

半导体手册
第2編



材料



科学出版社

73.67073
157
2:3

《半导体手册》第2編

材 料

《半导体手册》翻译组译

210500/20



《半导体手册》第2編
材 料

《半导体手册》翻译组译

*

科学出版社出版

北京西直門外三里河路2号

北京市书刊出版业营业許可証出字第061号

中国人民大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1970年12月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1970年12月第一次印刷 印张：5 3/8

字数：115,000

统一书号：15031·287

本社书号：3646·15—7

定价：0.39 元

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

外国有的，我們要有，外国沒有的，我們也要有。

对于外国文化，排外主义的方針是錯誤的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借鏡；盲目搬用的方針也是錯誤的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

譯 者 的 話

本书是根据〔日〕半导体手册編委会編《半导体手册》1963年初版本译出。内容包括半导体物理学、半导体材料、晶体二极管和晶体三极管的工作原理、晶体二极管和晶体三极管、特种半导体器件、晶体二极管和晶体三极管特性、半导体电路理论、线性放大、振荡、调制与解调、脉冲电路、数字电路、电源、微波电路、参量放大器、数据等16編。

本书于1966年已全部译完，因工作量较大，未能及时出版。最近，我们征求读者意见，认为做为一般了解和查阅半导体电子技术的参考书，还应出版。我们遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，为适应读者的要求，又继续进行审查校对，现将其单行出版。

本书主要特点是将半导体基础知识和应用技术综合汇编在一起的半导体电子技术的资料性参考书。书中在基础知识方面涉及的范围较为广泛，在应用技术方面介绍的比较全面，各編重点不一样，仅供读者参考。

原书中主要缺点表现在：有些編的内容尚有形式化的数学推导较多，物理分析较少；有些編在讲解概念和理论分析上有些模糊；有些編在文字和数字上有错误；有些編则为一些资产阶级学术权威和厂商吹嘘、捧场；有些編内容是从别的资料中传抄过来的，未经过实践验证。我们遵照伟大领袖毛主席“一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收”的教导，加以删

09346

节和校正。

本书在译校过程中,很多工厂、学校、科研单位给予了很大的支持和热情帮助,并提出不少宝贵意见,我们对这些单位表示衷心的感谢。

由于外文、专业知识的限制,在文字翻译及技术概念的表达上不免会有错误,又由于我们毛泽东思想学习的不够好,所以对原书中的其他错误观点及存在的问题,未能指出和很好的批判,恳切希望广大读者批评指正。

目 录

第一章 锆和硅的化学提纯	(1)
1·1 锆的提纯	(1)
1·1·1 概述	(1)
1·1·2 原料	(1)
1·1·3 制法	(1)
1·1·4 锆的性质	(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)
第二章 锆和硅的物理提纯	(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 锆	(27)
2·3 硅	(29)
第三章 单晶制备	(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	控制速率	(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	控制方法	(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)
第四章	杂质扩散	(48)
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)
第五章	锗和硅的电学性质	(68)
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)
第六章	化合物半导体	(81)
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)
第七章	晶格缺陷	(118)
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)
第八章	复合和陷阱	(131)
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)
第九章	半导体测量法	(143)
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)
参考资料		(154)

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^[1]。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(GeCl_4)，接着加以蒸馏，制成高纯度的 GeCl_4 ；然后水解，形成氧化锗(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^[1,3]。

表 2.1 硫银锗矿的分析实例^[1]

单位[%]

编号	Ag	Ge	S	Cu	Hg	Fe	Zn	Sn	As	H ₂ 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 GeO_2 氯化， GeCl_4 的提纯， GeCl_4 的水解，水解物 GeO_2 的氢还原，金属

表 2·2 含锗物的分析实例^[1]

矿 物	Ge [%]	Au [克/吨]	Ag [克/吨]	Fe [%]	Cu [%]	Zn [%]	Pb [%]	S [%]	SiO ₂ [%]
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[%]
锡 矿 渣	0.02—0.04	30—33	5—6	30—33	6—7
锡浸滤矿渣	0.02—0.04	1—4	28—29	2—4	15—16
海 棉 锡	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。

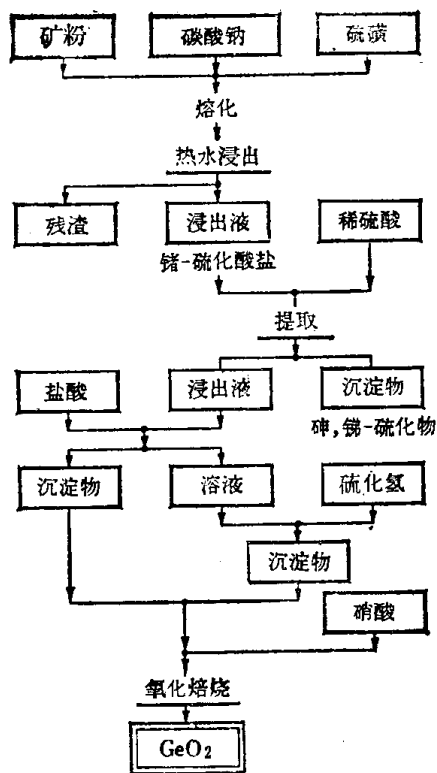


图 2·1 由硫银锗矿提取锗的方法

(乙) 由锌矿提炼 Ge 的方法^[6-8] 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 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 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^[1] 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,

