

《半導體手冊》

# 半導體材料

《半導體手冊》翻譯組譯

ding 2011

中華書局



SEU 41084849

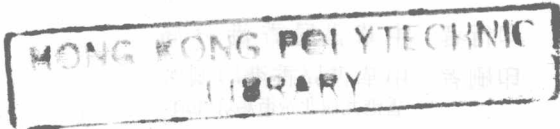
TN304

13

半導體手冊 (2)

# 半導體材料

『半導體手冊』翻譯組譯



中華書局

TN304/13

TK

7871

(2) 電子材料

85

林 樂 華

p33

電子材料

半 導 體 材 料

\*

印行者 中華書局香港分局

印刷者 中華書局香港印刷廠  
香港九龍北帝街馬坑涌道

發行者 中 華 書 局  
香港九龍彌敦道七四〇號  
星加坡大馬路七十一號

\*

1971年9月印

定價港幣三元

# 目 录

|                            |      |
|----------------------------|------|
| <b>第一章 锗和硅的化学提纯</b> .....  | (1)  |
| 1.1 锗的提纯 .....             | (1)  |
| 1.1.1 概述 .....             | (1)  |
| 1.1.2 原料 .....             | (1)  |
| 1.1.3 制法 .....             | (1)  |
| 1.1.4 锗的性质 .....           | (8)  |
| 1.1.5 鉴定纯度的化学方法及其灵敏度 ..... | (9)  |
| 1.2 硅的提纯 .....             | (10) |
| 1.2.1 概述 .....             | (10) |
| 1.2.2 原料 .....             | (10) |
| 1.2.3 制法 .....             | (10) |
| 1.2.4 硅的性质 .....           | (16) |
| <b>第二章 锗和硅的物理提纯</b> .....  | (18) |
| 2.1 提纯原理 .....             | (18) |
| 2.1.1 分凝系数 .....           | (18) |
| 2.1.2 正常凝固法 .....          | (21) |
| 2.1.3 区域熔炼法 .....          | (22) |
| 2.2 锗 .....                | (27) |
| 2.3 硅 .....                | (29) |
| <b>第三章 单晶制备</b> .....      | (34) |
| 3.1 概述 .....               | (34) |
| 3.2 拉制法 .....              | (34) |

|                 |           |             |
|-----------------|-----------|-------------|
| 3.2.1           | 设备装置      | (34)        |
| 3.2.2           | 坩埚        | (36)        |
| 3.2.3           | 拉制速率      | (36)        |
| 3.2.4           | 籽晶轴的旋转速率  | (36)        |
| 3.2.5           | 保护气体      | (36)        |
| 3.2.6           | 晶体中的应变    | (37)        |
| 3.2.7           | 杂质分布      | (37)        |
| 3.3             | 区域熔化法     | (38)        |
| 3.3.1           | 设备装置      | (39)        |
| 3.3.2           | 熔区的移动速度   | (40)        |
| 3.3.3           | 杂质分布      | (40)        |
| 3.3.4           | 实际方法      | (41)        |
| 3.4             | 枝蔓晶体生长    | (42)        |
| 3.4.1           | 拉制方法      | (42)        |
| 3.4.2           | 杂质分布      | (43)        |
| 3.4.3           | 晶体中的位错    | (43)        |
| 3.5             | 从气相中生长晶体  | (44)        |
| 3.5.1           | 真空蒸发法     | (44)        |
| 3.5.2           | 化学分解法     | (44)        |
| 3.6             | 其他方法      | (46)        |
| 3.6.1           | 布里奇曼法     | (46)        |
| 3.6.2           | 从溶液中生长晶体  | (46)        |
| <b>第四章 杂质扩散</b> |           | <b>(48)</b> |
| 4.1             | 扩散的基本概念   | (48)        |
| 4.2             | 扩散技术      | (49)        |
| 4.2.1           | 从固相或液相中扩散 | (49)        |
| 4.2.2           | 从气相中扩散    | (52)        |
| 4.3             | 扩散层的测量法   | (54)        |
| 4.3.1           | 扩散深度      | (54)        |
| 4.3.2           | 表面浓度的确定   | (57)        |

