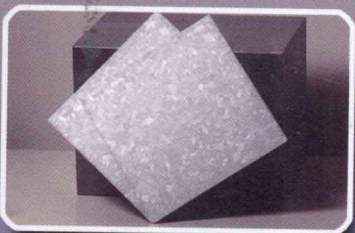


韩至成 朱兴发 刘 林 等编著

太阳能级硅提纯技术与装备

SOG-Si Purification Technology and Equipment



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

太阳能级硅提纯技术与装备

SOG-Si Purification Technology and Equipment

韩至成 朱兴发 刘 林 等编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2011

内 容 简 介

本书共分9章,内容包括:太阳能级硅材提纯技术与装备概述,硅的特性及太阳能级硅杂质的相关标准,太阳能级硅化学法与冶金法提纯技术的简介,冶金法生产太阳能级硅原料要求及其处理技术,太阳能级硅冶金制备的物理化学基础概论,太阳能级硅冶金提纯主设备及辅助装置,单晶硅与多晶硅铸锭制备工艺技术概述,定向凝固在太阳能级硅生产技术中的应用,太阳能级硅的检测及其装置。本书反映了作者近年来的科研成果,并归纳总结了国内外有关太阳能级硅提纯技术及装备的研究与应用成果。

本书可以作为高等院校冶金材料加工及机电一体化专业本科生、研究生的教学用书,也可以供相关领域的科研工程技术人员及师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

太阳能级硅提纯技术与装备/韩至成等编著. —北京:
冶金工业出版社, 2011. 10

ISBN 978-7-5024-5762-4

I. ①太… II. ①韩… III. ①硅太阳能电池—提纯
IV. ①TM914. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011) 第 205789 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 程志宏 郭冬艳 美术编辑 李 新 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-5762-4

北京鑫正大印刷有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2011 年 10 月第 1 版, 2011 年 10 月第 1 次印刷

169mm × 239mm; 21.5 印张; 414 千字; 328 页

69.00 元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿信箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

《太阳能级硅提纯技术与装备》

编 委 会

主 编 韩至成

副主编 朱兴发 刘 林

委 员 (以汉语拼音为序)

韩至成 刘 林 罗大伟 沈 军

苏海军 朱兴发

前 言

太阳能发电具有安全可靠、无污染、分布广泛等独特优点，受到了世界各国的高度重视。同时，在目前可再生能源中，光伏产业已属于比较成熟的技术。世界各国，尤其美、日、德等工业发达国家先后启动了大规模的国家光伏产业发展计划，以刺激光伏产业迅速发展。我国“十二五”规划中也明确提出了要鼓励发展光伏产业。光伏产业的高速增长催生了对多晶硅的大量需求。目前在光伏产业应用的过程中所面临的障碍主要是生产太阳能级硅的成本过高以及太阳能级多晶硅生产能力不足。在不影响效率的前提下，大幅降低太阳能级硅料的成本是降低硅太阳能电池成本的关键。

目前太阳能级硅生产所需的原料部分来自于微电子工业的边角料，而用于微电子工业和光伏领域的硅材料在规模和要求纯度以及生产工艺过程的成本并不相同，为了既满足光伏产业对太阳能级硅的迫切需求又摆脱对微电子级硅边角料的依赖，世界各国都在积极开展低成本太阳能级硅生产工艺的研究工作。当前获得太阳能级多晶硅的途径可分为两大类，第一类为化学法，即西门子法；第二类为冶金法。冶金法具有污染小，投资少，建设周期短，能耗低等一系列特点，因此被认为是太阳能级多晶硅制备中较有前途的一种工艺。

本书适应了国内外光伏产业以及硅行业发展环境与趋势，在结合作者自身研究成果的基础上，针对冶金法制备太阳能级硅工艺技术及装备进行了较为系统的阐述。该书的基本特点包括：

(1) 系统性强。内容包括了冶金法制备硅原料的基本理论、相关设备、工艺技术路线以及检测等。

(2) 内容全面。其中理论部分包括了造渣氧化精炼、酸浸、真空熔炼、定向凝固、电子束精炼、等离子体精炼以及区熔等。工艺部分包括了工业硅、高纯硅以及太阳能级硅的制备技术。设备部分包括了中频熔炼炉、真空感应炉、电子束炉、冷坩埚、等离子炉以及铸锭炉等。检测部分包括了硅中杂质含量、铸锭质量、硅片、温度场以及磁

