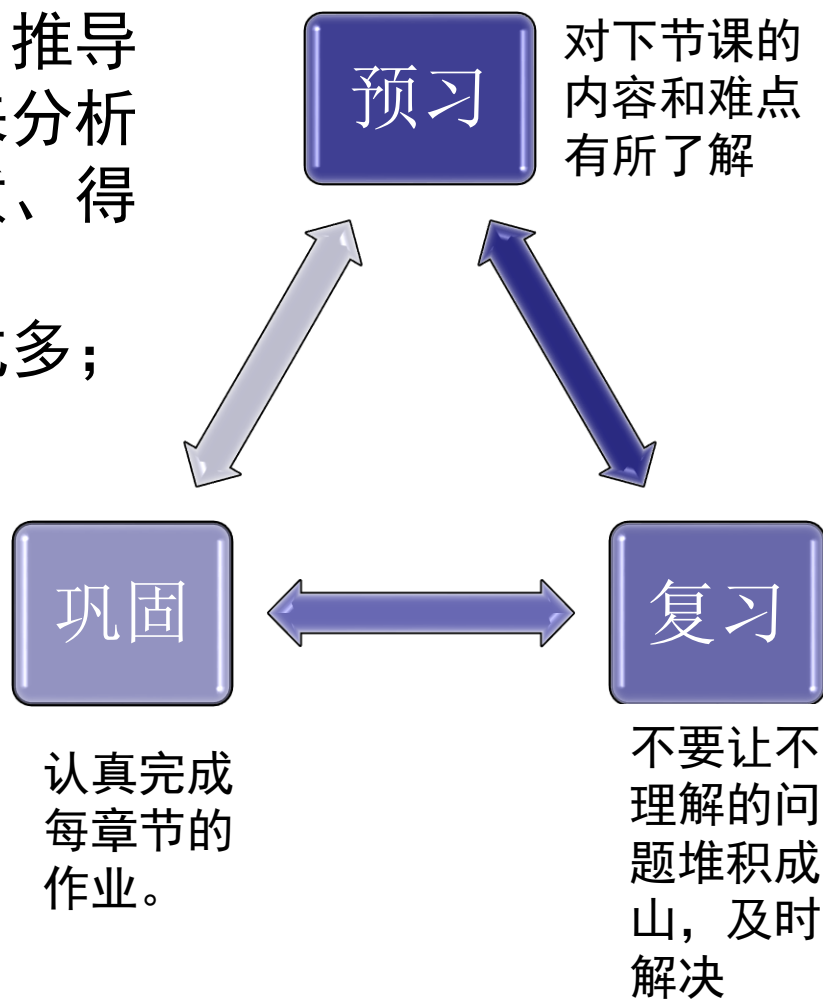
# 本课程学习的方法



## 1、课程特点

- ① 总体：介绍基本概念、推导公式、通过分析公式来分析材料或器件的某些性质、得出结论
- ② 假设多、符号多、公式多；
- ③ 逻辑性较强；
- ④ 递进关系；
- ⑤ 难点不多（认真听课）

## 2、建议的学习方法



# 半导体概要



- 半导体物理课程是**电子科学与技术学科**的核心专业基础课程。
- 半导体物理知识是一把开启**电子材料与器件、光电子材料与器件**的钥匙。
- 半导体物理课程也是一门有趣的课程，它可以像魔术师般把**电、热、声、光、磁、力**等物理现象有机联系在一起。



# 半导体器件有哪些？



二极管





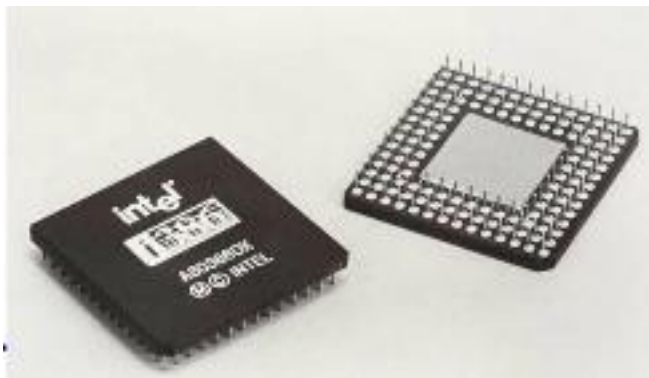
# 半导体器件有哪些？



**三极管**  
(放大、整流、开关)



# 半导体器件有哪些？



半导体集成电路



# 半导体器件的发展史



- **金属半导体**  
金属(如铜)用于早期的**整流器**；
- 1906年**真空管**；
- 1907年**二极管**；  
此时发现了**整流效应**；
- 1935年**点接触型二极管**；
- 1942年**面接触型二极管**；
- 1947年12月贝尔实验室肖克莱 (William Shockley)、巴丁 (John Bardeen)、布拉顿 (Walter Brattain) 制作出**第一个晶体管**。



# 半导体器件的发展史



## 集成电路

### 核心元件：晶体管

- 1958年9月德州仪器（Texas Instrument，TI）的杰克·凯比（Jack Kilby）在锗上实现了第一块集成电路；
- 与此同时，仙童半导体公司（Fairchild）的罗伯特·诺伊斯（Robert Noyce）用平面技术在硅上实现了集成电路；
- 20世纪60年代MOS晶体管集成电路开发出来，尤其是CMOS技术；
- 摩尔定律：集成电路的集成度和存储器的容量平均每18个月增长一倍（Moor, 1965）；集成电路制造水平基本按照该速度发展；
- 2020年台积电实现5nm芯片量产，大陆已实现14纳米芯片规模生产。

# 什么是半导体？



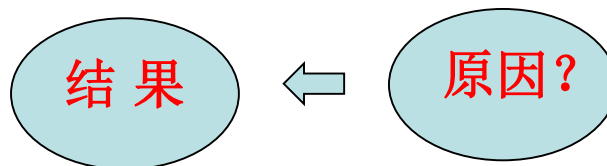
材料的导电性：导体、半导体、绝缘体

超导体：大于 $10^6(\Omega\text{cm})^{-1}$

导体： $10^6\sim 10^4(\Omega\text{cm})^{-1}$

半导体： $10^4\sim 10^{-10}(\Omega\text{cm})^{-1}$

绝缘体：小于 $10^{-10}(\Omega\text{cm})^{-1}$



能带论，理解导体、半导体和绝缘体的导电性机制







		原子序数																原子质量		金属		类金属		非金属		惰性气体				
																										VIII A (18)				
周期	1	1 H 1.00794																		IIA (2)				IIIA (13)		IVA (14)	VA (15)	VIA (16)	VIIA (17)	2 He 4.00260
	2	3 Li 6.941	4 Be 9.01218																						5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.00674	8 O 15.9994	9 F 18.99840	10 Ne 20.1797
	3	11 Na 22.98977	12 Mg 24.3050	IIIB (3)		IVB (4)	VB (5)	VIB (6)	VII B (7)	VIII B (8) (9) (10)			IB (11)	IIB (12)	13 Al 26.98154	14 Si 28.0855	15 P 30.97376	16 S 32.066	17 Cl 35.4527	18 Ar 39.948										
	4	19 K 39.0983	20 Ca 40.078	21 Sc 44.95591	22 Ti 47.88	23 V 50.9415	24 Cr 51.9961	25 Mn 54.9380	26 Fe 55.847	27 Co 58.93320	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.92159	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80											
	5	37 Rb 85.4678	38 Sr 87.62	39 Y 88.90585	40 Zr 91.224	41 Nb 92.90638	42 Mo 95.94	43 Tc 98.9072	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90550	46 Pd 106.42	47 Ag 107.8682	48 Cd 112.411	49 In 114.82	50 Sn 118.710	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90447	54 Xe 131.29											
	6	55 Cs 132.90543	56 Ba 137.327	57 *La 138.9055	72 Hf 178.49	73 Ta 180.9479	74 W 183.85	75 Re 186.207	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.96654	80 Hg 200.59	81 Tl 204.3833	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98037	84 Po 208.9824	85 At 209.9871	86 Rn 222.0176											
	7	87 Fr 223.0197	88 Ra 226.0254	89 †Ac 227.0278	104 Unq 261.11	105 Unp 262.114	106 Unh 263.118	107 Uns 262.12	108 Uno (265)	109 Une (266)	110 Uun (269)	111 Uuu (272)	112 Uub (277)																	
</																														

Elements: Si, Ge, C

Binary: GaAs, InSb, SiC, CdSe, etc.