|            |                      |              |
|------------|----------------------|--------------|
| 4.4        | 扩散技术中存在的问题           | (58)         |
| 4.4.1      | 平整的面                 | (58)         |
| 4.4.2      | 热处理引起的电阻率变化          | (62)         |
| 4.4.3      | 表面浓度的控制              | (64)         |
| <b>第五章</b> | <b>锗和硅的电学性质</b>      | <b>(68)</b>  |
| 5.1        | 能带结构                 | (68)         |
| 5.2        | 杂质效应                 | (70)         |
| 5.3        | 电学性质                 | (75)         |
| 5.4        | 光学性质                 | (79)         |
| <b>第六章</b> | <b>化合物半导体</b>        | <b>(81)</b>  |
| 6.1        | 概述                   | (81)         |
| 6.2        | III-V 族化合物半导体        | (83)         |
| 6.3        | 硫化物系半导体(硫化物、硒化物、碲化物) | (104)        |
| 6.4        | 氧化物半导体               | (108)        |
| 6.5        | 碳化硅(SiC)和硅化物半导体      | (109)        |
| 6.6        | 光电材料概述               | (109)        |
| 6.6.1      | 光电导                  | (109)        |
| 6.6.2      | 光生伏特效应               | (111)        |
| 6.6.3      | 电发光                  | (112)        |
| 6.6.4      | 电子照相                 | (112)        |
| 6.7        | 温差电材料概述              | (113)        |
| 6.8        | 特殊半导体(含有过渡金属的氧化物)    | (114)        |
| 6.9        | 特殊半导体(有机半导体)         | (115)        |
| <b>第七章</b> | <b>晶格缺陷</b>          | <b>(118)</b> |
| 7.1        | 空位、隙间原子              | (119)        |
| 7.2        | 异质原子                 | (120)        |
| 7.2.1      | 异质原子掺入隙间位置           | (120)        |
| 7.2.2      | Si 中的氧               | (120)        |
| 7.3        | 位错                   | (121)        |

|            |                 |              |
|------------|-----------------|--------------|
| 7.3.1      | 金刚石类型晶格的位错      | (121)        |
| 7.3.2      | 位错的检验           | (121)        |
| 7.3.3      | 位错的产生和消灭        | (123)        |
| 7.4        | 交界面             | (125)        |
| 7.5        | 位错、交界面的电学性质     | (128)        |
| 7.5.1      | 位错对载流子浓度、迁移率的影响 | (128)        |
| 7.5.2      | 位错对载流子寿命的影响     | (128)        |
| 7.5.3      | 交界面的电学性质        | (129)        |
| <b>第八章</b> | <b>复合和陷阱</b>    | <b>(131)</b> |
| 8.1        | 复合的形式           | (131)        |
| 8.1.1      | 不通过俘获中心的复合      | (131)        |
| 8.1.2      | 通过俘获中心的复合       | (132)        |
| 8.2        | 辐射复合            | (133)        |
| 8.2.1      | 辐射复合的寿命         | (133)        |
| 8.2.2      | 辐射复合引起的发射光谱分布   | (133)        |
| 8.3        | 晶体缺陷和复合         | (136)        |
| 8.3.1      | 杂质效应            | (136)        |
| 8.3.2      | 位错效应            | (139)        |
| 8.3.3      | 其他缺陷的效应         | (140)        |
| 8.4        | 寿命的温度特性         | (141)        |
| 8.5        | 陷阱效应            | (142)        |
| <b>第九章</b> | <b>半导体测量法</b>   | <b>(143)</b> |
| 9.1        | 导电类型的测量法        | (143)        |
| 9.1.1      | 根据温差电动势判断的方法    | (143)        |
| 9.1.2      | 根据整流特性判断的方法     | (143)        |
| 9.2        | 电阻率的测量法         | (144)        |
| 9.2.1      | 二探针法            | (144)        |
| 9.2.2      | 四探针法            | (144)        |
| 9.2.3      | 高频法             | (145)        |
| 9.3        | 寿命测量法           | (147)        |

|       |           |       |
|-------|-----------|-------|
| 9.3.1 | 扩散长度法     | (147) |
| 9.3.2 | 光电导衰减法    | (149) |
| 9.3.3 | 光电导法      | (149) |
| 9.3.4 | 高频法       | (149) |
| 9.3.5 | 海因斯-肖克莱法  | (150) |
| 9.3.6 | 其他测量法     | (151) |
| 9.4   | 腐蚀坑的测量    | (151) |
| 9.5   | 根据腐蚀坑确定晶轴 | (153) |