场等的检测等。

本书共分为9章,分别讲述太阳能级硅材提纯技术与装备概论;硅的性质以及对太阳能级硅杂质的要求;太阳能级硅化学法与冶金法提纯技术的简介;太阳能级硅原料要求及其处理;太阳能级硅冶金制备的物理化学概论;太阳能级硅冶金提纯主设备及辅助装置;单晶硅与多晶硅铸锭制备工艺技术概述;定向凝固在太阳能级硅生产中的应用;太阳能级硅检测及其检测装置。

参加本书编写的作者包括:第1章与第2章由韩至成编写,第3章由罗大伟编写,其中3.2节由韩至成和罗大伟共同编写。第4章由韩至成编写。第5章由罗大伟编写。第6章由罗大伟编写,其中的6.1节,6.2节以及6.3节的部分内容由韩至成编写。第7章由罗大伟编写。第8章由沈军和苏海军编写,其中的8.5节由罗大伟编写。第9章由罗大伟编写,其中的9.6节由韩至成编写。全书由韩至成负责统稿并担任该书主编。

本书副主编、苏州振吴电炉有限公司董事长朱兴发为本书的编写调研工作、学术研讨以及撰写和出版不遗余力地提供极大便利和有力支持;大连理工大学李廷举教授对本书进行了认真的审阅,并提出了许多宝贵意见;本书在撰写的过程中,曾两次邀请包括大连理工大学、西北工业大学、哈尔滨工业大学及相关企业和公司的学者和专家,就本书的编写大纲、内容涵盖范围以及当前冶金法制备太阳能级硅材的技术发展现状进行研讨,与会专家提出了许多宝贵意见,本书内容充分吸取了专家学者的意见,在此一并向他们表示衷心的感谢。

作者在本书的编写过程中得到了业内各界多方面的支持与帮助,并阅读了大量的书籍和文献,在此谨向专著及文献的作者表示由衷感谢。

本书可以作为高等院校冶金材料科学与加工、机电一体化等专业本科生、研究生的教学用书,也可以供相关领域从事科研、设计的工程技术人员及大学相关专业师生参考。

由于作者水平所限,书中不妥之处,敬请广大读者批评指正。

目 录

1 太阳能级硅材提纯技术与装备概述	1
1.1 太阳能光伏技术的发展概况	1
1.1.1 何谓太阳能光伏技术	1
1.1.2 太阳的基本物理参数及其他有关参数	1
1.1.3 太阳能电池发电的基本原理	3
1.1.4 太阳能电池的种类	7
1.1.5 太阳能电池能源回收年限	8
1.1.6 太阳能电池的转换效率	8
1.1.7 太阳能的优缺点	10
1.1.8 我国太阳能资源的分布	11
1.1.9 全球太阳能产业现状和发展前景	12
1.2 多(单)晶硅太阳能电池制作流程简介	14
1.2.1 单晶硅硅锭的制备	14
1.2.2 多晶硅硅锭的制备	15
1.2.3 多(单)晶硅硅锭切片	15
1.2.4 电池片的制备	16
1.3 太阳能级高纯多晶硅制备工业发展概况	17
2 硅的特性及太阳能级硅杂质的相关标准	19
2.1 硅的特点及其物理化学性质	19
2.1.1 工业硅与硅的特点	19
2.1.2 硅的物理性质	21
2.1.3 硅的化学性质	25
2.1.4 工业硅的杂质特性分析	26
2.1.5 硅的用途	29
2.2 高纯硅材的等级与太阳能级硅杂质要求	31