Ternary+: AlGaAs, InGaAs, etc.

# 第一章 半导体中电子的状态



- 1.1 半导体的晶体结构
- 1.2 半导体中电子的状态
- 1.3 电子的运动
- 1.4 导电机构

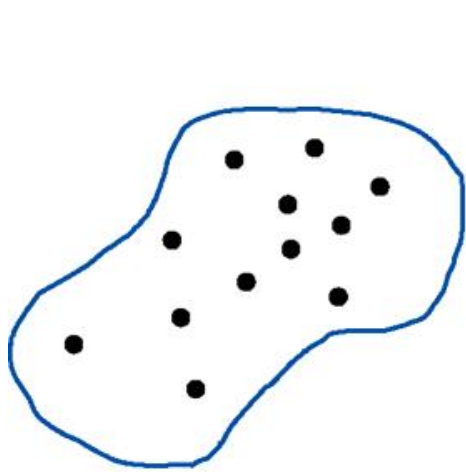




# 晶体

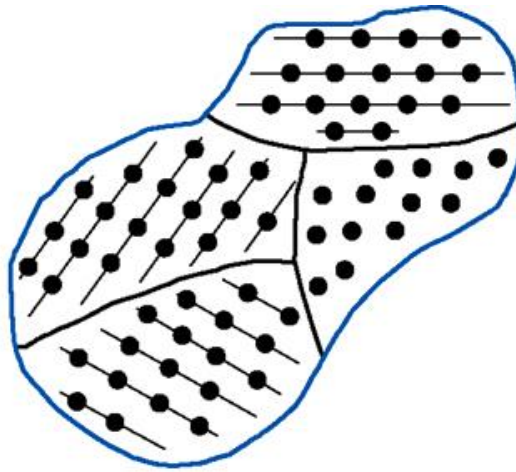


- 半导体原子的排列形式



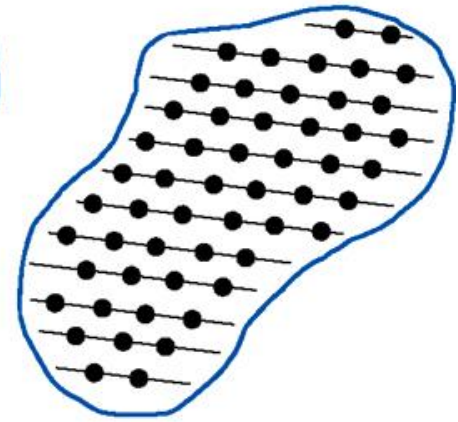
(a)

非晶



(b)

多晶



(c)

单晶

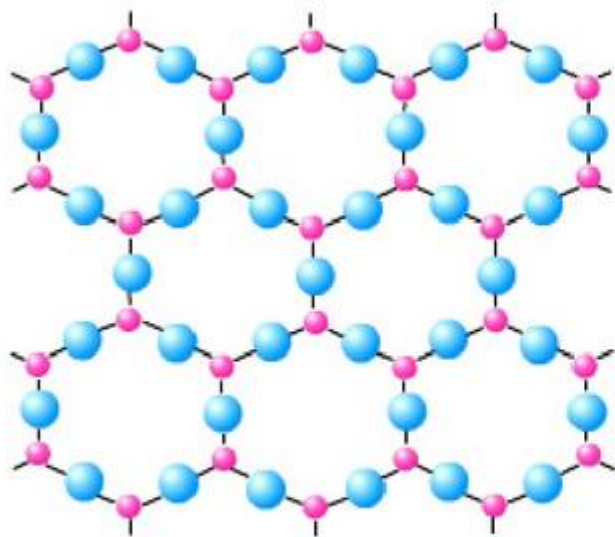




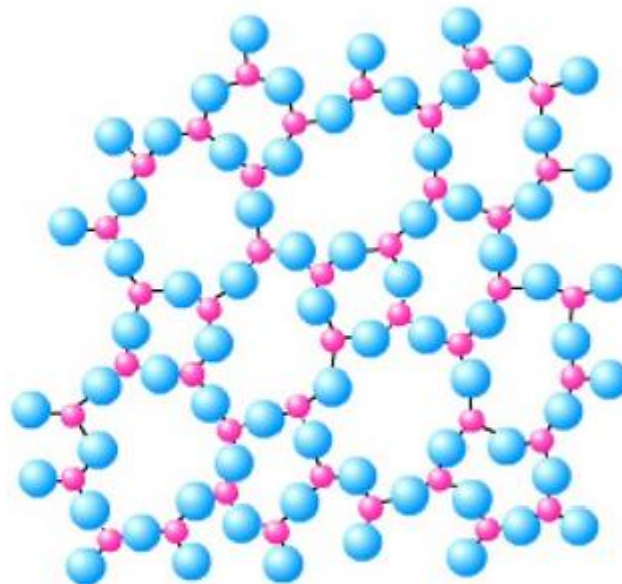
# 晶体的微观特征



- 在晶体的微观空间中，原子呈现周期性的整齐排列。
- 对于理想的完美晶体，这种周期性是单调的，不变的。



石英晶体  
(Si、O原子规则排列)



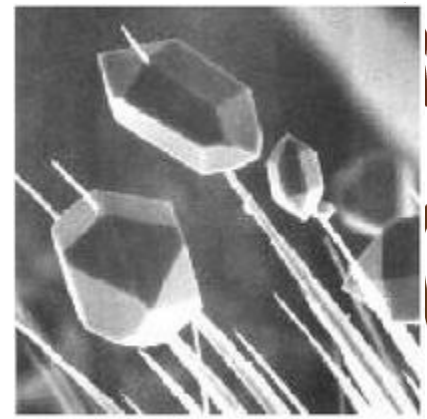
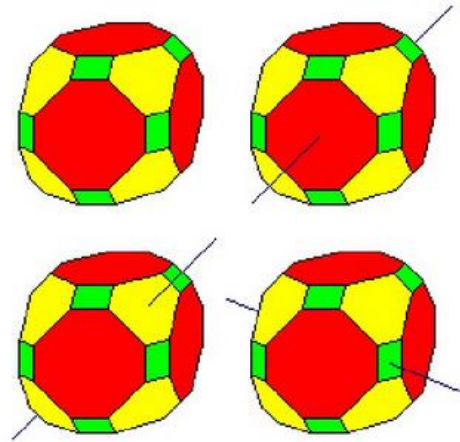
硅石玻璃体  
(Si、O原子不规则排列)



# 晶体的宏观特征



- **自范性**：能够自发地呈现封闭的规则凸多面体的外形。
- **对称性**：理想外形中常常呈现形状和大小相同的等同晶面。
- **均一性**：质地均匀，具有确定的熔点。
- **各向异性**：一些物理性质因晶体取向不同而异。

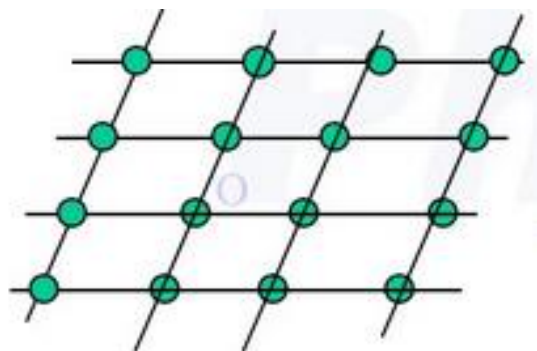


宏观晶体的规则外形正是晶体的微观特征的体现。

# 基元、晶格



- 晶体的周期性结构可以用点阵来描述。
- 点阵**：把构成晶体的原子或原子团等看成是几何点，周期性排列的几何点称为点阵。用假想的线把这些点连起来构成规律性的空间格架，称为**晶格**。