# 第一章 锗和硅的化学提纯

## 1.1 锗的提纯

**1.1.1 概述** 含锗(Ge)的矿石有锗石、硫银锗矿等<sup>[1]</sup>。化学提纯的一般过程是：首先将不纯的锗(Ge)氯化，获得粗四氯化锗( $\text{GeCl}_4$ )，接着加以蒸馏，制成高纯度的 $\text{GeCl}_4$ ；然后水解，形成氧化锗( $\text{GeO}_2$ )，再使氧化锗还原，从而制取金属Ge。

**1.1.2 原料** 以锗为主要成分的矿石(硫银锗矿、锗石、硫砷铜锗矿)产量很少，此外，闪锌矿、硫砷铜矿、黄铜矿、白铁矿以至冶炼厂的中间产品及副产品(矿渣等)中也含有微量的Ge。有些煤、褐煤中含有相当数量的Ge。表2·1、表2·2示出了含锗物的分析例子<sup>[1,3]</sup>：

表2·1 硫银锗矿的分析实例<sup>[1]</sup> 单位[%]

| 编号 | Ag    | Ge   | S     | Cu   | Hg   | Fe   | Zn   | Sn   | As   | H <sub>2</sub> O |
|----|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------------------|
| 1  | 74.72 | 6.93 | 17.13 | —    | 0.31 | 0.06 | 0.22 | —    | —    | —                |
| 2  | 75.55 | 6.64 | 16.97 | —    | 0.34 | 0.24 | —    | —    | —    | —                |
| 3  | 76.65 | 6.55 | 17.04 | —    | —    | 0.13 | —    | —    | —    | 0.29             |
| 4  | 75.67 | 6.55 | 17.15 | 0.08 | 0.03 | 0.03 | 0.11 | 0.10 | 0.05 | 0.18             |

**1.1.3 制法** 半导体用的高纯度金属Ge的制取和提纯，大致可以分为如下的过程：由原料提取，提取物 $\text{GeO}_2$ 氯化， $\text{GeCl}_4$ 的提纯， $\text{GeCl}_4$ 的水解，水解物 $\text{GeO}_2$ 的氢还原，金属

表 2.2 含锗物的分析实例<sup>[3]</sup>

| 矿物  | Ge [%] | Au [克/吨] | Ag [克/吨] | Fe [%] | Cu [%] | Zn [%] | Pb [%] | S [%] | SiO <sub>2</sub> [%] |
|-----|--------|----------|----------|--------|--------|--------|--------|-------|----------------------|
| 金银矿 | 0.018  | 486      | 5084     | 4.68   | 0.02   | —      | —      | 0.75  | 81.70                |
|     | 0.005  | 170      | 4254     | —      | —      | —      | —      | —     | —                    |
| 白铁矿 | 0.08   | —        | —        | 45.81  | 0.03   | 0.05   | —      | 53.71 | —                    |
|     | 0.013  | —        | —        | 33.46  | 0.18   | —      | 0.34   | 35.92 | 22.07                |
| 黑柱石 | 0.012  | —        | —        | 30.39  | —      | —      | —      | —     | —                    |
| 铜锌矿 | 0.016  | —        | —        | 21.52  | 10.36  | 21.20  | —      | 39.54 | —                    |
| 黑 矿 | 0.020  | —        | —        | 4.36   | 2.75   | 31.77  | 18.52  | 23.37 | —                    |

| 冶炼副产品 | Ge [%]    | Cd [%] | Cu [%] | Zn [%] | As [%] |
|-------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| 镉 矿 渣 | 0.02—0.04 | 30—33  | 5—6    | 30—33  | 6—7    |
| 镉浸滤矿渣 | 0.02—0.04 | 1—4    | 28—29  | 2—4    | 15—16  |
| 海 棉 镉 | 0.10—0.12 | 45—50  | 0.7    | 8—10   | 2—4    |

| 其 他 | Ge [%] | 灰分 [%] |
|-----|--------|--------|
| 褐 煤 | 0.015  | 15.4   |
|     | 0.185  | 6.5    |