2.2.1 高纯度硅材按使用等级分类	31
2.2.2 太阳能级多晶硅中杂质的常用表示方法及要求	32
3 太阳能级硅化学法与冶金法提纯技术的简介	35
3.1 化学法	35
3.1.1 化学法基本概念	35
3.1.2 化学法典型工艺介绍	35
3.2 冶金法太阳能级硅提纯技术的基本特点	40
3.2.1 冶金法基本概念	40
3.2.2 冶金法典型制备工艺	43
3.2.3 冶金法制备新工艺	47
3.3 冶金法和化学法工艺对比	51
3.3.1 冶金法和化学法的制备原理	51
3.3.2 冶金法与化学法的工艺对比分析	54
4 对冶金法生产太阳能级硅原料的要求及其处理技术	57
4.1 我国部分地区优质硅资源的分布概况	57
4.2 工业硅的生产流程及其工艺特点	57
4.3 国内外工业硅的企业标准与国家有关标准	61
4.3.1 我国工业硅的国家标准拟订过程	61
4.3.2 我国化学工业硅的企业标准	63
4.3.3 国外工业硅的企业及国家标准	63
4.4 工业硅的处理技术及研究	64
4.4.1 工业硅的二次精炼法	64
4.4.2 湿法提纯工业硅的研究与应用	67
5 太阳能级硅冶金提纯的物理化学基础概论	71
5.1 造渣氧化精炼理论基础	71
5.1.1 造渣剂及其物理化学性质	71
5.1.2 造渣理论研究	81
5.1.3 造渣氧化精炼的理论模型	85
5.2 酸洗提纯理论基础	93
5.2.1 酸洗原理	93

5.2.2 酸洗极限	95
5.3 真空熔炼理论基础	96
5.3.1 真空熔炼热力学	97
5.3.2 真空熔炼动力学	100
5.3.3 电磁感应精炼动力学分析	103
5.4 定向凝固理论基础	106
5.4.1 定向凝固基本原理	106
5.4.2 定向凝固过程传热及工艺参数	109
5.4.3 定向凝固过程中溶质的分凝	115
5.5 区域熔炼理论基础	119
5.5.1 区域熔炼的原理	119
5.5.2 熔区的稳定性	122
6 太阳能级硅冶金提纯主体及辅助设备	124
6.1 工业硅的熔化设备	124
6.1.1 水冷坩埚悬浮熔炼	124
6.1.2 多功能中频感应炉熔化设备	128
6.1.3 电阻炉熔硅设备	129
6.2 电子束熔炼炉	130
6.2.1 电子束的发展与应用	130
6.2.2 电子束精炼的原理与特点	131
6.2.3 硅在电子束作用下的熔融	132
6.2.4 电子束熔炼炉	138
6.2.5 电子束熔炼方式与电子枪	146
6.2.6 电子束熔炼注意事项与存在的问题	152
6.3 等离子体熔炼炉	153
6.3.1 等离子体的性质及其发展应用	153
6.3.2 等离子体精炼原理与特点	160
6.3.3 硅在等离子体作用下的熔融	170
6.3.4 等离子体熔炼炉	172
6.4 多晶硅铸锭炉	178
6.4.1 多晶硅铸造生产工艺流程与铸锭炉结构	179
6.4.2 铸锭炉技术发展现状及存在问题	189

6.5 太阳能级硅提纯辅助设备	190
6.5.1 熔融工业硅所用的坩埚及其特点	190
6.5.2 氮化硅涂层	194
7 单晶硅与多晶硅铸锭制备工艺技术概述	203
7.1 单晶硅锭生产技术	203
7.1.1 直拉法 (Czochralski Method)	203
7.1.2 区熔法 (Float Zone Method)	204
7.2 多晶硅工艺技术	206
7.2.1 块状铸造多晶硅生长技术	207
7.2.2 带状铸造多晶硅生长技术	213
8 定向凝固在太阳能硅生产技术中的应用	218
8.1 定向凝固在制备太阳能级多晶硅中的作用及特点	218
8.2 太阳能级多晶硅定向凝固制备方法与工艺	220
8.2.1 浇铸法	220
8.2.2 布里奇曼法	221
8.2.3 热交换法	223
8.2.4 电磁铸造法	224
8.2.5 定向凝固系统法	226
8.3 太阳能级多晶硅定向凝固的研究进展	227
8.3.1 定向凝固多晶硅和直拉单晶硅的比较	227
8.3.2 太阳电池用多晶硅定向凝固研究及进展	228
8.3.3 定向凝固多晶硅生长与控制的数值模拟研究进展	231
8.4 太阳能级多晶硅的定向凝固特性	232
8.4.1 太阳能级多晶硅的腐蚀原理与形貌	233
8.4.2 太阳能级多晶硅柱状晶的生长条件及组织特征	235
8.4.3 定向凝固过程中多晶硅的凝固界面形态	238
8.4.4 定向凝固工艺参数对多晶硅凝固组织的影响	243
8.4.5 太阳能级多晶硅的凝固缺陷与控制	246
8.5 定向凝固过程硅晶体生长机制的研究	248
8.5.1 半导体材料中孪晶相关的枝晶生长	249
8.5.2 熔体生长过程中平行孪晶的形成机制	250