- 基元**：组成晶体的原子、离子、分子或原子团称为晶体的基本结构单元，简称**基元**。原胞中所有不等价原子构成一个基元。
- 晶格结构=点阵+基元
- 描述晶体结构：原胞和晶胞**



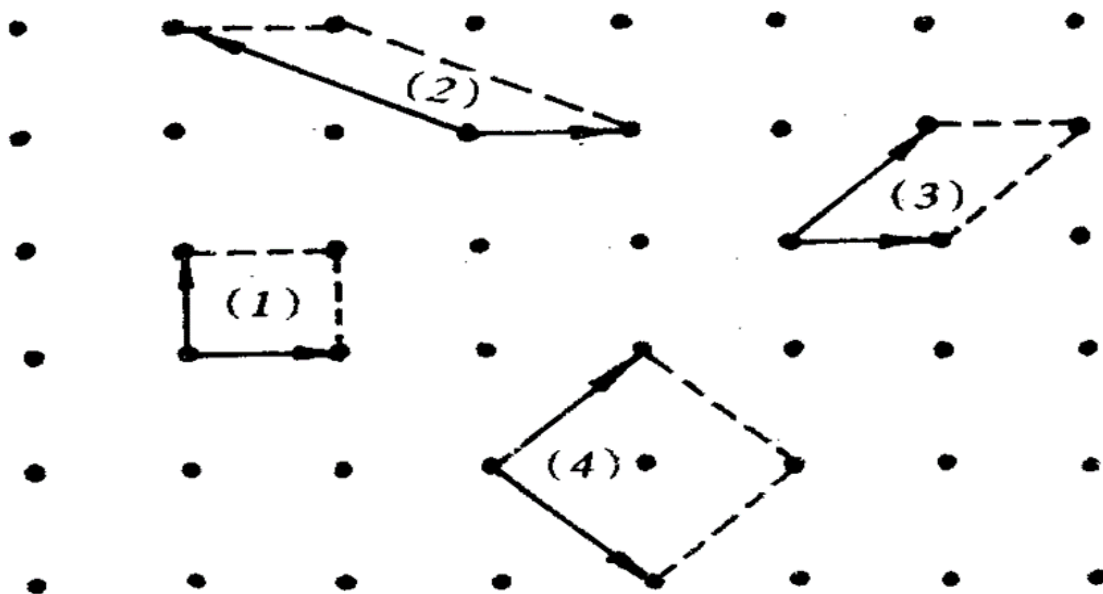
# 原胞（固体物理学原胞）



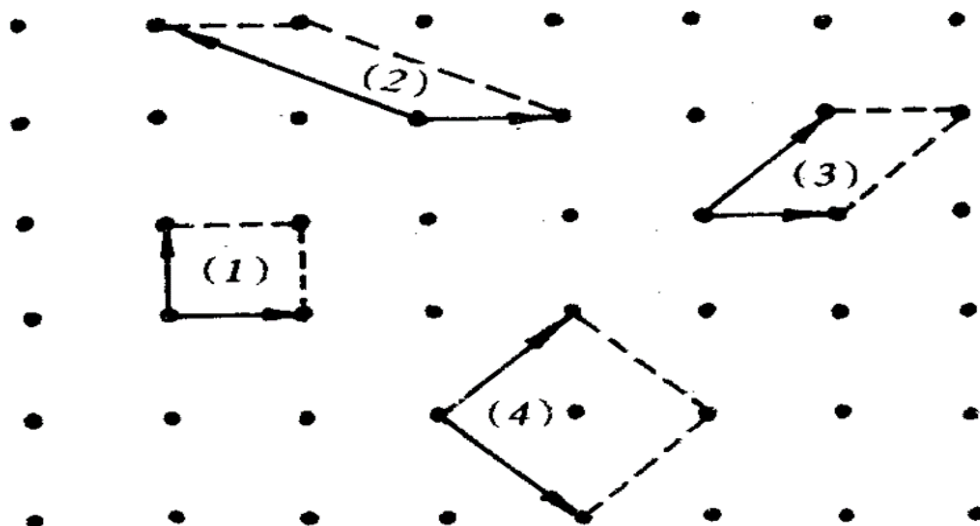
**原胞：**晶体结构中的**最小重复**区域（周期性）。

每个原胞只包含一个原子。

- 原胞的选取不是唯一的：**周期性**、**只包含一个原子**。
- 最小周期单元，原胞的体积或者面积都是相同的。



# 原胞



- **原胞基矢**：任取一个原子为原点，原胞的三个棱边为三个矢量  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$ ，其模分别为该方向的最小周期长度，这三个矢量  $\mathbf{a}_1$ 、 $\mathbf{a}_2$ 、 $\mathbf{a}_3$  称为基矢。
- 基矢的选法并不是唯一的。

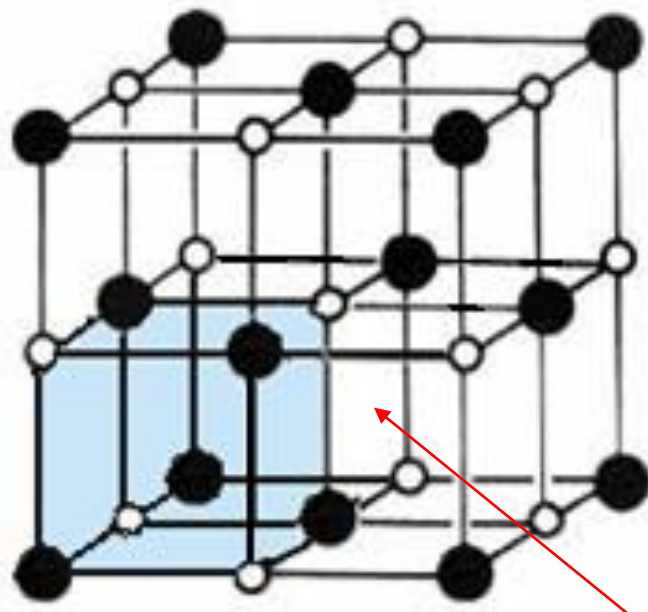
# 晶胞



- 晶胞（结晶学原胞）：有时为了反映晶体结构的对称性，往往选取体积较大的单元，即晶胞。晶胞的基矢用 $a$ ， $b$ ， $c$ 来表示。
- ✓ 晶胞是晶体中具有代表性的**基本重复单元**，考虑**对称性**。
- ✓ 整个晶体是由完全等同的晶胞无隙并置的堆积而成的。
- ✓ **晶胞是晶体的代表**：一是代表晶体的**化学组成**；二是代表晶体的**对称性**，与晶体具有相同的对称元素。