Ge 的物理提纯等。

[1] 由原料提取 提取法因原料的种类而异,举几个典型例子如下:

(甲) 由硫银锗矿提取 Ge 的方法 图 2.1 的方法,是从硫银锗矿中提取和分离出了 Ge。这种方法应用了如下的原理:硫锗石具有溶解性,在它的溶液中添加大量盐酸时,Ge 便以硫化物的形态沉淀。这是最初发现和证实 Ge 的存在的方法,虽然具有历史意义,但并不是目前主要的 Ge 提纯法。

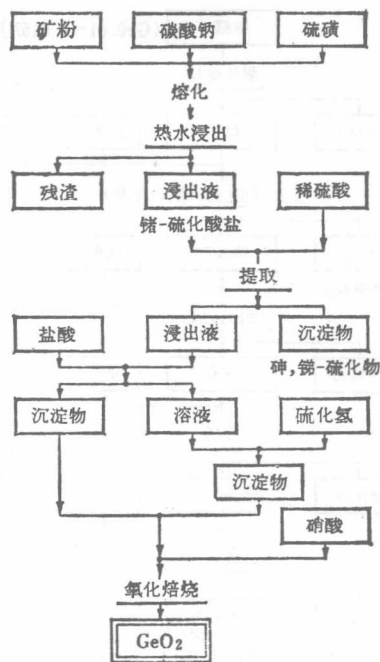


图 2-1 由硫银锗矿提取锗的方法

(乙) 由锌矿提炼 Ge 的方法<sup>[6-8]</sup> 自 1938 年开始研究从锌矿回收 Ge, 1941 年由实验工厂试制成功了  $\text{GeO}_2$ 。所采用的方法是: 从锌矿中选出锌精矿, 用焙烧炉焙烧成锌氧粉, 然后在烧矿中添加煤和工业盐, 在高温下烧结, 使 Ge 和 Cd 一道以硫化物的形态挥发, 自挥发物中将 Cd 分离出去, 然后把 Ge 改变成  $\text{GeCl}_4$  的形态, 再用蒸馏法加以提纯。这种提炼方法的流程如图 2-2 所示。