8.5.3 硅小平面的生长机制	252
8.6 定向凝固去除太阳能级硅中的杂质	257
8.6.1 铸造多晶硅中的主要杂质	257
8.6.2 杂质去除的基本原理	258
8.6.3 金属杂质的去除	259
8.6.4 磷、硼杂质的去除	260
8.6.5 定向凝固工艺参数对杂质去除的影响	262
8.7 太阳能级硅定向凝固制备技术存在的问题及改进方向	264
9 太阳能级硅的检测及其装置	266
9.1 杂质含量的检测及检测装置	266
9.1.1 金属杂质的检测及检测装置	266
9.1.2 非金属杂质的检测及检测装置	271
9.2 夹杂物与缺陷的检测及检测装置	274
9.2.1 扫描红外电镜 (SIRM)	274
9.2.2 微波光电导衰减仪 (μ -PCD)	276
9.2.3 电子束诱生电流技术 (EBIC)	277
9.3 晶粒及组织状态的检测与装置	280
9.4 单晶硅片的检测与装置	281
9.4.1 硅片电阻率及硅薄膜薄层电阻测定 (非接触涡流法)	281
9.4.2 硅片厚度和总厚度变化测试方法	284
9.4.3 硅片弯曲度测试方法	290
9.4.4 硅片抗弯强度测试方法	292
9.4.5 硅抛光片表面质量目测检验方法	294
9.4.6 硅片直径测量的千分尺法	296
9.5 温度测量	298
9.5.1 热电偶测温	298
9.5.2 红外测温	302
9.6 磁场测试	305
后 记	308
英中文对照	310
参考文献	314



太阳能级硅材提纯技术与装备概述

1.1 太阳能光伏技术的发展概况

1.1.1 何谓太阳能光伏技术

1839 年,法国物理学家 A. E. 贝克勒尔 (A. E. Becquerel) 在实验时意外地发现:两片金属浸入溶液构成的伏打电池,当受到光照时会产生额外的伏打电动势,他把这种现象称为“光伏打效应”(Photovoltaic effect),简称“光伏效应”。1954 年美国贝尔研究所首先试制成功实用型单晶硅太阳能电池。

太阳能光伏技术 (Photovoltaic Technology),即将太阳能转化为电力的技术,其核心是可释放电子的半导体物质,最常用的半导体材料就是硅。

太阳能光伏电池有两层半导体,一层为正极,一层为负极,阳光照射在半导体上时,两极交界处产生电流,阳光强度越大,电流越强。

太阳能光伏发电的最基本元件是太阳能电池 (Solarcell),太阳能电池 (光伏电池)是将太阳辐射能直接转换成电能的一种器件。太阳能电池光电的转换效率能否提高,是关系到太阳能光伏发电能否推广应用的核心问题。

太阳能电池 (光伏电池)的光电转换效率 η_{pv} 是其输出功率与输入功率之比,它受光照强度以及光谱的影响。物理特性决定了光伏转换效率有上限,有些研究认为,对于硅光伏电池而言,转换效率上限大约为 28%,实际上目前工业化生产的光伏电池转换效率均低于 28%。目前美国 Sun Power 公司所开发的太阳能电池技术,其光电转换效率已达 20%,远超过目前工业化生产的单晶硅太阳能电池 (光电转换效率为 15%) 和多晶硅太阳能电池 (光电转换效率为 12%),但仍然需要进一步提高。因此开发高效太阳能电池是太阳能光伏发电推广运用的重要前提。

1.1.2 太阳的基本物理参数及其他有关参数

1.1.2.1 基本物理参数

基本物理参数如下:

- (1) 太阳体积是地球体积的 1302500 倍;
- (2) 自转周期 25 ~ 30 天;
- (3) 距最近恒星的距离 4.3 光年;
- (4) 宇宙年 2.25×10^8 年;
- (5) 直径 1392000km, 是地球直径的 109 倍;
- (6) 半径 696000km;
- (7) 质量 1.989×10^{30} kg;
- (8) 温度 5770℃ (表面), 1.560×10^7 ℃ (核心);
- (9) 总辐射功率 3.83×10^{26} J/s;
- (10) 平均密度 1.409 g/cm^3 , 密度只有地球的 1/4;
- (11) 日地平均距离 1.5×10^{11} m;
- (12) 年龄约 50 亿年。

1.1.2.2 其他参数

A 太阳常数

它是指大气外垂直于太阳光线平面上的辐射强度。

B 太阳光谱

太阳光谱分为地球大气层外的太阳光谱和地面上太阳辐射及光谱。

(1) 地球大气层外的太阳光谱, 太阳表面的温度高达 6000℃, 因而太阳物质不可能是固体或液体, 而是高温气体, 它发射出连续光谱, 所谓连续光谱就是说它发射的光是由连续变化的不同波长的光混合而成。

(2) 地面上的太阳辐射和光谱, 太阳辐射穿过地球大气层时由于受大气的散射、反射和吸收的影响, 到达地面的太阳能辐射明显地减少, 光谱分布也发生了变化。大气的散射集中在能量比较大的可见光波段, 因而它是使太阳辐射衰减的主要因素之一。大气的散射可在相当范围内变化, 它取决于太阳高度、云量、云厚、云状、大气透明度和海拔高度等因素, 尤其以云的变化对散射的影响最大。

地球作为一个整体, 对太阳辐射有反射作用, 它由三部分组成: 大气对太阳辐射的反射, 这是一种漫反射, 约为入射辐射的 8%; 地球表面的反射为入射辐射的 2% ~ 3%; 云层的反射随云状、云厚变化较大, 平均约为入射辐射的 25%。

大气层外和地面太阳光谱曲线的差异, 主要是由大气吸收造成的, 水汽对太阳辐射的吸收起着十分重要的作用, 其吸收带大部分集中在红外区, 可见光区也有一部分。

C 太阳高度角和方位角

太阳高度角就是在任何时刻, 从日轮中心到观测点间所连成的直线和通过观

测点的水平面之间的夹角,如图 1-1 所示。

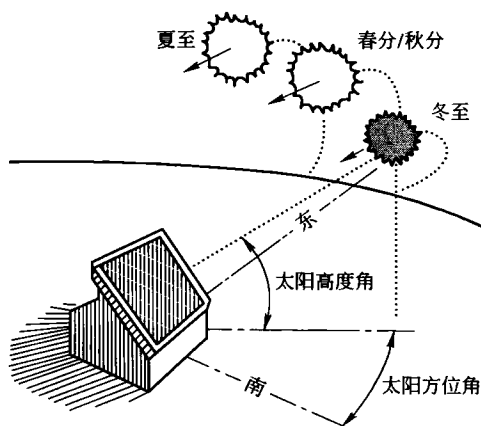


图 1-1 太阳角示意图

太阳方位角就是从日轮中心到观测点间所连直线在通过观察点的水平面上的投影和观测点正南方向之间的夹角,如图 1-1 所示。方位角的值:正南方向为 0,东南方向为负,西南方向为正。

D 太阳能的吸收、转换和储存

(1) 太阳能的吸收其实也包含转换,如太阳光照射在物体上,被物体吸收,物体的温度升高,这就使太阳能变成了热能。太阳光照射在太阳电池上被它吸收,在电极上产生电压,通过外电路输出电能,就是把太阳光变成电能。

(2) 太阳能的转换。被选择性吸收面吸收的太阳辐射能,实际上已转换成热能,然后传送到用热的地方利用,或者传送到储热器储存。如果吸收器达到的温度高,便可用来发电或做工业加工,如果吸收器达到的温度低,如不大于 100°C ,就可以用来采暖、洗浴等。

(3) 太阳能的储存。太阳能储热就是将太阳能转换为热能,储存在热介质中,保存在良好的保温条件下,供需要时使用,当利用太阳电池把太阳能直接转换为电能时,最方便的储能方法就是给蓄电池充电。

1.1.3 太阳能电池发电的基本原理

照到太阳能电池上的太阳光线,一部分被太阳能电池表面反射掉,另一部分被太阳能电池吸收,还有少量透过太阳能电池。在被太阳能电池吸收的光子中,那些能量大于半导体禁带宽度的光子,可以使得半导体中原子的价电子受到激