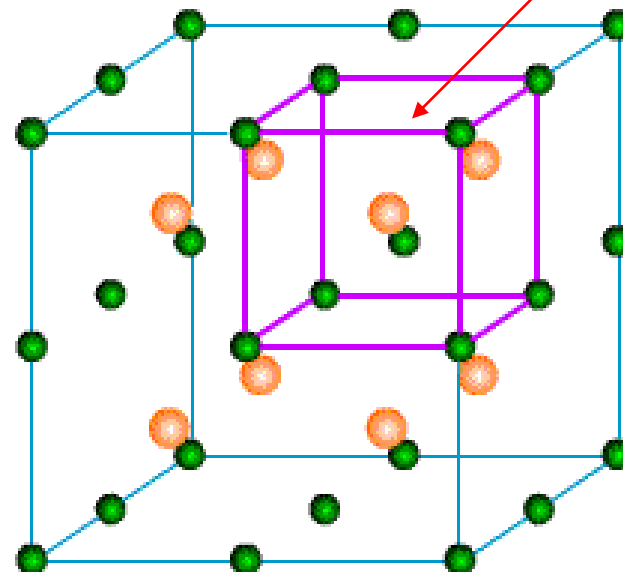


# 晶胞



NaCl

Unit cell



CsCl

Unit cell

可以选为晶胞的多面体很多，三维的“习用晶胞”是平行六面体，叫做**布拉维晶胞**。

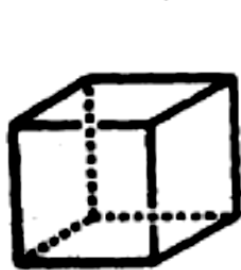




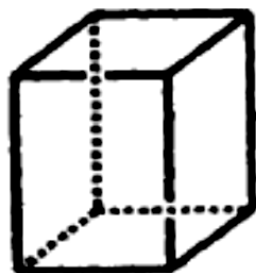
# 布拉维系



布拉维晶胞的边长与夹角叫**晶胞参数**。共有7种不同几何特征的三维晶胞，称为**布拉维系**(Bravais system)。



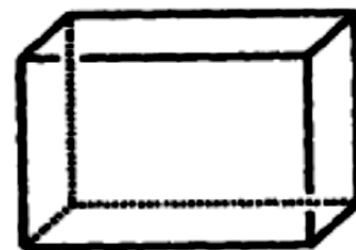
立方



四方



六方



正交

立方 cubic (c)  $a=b=c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

四方 tetragonal (t)  $a=b\neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

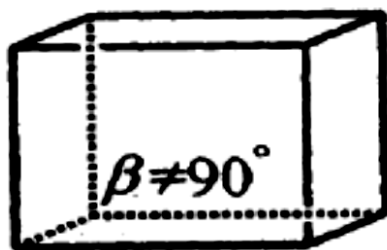
六方 hexagonal (h)  $a=b\neq c$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=120^\circ$

正交 orthorhombic (o)  $a\neq b\neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

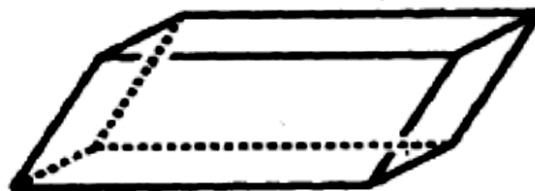




# 布拉维系



单斜



三斜



菱方

单斜 monoclinic (m)  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$

三斜 anorthic(a)  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$

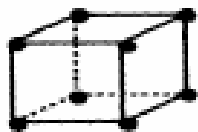
菱方 rhombohedral(R)  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma$



# 14种布拉维点阵型式（布拉伐格子）



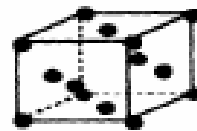
立方



**cP**（简单）

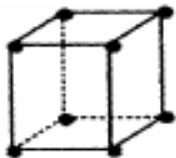


**cI**（体心）

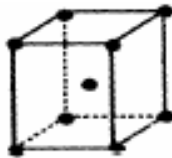


**cF**（面心）

四方

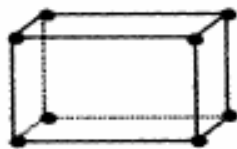


**tP**

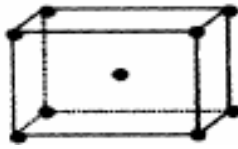


**tI**

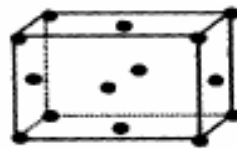
正交



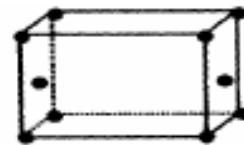
**oP**



**oI**

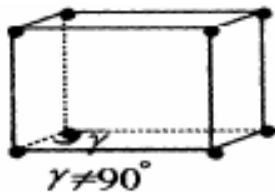


**oF**

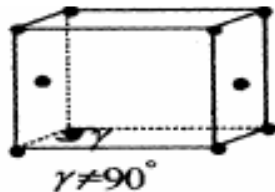


**oC**

单斜

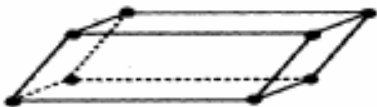


**mP**

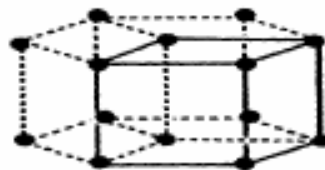


**mC**

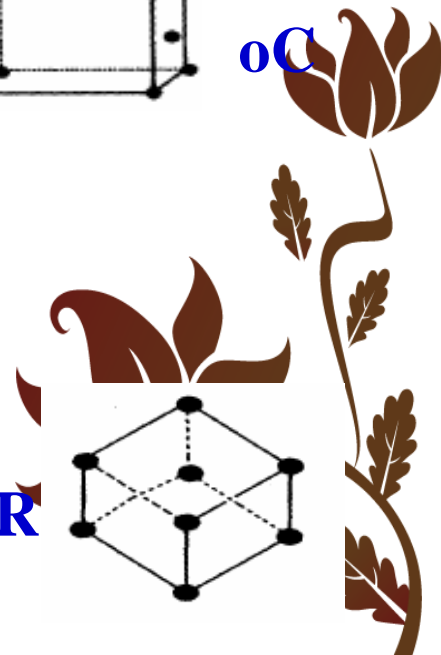
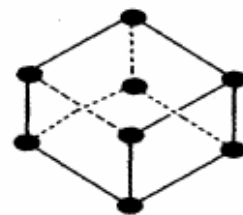
三斜 **aP**



六方 **hP**



菱方 **R**



# 原胞与晶胞



- 原胞的特点（固体物理学原胞）

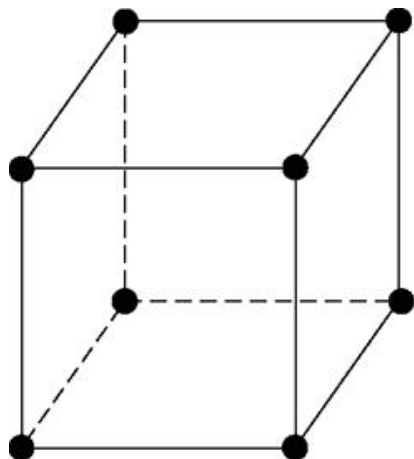
- ✓ 体积或面积最小的重复单元
- ✓ 格点只出现在顶角上
- ✓ 每个原胞平均只包含一个原子（或格点）
- ✓ 原胞的选取方式有多种，但原胞的体积（或面积）都是相同的。

- 晶胞的特点（结晶学原胞）

- ✓ 反映晶体的对称性
- ✓ 格点不只出现在顶角上，还会出现在体心或面心上
- ✓ 晶胞的体积是原胞体积的整数倍
- ✓ 晶胞中平均包含不只一个格点
- ✓ 晶格常数 $a$ 通常指单胞的边长。

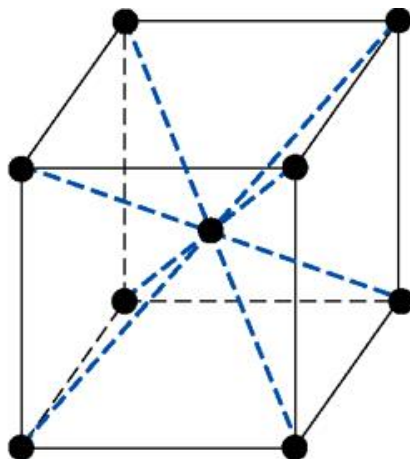


# 原胞与晶胞



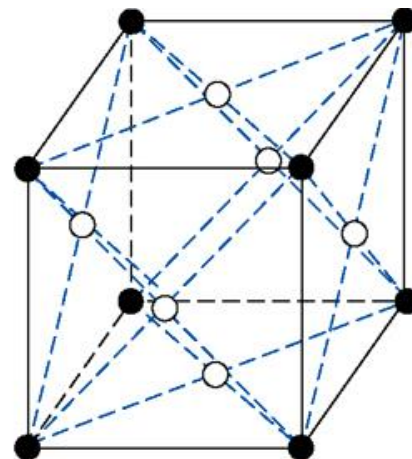
(a)