(丙) 由锌净液渣回收锗的方法<sup>[1]</sup> 回收过程大致可以分为提取浓缩工序和提纯工序两步, 如图 2-3 所示。

提取浓缩工序是将规定浓度的硫酸溶液放进提取槽里,

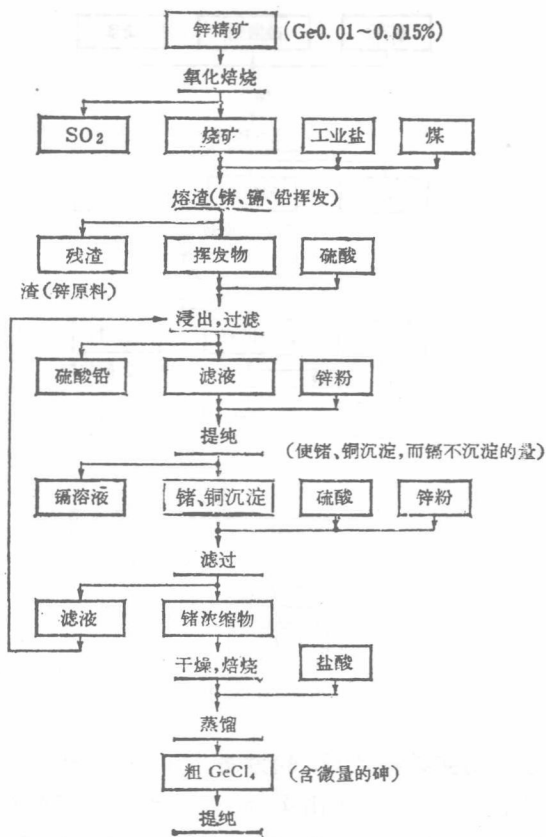


图 2-2 提炼 Ge 的流程图

使液温上升到规定的温度后，加入含水率 50—60% 的净液渣，搅拌数小时来提取 Ge，这样，可将 80% 以上的镉提取出来。接着，在提取液中加入 Ge 捕收剂，获得含 Ge 沉淀物，这种沉淀物的含 Ge 量为 1—2%。提纯工序是在含 Ge 沉淀物中添加盐酸并加热，这时 Ge 基本上全部变成  $\text{GeCl}_4$  蒸馏出去，将  $\text{GeCl}_4$  引入冰水中水解，收集  $\text{GeO}_2$ 。这时， $\text{GeO}_2$  量约为全部

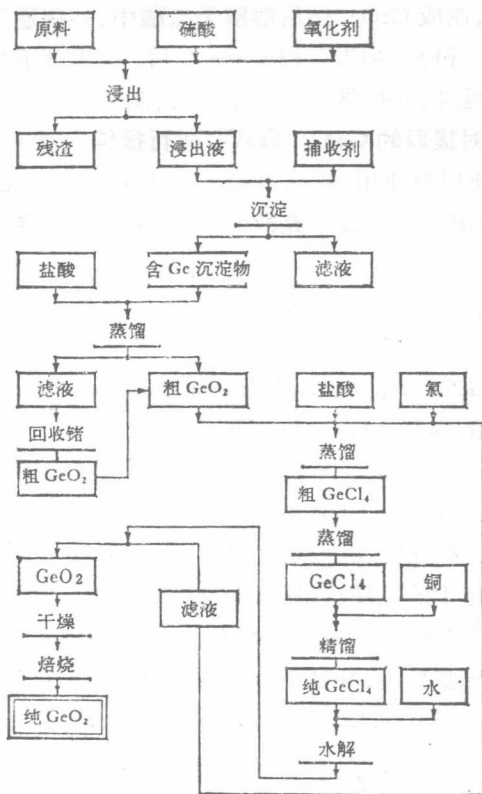


图 2-3 从纯净液渣回收 Ge 的流程图

馏出量的 90%，至于留在水解液中的 Ge，则另行处理回收。经过这样处理获得的  $\text{GeO}_2$ ，含有以 As (砷) 为主 (约占 10%) 的杂质，所以必须再度溶解于盐酸中，在通入氯气的情况下蒸馏。以后反复提纯，最后通过精密分馏，进行极精密的提纯，取得纯  $\text{GeO}_2$ 。

(丁) 从废料 Ge 中回收 Ge 在切削加工或研磨加工产生的废料 Ge，可用金属锗的形态直接卤化，也可以进行一次

氧化焙烧,制成  $\text{GeO}_2$ , 然后溶解于盐酸中,并在通入氯气的情况下蒸馏,得到  $\text{GeCl}_4$ . 得到  $\text{GeCl}_4$  后,再用蒸馏法或溶剂处理法进行提纯,并按常法用纯水水解,制取  $\text{GeO}_2$ .

[2] 对提取的  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$  进行提纯 对 Ge 进行化学提纯时,所以要使用  $\text{GeCl}_4$  和  $\text{GeO}_2$ , 主要有以下几种原因:

(1)  $\text{GeCl}_4$  在常温下是液体,它在常压下的沸点( $83^\circ\text{C}$ )比较低.

(2) 在  $\text{GeCl}_4$  的沸点温度下, Ge 中所含很多杂质元素氯化物的蒸气压很低.

(3)  $\text{GeCl}_4$  不会和  $\text{AsCl}_3$  形成共沸混合物<sup>[9]</sup>.

(4) 在  $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$  及  $\text{GeO}_2$  之间,存在着如下的平衡:



(5)  $\text{GeO}_2$  在水中的溶解度比较小.