发，在 P 区、空间电荷区和 N 区都会产生光生电子-空穴对，也称光生载流子。这样形成的电子-空穴对由于热运动，向各个方向迁移。光生电子-空穴对在空间电荷区中产生后，立即被内建电场分离，光生电子被推进 N 区，光生空穴被推进 P 区，在空间电荷区边界处总的载流子浓度近似为 0。在 N 区，光生电子-空穴产生后，光生空穴便向 PN 结边界扩散，一旦到达 PN 结边界，便立即受到内建电场的作用，在电场力作用下做漂移运动，越过空间电荷区进入 P 区，而光生电子（多数载流子）则被留在 N 区。P 区中的光生电子也会向 PN 结边界扩散，并在到达 PN 结边界后，同样由于受到内建电场的作用而在电磁力作用下，做漂移运动，进入 N 区，而光生空穴（多数载流子）则被留在 P 区，因此在 PN 结两侧产生了正、负电荷的积累，形成与内建电场方向相反的光生电场。这个电场除了一部分抵消内建电场以外，还使 P 型层带正电，N 型层带负电，因此产生了光生电动势，这就是光生伏特效应（简称光伏）。在有光照射时，上、下电极之间应有一定电势差，用电线连接负载，就能产生直流电。

如果使太阳能电池开路，即负载电阻 $R_L = \infty$ ，则被 PN 结分开的全部过剩载流子就会积累在 PN 结附近，于是产生了最大光生电动势；假使把太阳能电池短路，即 $R_L = 0$ ，则所有可以到达 PN 结的过剩载流子都可以穿过结，并因外电路闭合而产生了最大可能的电流 I_{sc} 。如果把太阳能电池接上负载 R_L ，则被 PN 结分开的过剩流子中就有一部分把能量消耗于降低 PN 结势垒，即用于建立工作电压 U_m ，而剩余部分的光生载流子则用来产生光生电流 I_m 。

典型的晶体硅太阳能电池的结构如图 1-2 所示，其基体材料是薄片 P 型单晶硅，厚度在 0.3mm 以下，上表面为一层 N⁺ 型的顶区，并构成一个 N⁺/P 型结构。从电池顶区表面引出的电极是上电极，为保证尽可能多的入射光不被电极遮

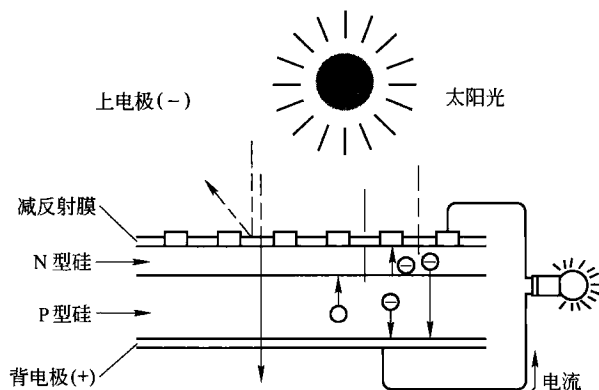


图 1-2 典型的晶体硅太阳能电池的结构图

挡,同时又能减少电子和空穴的复合损失,使之以最短的路径到达电极,所以上电极一般都采用铝-银材料制成栅线形状。由电池底部引出的电极为下电极,为了减少电池内部的串联电阻,通常将下电极用镍-锡材料做成布满下表面的板状结构。上、下电极分别与 N^+ 区和 P 区形成欧姆接触,尽量做到接触电阻为零。为了减少入射光的损失,整个表面还均匀地覆盖一层用二氧化硅等材料构成的减反射膜。

每一片单体硅太阳能电池的工作电压大约为 $0.45 \sim 0.50V$,此数值的大小与电池片的尺寸无关;而太阳能电池的输出电流则与自身面积的大小、日照的强弱以及温度的高低等因素有关,在其他条件相同时,面积较大的电池能产生较强的电流,因此功率也较大。

太阳能电池一般制成 P^+/N 型或 N^+/P 型结构,其中第一个符号,即 P^+ 或 N^+ 表示太阳能电池正面光照半导体材料的导电类型;第二个符号,即 N 或 P 表示太阳能电池背面衬底半导体材料的导电类型。在太阳光照射时,太阳能电池输出电压的极性以 P 型侧电极为正, N 型侧电极为负。