简单立方晶格



(b)

体心立方晶格

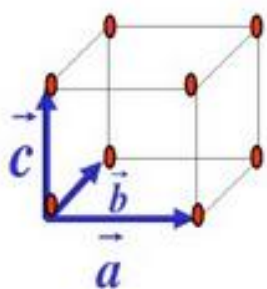


(c)

面心立方晶格

(a) 简立方 (Simple Cubic)

原胞与晶胞是一致的



$$\begin{cases} \vec{a}_1 = a\vec{i} \\ \vec{a}_2 = a\vec{j} \\ \vec{a}_3 = a\vec{k} \end{cases}$$

每个晶胞包含 1 个格点。

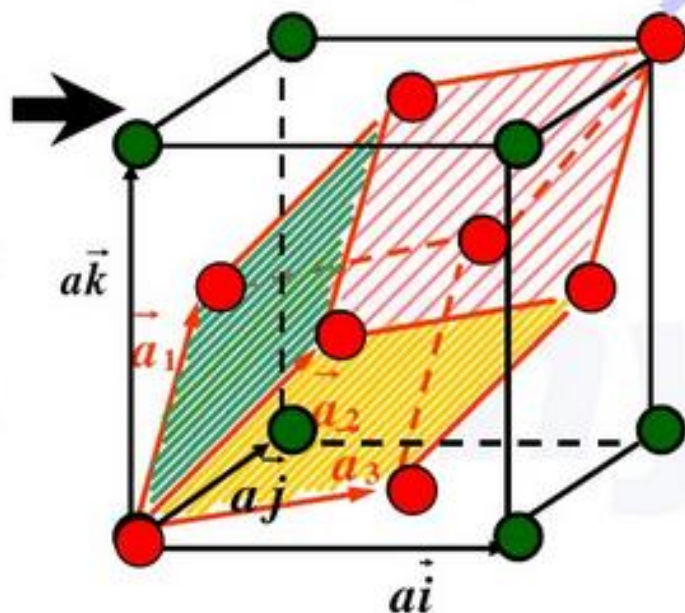
固体物理学原胞的体积  $\Omega = a^3$

# 原胞与晶胞



(b) 面心立方 (Face Centered Cubic)

面心立方晶胞



面心立方原胞

$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{j} + \vec{k}) = \frac{1}{2}(\vec{b} + \vec{c}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{k}) = \frac{1}{2}(\vec{c} + \vec{a}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j}) = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b}) \end{cases}$$

平均每个晶胞包含4个格点。

原胞的体积  $\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{4}a^3$  为晶胞体积的  $\frac{1}{4}$

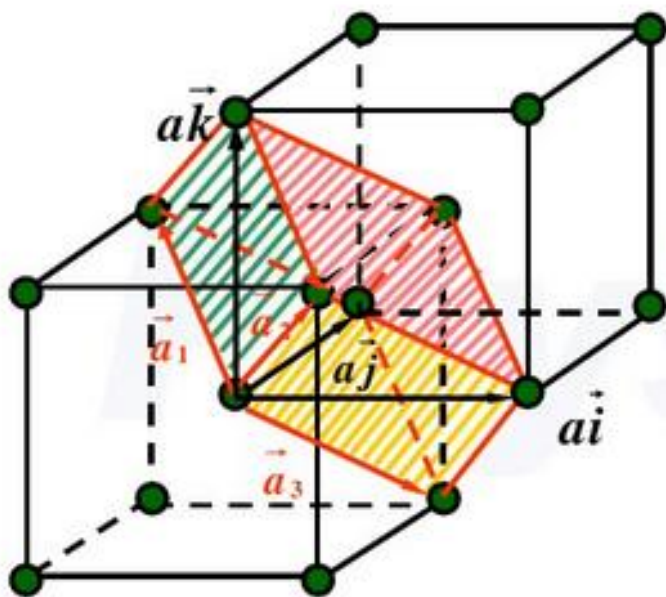
贵金属Cu,Ag,Au及Pb,Ni,Al等属于面心立方结构。



# 原胞与晶胞



(c) 体心立方 (Body Centered Cubic)



$$\begin{cases} \vec{a}_1 = \frac{a}{2}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}) = \frac{1}{2}(-\vec{a} + \vec{b} + \vec{c}) \\ \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) = \frac{1}{2}(\vec{a} - \vec{b} + \vec{c}) \\ \vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}) = \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b} - \vec{c}) \end{cases}$$

平均每个晶胞包含2个格点。

原胞体积为晶胞体积的  $\frac{1}{2}$

原胞的体积

$$\Omega = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) = \frac{1}{2}a^3$$

# 晶体的分类



离子晶体： 阴阳离子间通过离子键构成的晶体

原子晶体： 原子间以共价键形成的空间网状结构的晶体

分子晶体： 分子间以分子间作用力（范德华力）形成的晶体

金属晶体： 金属阳离子和自由电子通过金属键形成的单质晶体

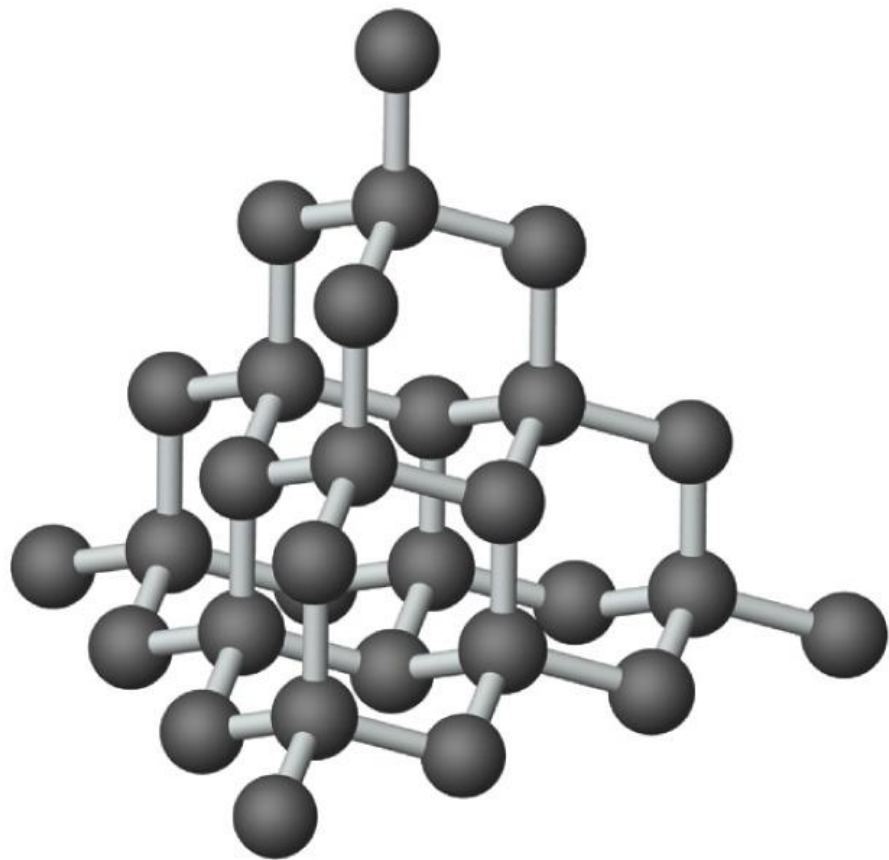




- 



# 硅、锗晶体结构



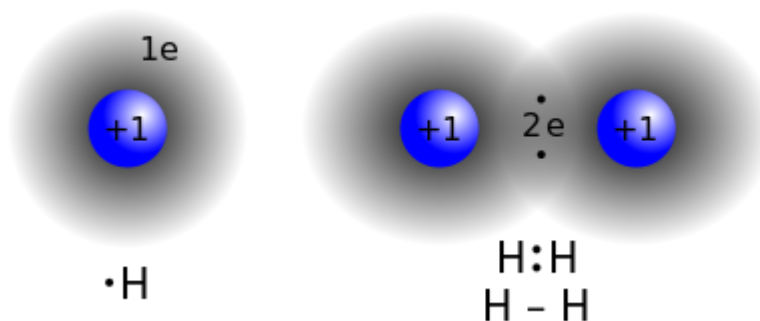
## 金刚石结构

- 每个原子周围有四个最邻近的原子，这四个原子处于正四面体的顶角上，
- 任一顶角上的原子和中心原子各贡献一个价电子为该两个原子所共有，并形成稳定的**共价键结构**。
- 共价键夹角： $109^{\circ}28'$