将经过上述工序获得的粗  $\text{GeO}_2$  溶解于盐酸中,在通入氯气的情况下加以蒸馏. 所得的  $\text{GeCl}_4$  通常用精馏或溶剂处理等方法进一步提纯,并且在精馏的一定阶段中添加金属铜,以

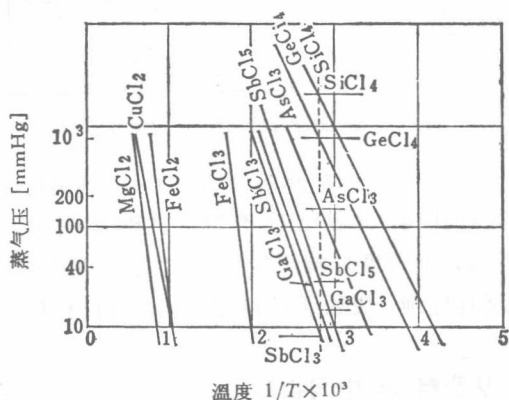
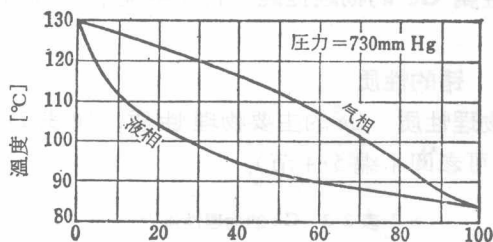


图 2.4 各种氯化物的蒸气压

消除痕量 As<sup>[10]</sup>。图 2·4 示出各种氯化物的蒸气压, 图 2·5 示出 GeCl<sub>4</sub> 不和 AsCl<sub>3</sub> 形成共沸混合物的情形<sup>[9]</sup>。



GeCl<sub>4</sub> 和 AsCl<sub>3</sub> 的分子比

图 2·5 GeCl<sub>4</sub> 和 AsCl<sub>3</sub> 的温度和气液两相两种化合物的分子比的关系曲线

[3] **GeCl<sub>4</sub> 的水解** 高纯度 GeCl<sub>4</sub> 用冷却的纯水加以水解, 可得 GeO<sub>2</sub>。将 GeO<sub>2</sub> 彻底洗净后, 在 150°C 下烘干, 再以 850°C 左右的温度灼烧几小时制取成品<sup>[11]</sup>。这样获得的 GeO<sub>2</sub> 用分光分析法基本上不会检查出杂质来。

[4] **水解得到的 GeO<sub>2</sub> 的氢还原** 将高纯 GeO<sub>2</sub> 置于高纯氢气流中在 550°C 还原 1 小时, 然后再在 700°C 还原 2 小时左右, 就能还原为金属 Ge。将还原得到的金属 Ge 加热到 1000°C 左右, 即可熔化成 Ge 块<sup>[1]</sup>;

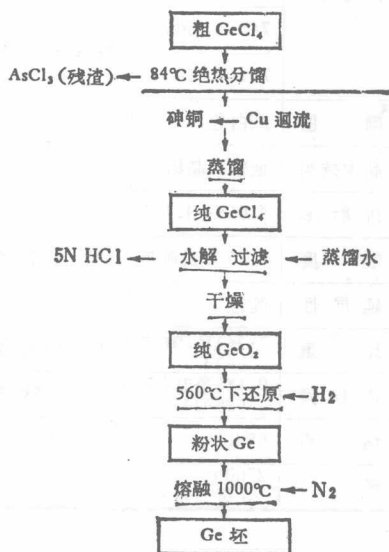


图 2-6 粗 GeCl<sub>4</sub> 的提纯



粗  $\text{GeCl}_4$  的提纯过程,如图 2·6 所示.

[5] 金属 Ge 的物理提纯 将在本编第二章中详细讨论.

### 1·1·4 锗的性质

[1] 物理性质 Ge 的主要物理性质,如表 2·3 所示<sup>[12]</sup> (其他性质可参阅本编 5·4 节).