N 型和 P 型半导体材料结构如图 1-3 和图 1-4 所示。

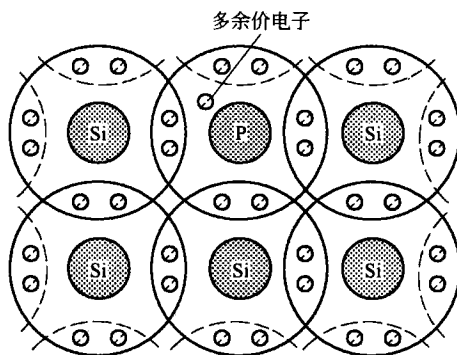


图 1-3 N 型半导体示意图

如果在纯净的硅晶体中掺入少量的 5 价杂质磷(或砷、锑等),由于磷的原子数目比硅原子少得多,因此整个结构基本不变,只是某些位置上的硅原子被磷原子所取代。由于磷原子具有 5 个价电子,所以 1 个磷原子与相邻的 4 个硅原子结成共价键后,还多余 1 个价电子,这个价电子没有被束缚在共价键中,只受到磷原子核的吸引,所以它受到的束缚力要小得多,很容易挣脱磷原子核的吸引而变成自由电子,从而使硅晶体中的电子载流子数目大大增加。因为 5 价的杂质原子可提供一个自由电子,掺入的 5 价杂质原子又称为施主,所以一个掺入 5 价杂

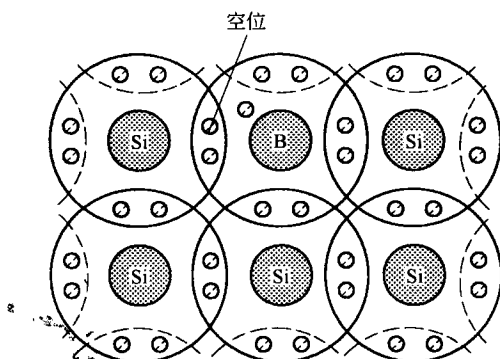


图 1-4 P 型半导体示意图

质的 4 价半导体，就成了电子导电类型的半导体，也称为 N 型半导体，其示意图如图 1-3 所示。在这种 N 型半导体材料中，除了由于掺入杂质而产生大量的自由电子以外，还有由于热激发而产生少量的电子-空穴对。空穴的数目相对于电子的数目是极少的，所以把空穴称为少数载流子，而将电子称为多数载流子。

同样，如果在纯净的硅晶体中掺入能够俘获电子的 3 价杂质，如硼（或铝、镓或铟），这些 3 价杂质原子的最外层只有 3 个价电子，当它与相邻的硅原子形成共价键时，还缺少一个价电子，因而在一个共价键上要出现一个空穴，这个空穴可以接受外来电子的填补。而附近硅原子的共有价电子在热激发下，很容易转移到这个位置上来，于是在那个硅原子的共键上就出现了一个空穴，硼原子接受一个价电子后也形成带负电的硼离子。这样，每一个硼原子都能接受一个价电子，同时在附近产生一个空穴，从而使得硅晶体中的空穴载流数目大大增加。由于 3 价杂质原子可以接受电子而被称为受主杂质，因此掺入 3 价杂质的 4 价半导体也称为 P 型半导体。当然，在 P 型半导体中，除了掺入杂质产生的大量空穴外，热激发也会产生少量的电子-空穴对，但是相对来说，电子数目要小得多。与 N 型半导体相反，对于 P 型半导体，空穴是多数载流子，而电子为少数载流子。P 型半导体示意图如图 1-4 所示。

但是，对于纯净的半导体而言，无论是 N 型还是 P 型，从整体来看，都是电中性的，内部的电子和空穴数目相等，对外不显示电性，这是由于单晶半导体和掺入的杂质都是电中性的缘故。在掺杂的过程中，既不损失电荷，也没有从外界得到电荷，只是掺入杂质原子的价电子数目比基体材料的原子多了一个或少了一个，因而使半导体出现大量可运动的电子或空穴，并没有破坏整个半导体内正、负电荷的平衡状态。