# 共价键



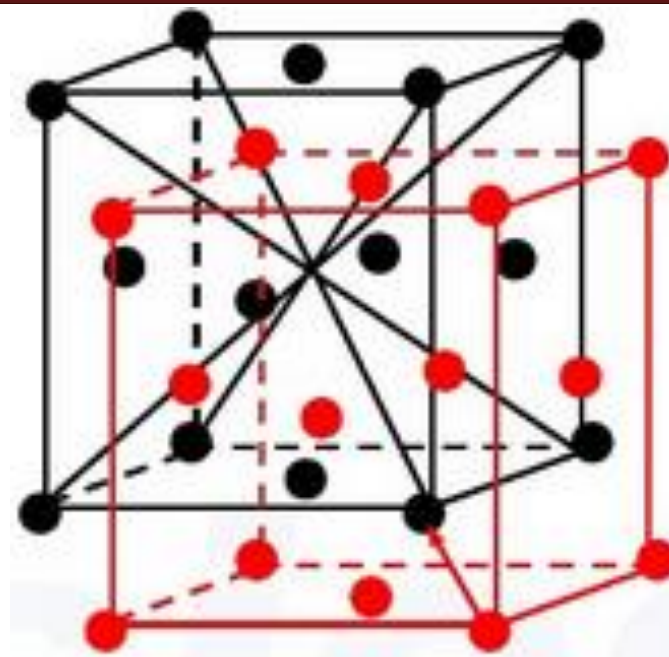
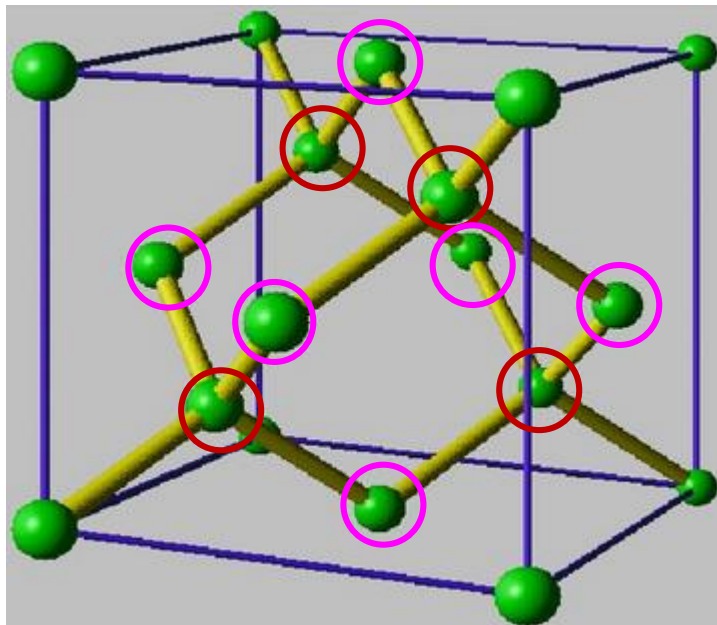
- 化学键：构成晶体的结合力.
- 共价键：由同种晶体组成的元素半导体，它们通过共用一对自旋相反而配对的价电子结合在一起.



**共价键**的强度比氢键要强，与离子键差不太多或甚至比离子键强



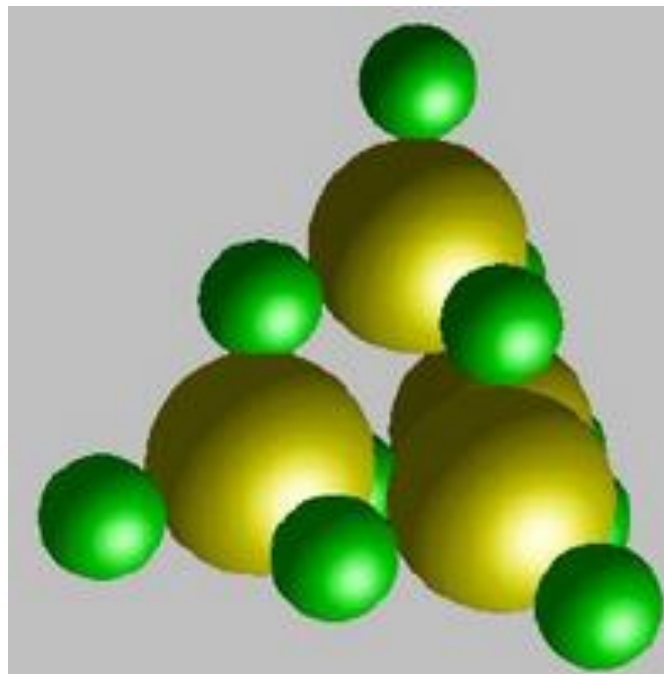
# 金刚石结构



## 晶胞

- 在面心立方4条体对角线 $1/4$ 位置增加原子，呈立方对称性；
- 两个面心立方沿立方体空间对角线互相位移了四分之一的空间对角线长度套构而成；
- 相同原子复式晶格；

# 金刚石结构



## 原胞

- 中心有一个原子的正四面体
- 复式晶格的每个原胞中包含**2**个原子

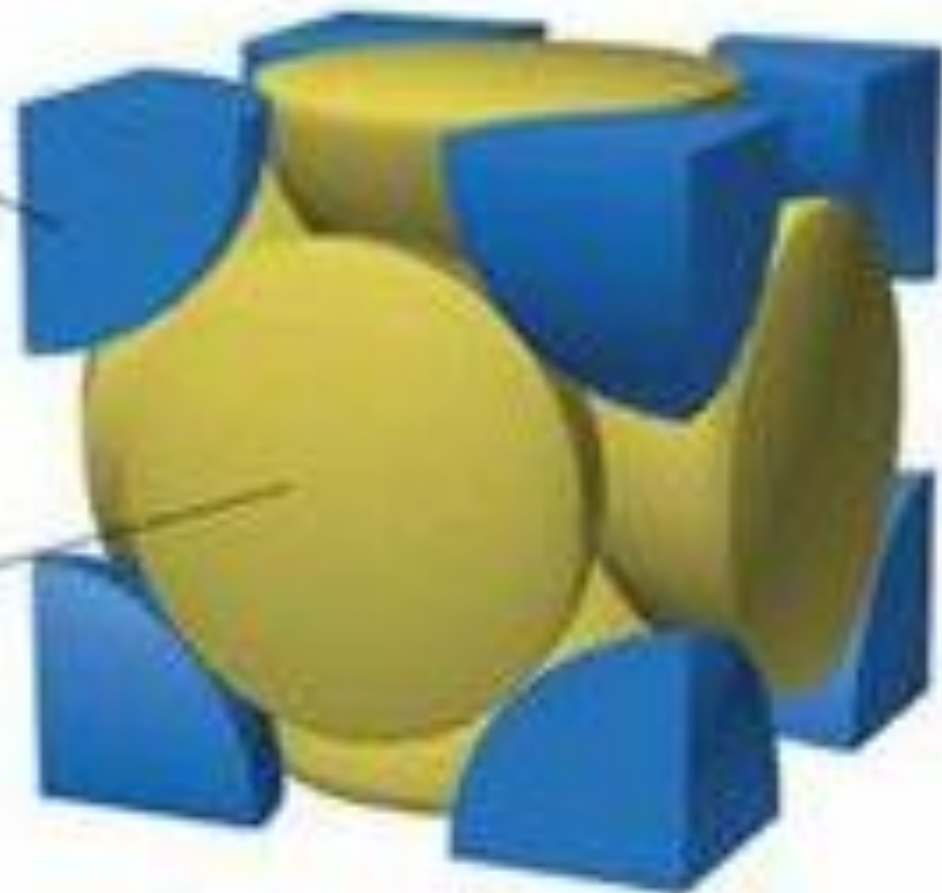


# 金刚石结构



$\frac{1}{8}$  atom  
at 8 corners

$\frac{1}{2}$  atom  
at 6 faces


$$\text{Atoms/unit cell} = \left(\frac{1}{8} \times 8\right) + \left(\frac{1}{2} \times 6\right) = 4$$