表 2·3 Ge 的物理性质<sup>[12]</sup>

|              |                      |             |  |
|--------------|----------------------|-------------|--|
| 原子序数         | 32                   | 熔 化 热       | 8300 卡/克分子   |
| 原 子 量        | 72.60                | 气 化 热       | 119790 卡/克分子(近似值)  |
| 质量数及<br>出现频率 | 70: 20.4%            | 比 热         | 0.086 卡/克·°C(25°C)   |
|              | 72: 27.4%            | 电 化 当 量     | 0.1881 毫克/库仑   |
|              | 73: 7.8%             | 电 极 电 势     | 约-0.15( $\text{H}_2 = 0.0$ 伏)                              |
|              | 74: 36.6%            | 线膨胀系数       | $6.1 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}(0-300^\circ\text{C})$   |
|              | 76: 7.8%             |             | $6.6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}(300-650^\circ\text{C})$ |
| 颜 色          | 灰白色                  | 热 导 率       | 0.14 卡/秒·厘米·°C(25°C)                                       |
| 晶体结构         | 金钢石晶格                |             | $\sim 0.11$ 卡/秒·厘米·°C(100°C)                               |
| 折 射 率        | 4.068—4.143          | 弹 性 常 数     | $C_{11}: 12.98 \times 10^{11}$ 达因/厘米 <sup>2</sup>          |
| 硬 度          | 6.25 莫氏硬度            |             | $C_{12}: 4.88 \times 10^{11}$ 达因/厘米 <sup>2</sup>           |
| 延 展 性        | 脆性                   |             | $C_{44}: 6.73 \times 10^{11}$ 达因/厘米 <sup>2</sup>           |
| 比 重          | 5.323 克/毫升<br>(25°C) | 体 积 压 缩 系 数 | $1.3 \times 10^{-12}$ 厘米 <sup>2</sup> /达因                  |
| 体 积 度        | 0.188 毫升/克<br>(25°C) | 介 电 常 数     | 16.1   |
| 熔 点          | 958.5°C              | 磁 化 率       | $-0.12 \times 10^{-6}$ 厘米-克-秒电磁制                           |
| 沸 点          | 2700°C<br>(近似值)      | 德 拜 温 度     | 360°K  |

[2] 化学性质 金属 Ge 在空气中在常温下是稳定的,但



至 600—700°C 便氧化。Ge 的原子价有二价和四价两种，所以它的化合物也有二价化合物和四价化合物两种，四价化合物是稳定的，它容易同卤族元素结合，形成四卤化物 ( $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeBr}_4$ ,  $\text{GeI}_4$ )。Ge 的氧化物有  $\text{GeO}$  和  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{GeO}$  容易挥发；Ge 的硫化物也是这样。  $\text{GeS}_2$  在空气中加热或在氧化剂的作用下，可转变成  $\text{GeO}_2$ 。

### 1.1.5 鉴定纯度的化学方法及其灵敏度

Ge、Si 等高纯金属的纯度鉴定法，主要有以下几种：

- (1) 吸光光度法：比色分析
- (2) 发光分光分析法：铜极火花法、石墨极直流弧光法
- (3) 焰色分析法：火焰光度法
- (4) 放射化学分析法
- (5) 电流滴定法

此外还有极谱分析法、质谱分析法、X 射线分析法（荧光 X 射线分析法）、微量气体分析法等。

各种方法对于主要元素的检测灵敏度的比较如表 2.4 所示<sup>[13-17]</sup>。

表 2.4 检测灵敏度的比较<sup>[13-17]</sup>

单位：微克  
误差：10%

| 原序<br>子数 | 元 素 | 放射化学<br>分析 | 铜极火<br>花法 | 石墨极直<br>流弧光法 | 火焰光<br>度法 | 比色分析 | 电流滴<br>定法 |
|----------|-----|------------|-----------|--------------|-----------|------|-----------|
| 5        | B   | —          | 0.1       | —            | 10        | —    | —         |
| 13       | Al  | 0.00005    | 0.1       | 0.2          | 20        | 0.02 | 300       |
| 15       | P   | 0.01       | 20        | 50           | —         | 0.01 | 15        |
| 31       | Ga  | 0.00035    | 1         | —            | 1         | —    | —         |
| 33       | As  | 0.0001     | 5         | 10           | —         | 0.1  | 0.4       |
| 49       | In  | 0.000005   | 1         | —            | 1         | 0.2  | 100       |
| 51       | Sb  | 0.0002     | 5         | 4            | —         | 0.03 | 10        |