# 化合物半导体



- 二元化合物 ( $\text{III A-V A}$ ;  $\text{II B-VIA}$ ;  $\text{IV A-VIA}$ ;  $\text{IV A-IV A}$ )

600多种

**砷化镓** ( $\text{GaAs}$ ) 仅次于Si的重要半导体

**磷化铟** ( $\text{InP}$ ) 第三重要的半导体

**氧化锌** ( $\text{ZnO}$ ) 热门研究的半导体材料

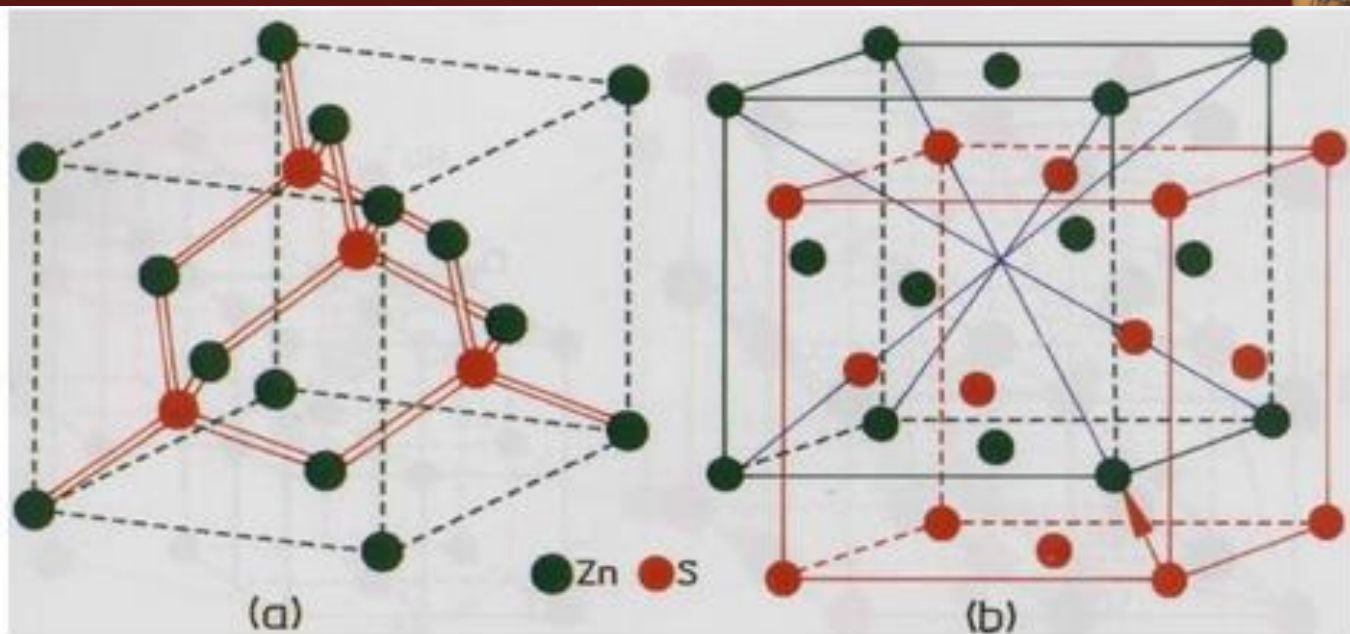
- 三元、四元化合物半导体

难以制备, 极少数得到工业应用





# 砷化镓晶体结构-闪锌矿



## 晶胞特点

- 原子分布与金刚石型结构相似，只是体对角线上原子与面心和顶角上的原子为不同类型。
- 两类原子各自组成的面心立方晶格，沿体对角线方向彼此位移四分之一空间对角线长度套构而成。

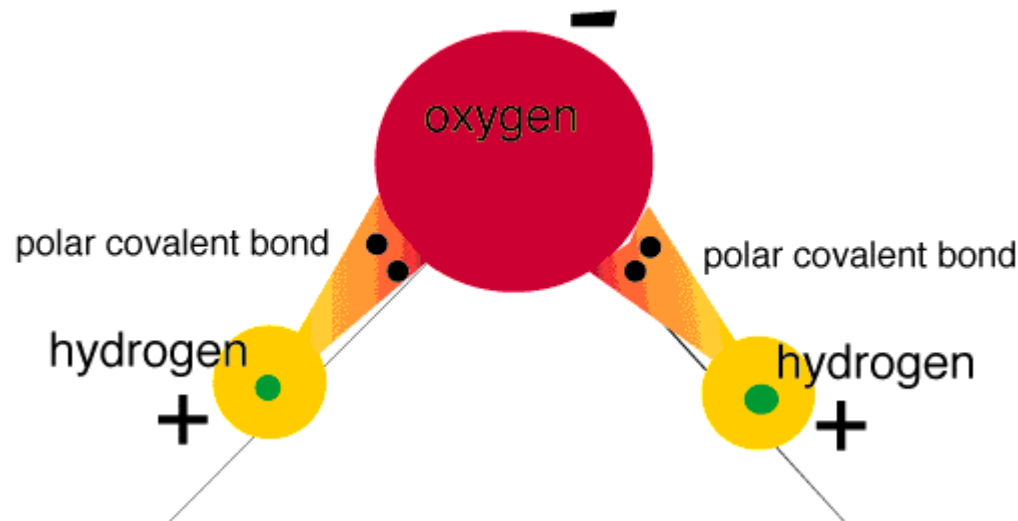
化学键：共价键+离子键

# 闪锌矿型结构和混合键



## 与金刚石结构的区别

- 不同双原子复式晶格。
- 共价键具有一定的极性（两类原子的**电负性**不同），因此晶体不同晶面的性质不同。
- **极性半导体**：结合的性质具有不同程度离子性的共价性化合物半导体。



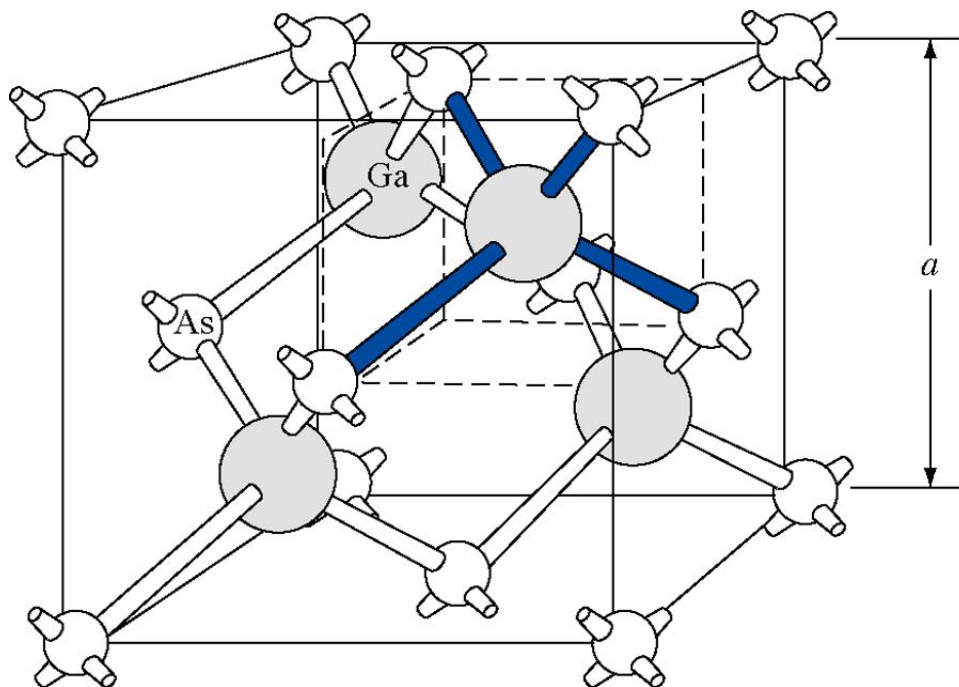


# 闪锌矿型结构

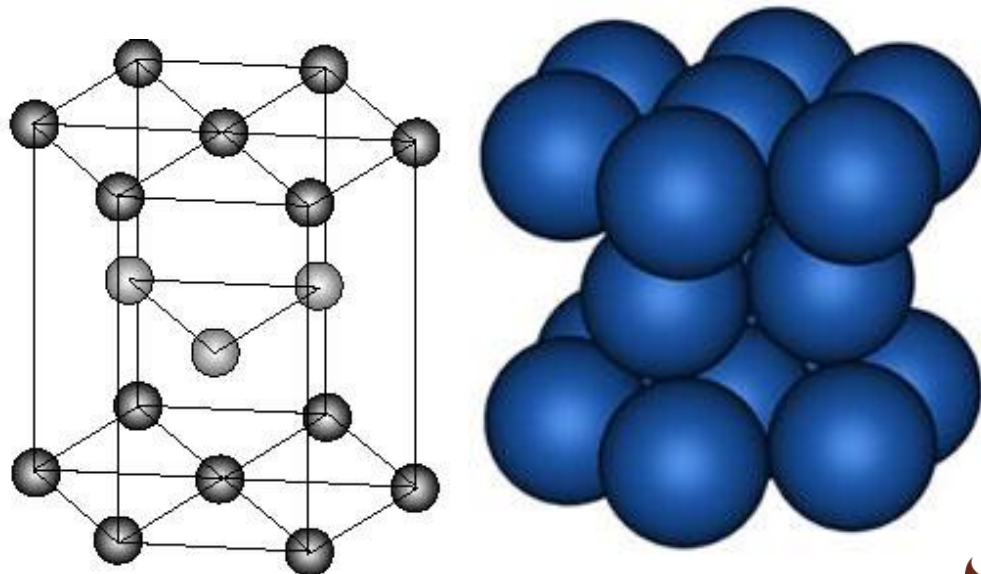


常见闪锌矿结构半导体材料

- III-V 族化合物：GaAs、GaP
- 部分 II-VI 族化合物



# 纤锌矿型结构



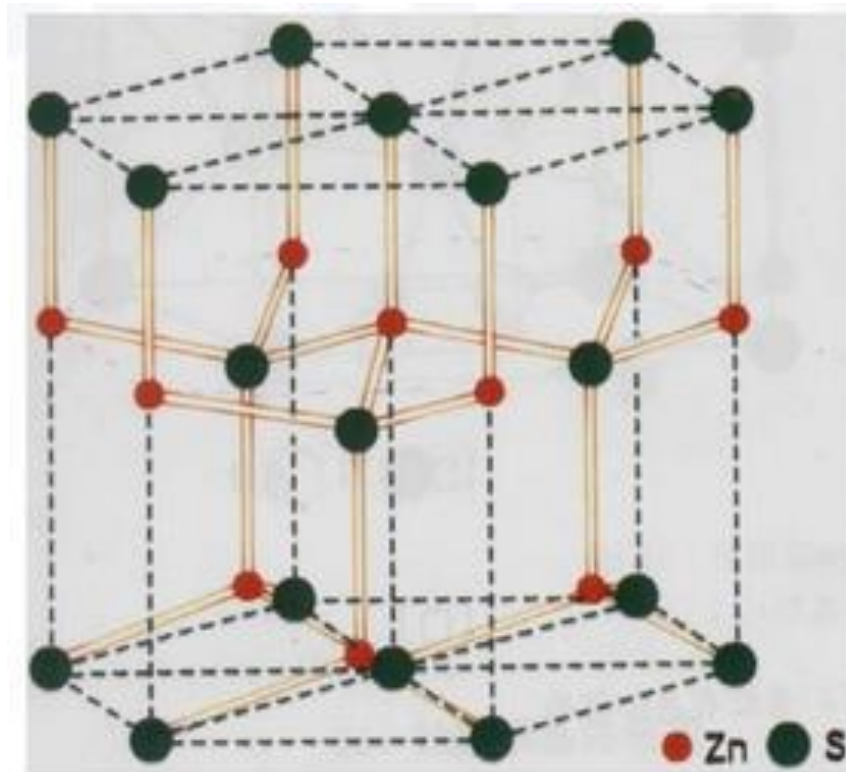
HCP lattice and its top view

与闪锌矿型结构相比

- 以正四面体结构为基础构成
- ✓ 具有**六方对称性**，而非**立方对称性**（金刚石结构、闪锌矿结构）
- ✓ 共价键的离子性更强



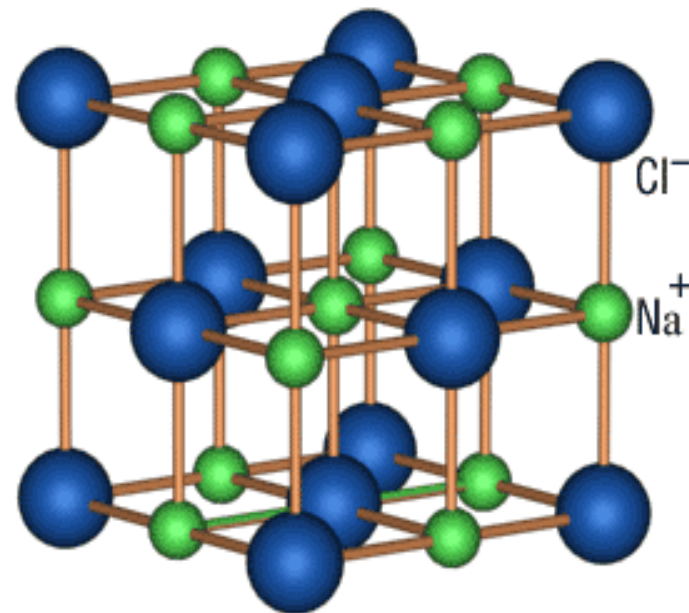
- 硫化锌、硒化锌、硫化镉、硒化镉等材料均可以闪锌矿型和纤锌矿型两种结构结晶



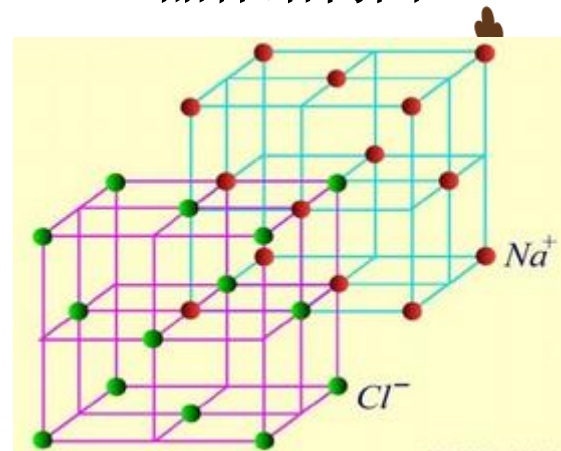
# 其他晶体结构



- 某些重要的半导体材料以氯化钠型结构结晶
  - 如IV-VI族化合物硫化铅、硒化铅、碲化铅等
- 面心立方结构
  - 每个晶胞包含4个Na离子和4个Cl离子，共8个离子。



NaCl晶体结构图



# 本节小结



- ◆ 原胞和晶胞的特点与区别
- ◆ 常见的半导体的结构（金刚石、闪锌矿、纤锌矿）和其化学键