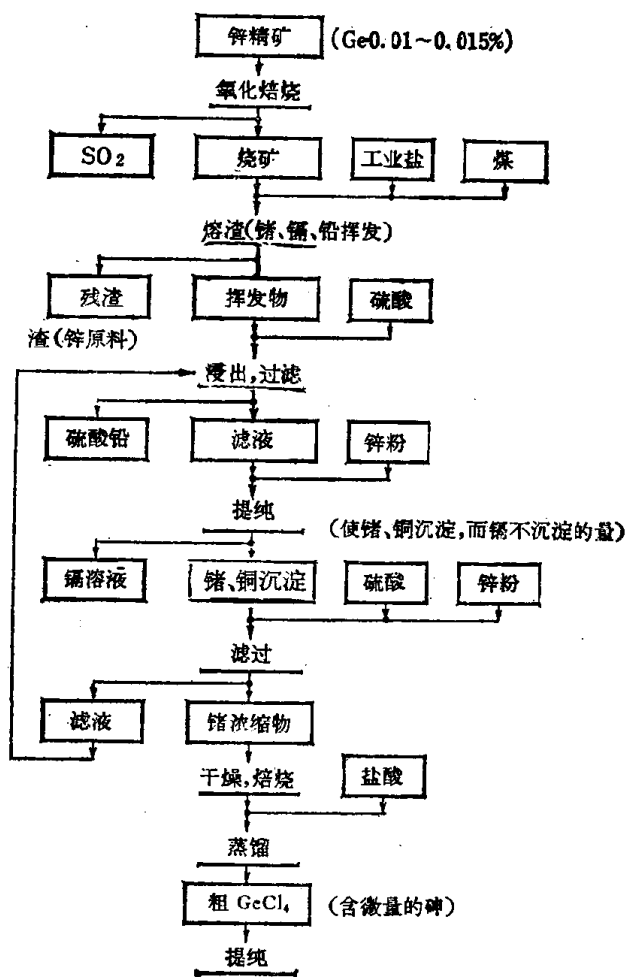


图 2-2 提炼 Ge 的流程图

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% 以上的锗提取出来。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 GeCl₄ 蒸馏出去，将 GeCl₄ 引入冰水中水解，收集 GeO₂，这时，GeO₂ 量约为全部

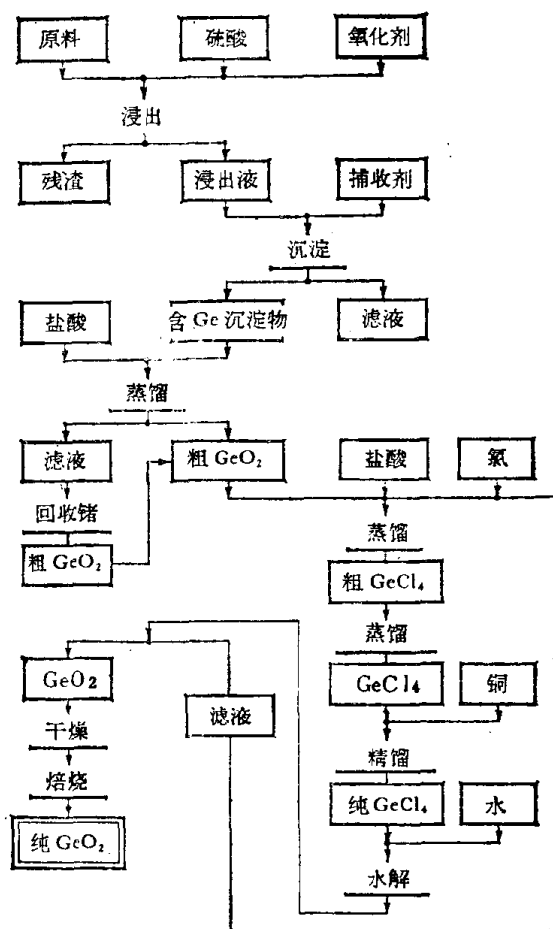


图 2.3 从锗净液渣回收 Ge 的流程图

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 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 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 GeO_2 , 然后溶解于盐酸中,并在通入氯气的情况下蒸馏,得到 GeCl_4 。得到 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 GeO_2 。

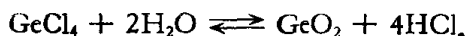
[2] 对提取的 GeO_2 , GeCl_4 进行提纯 对 Ge 进行化学提纯时,所以要使用 GeCl_4 和 GeO_2 , 主要有以下几种原因:

(1) GeCl_4 在常温下是液体,它在常压下的沸点(83°C)比较低。

(2) 在 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) GeCl_4 不会和 AsCl_3 形成共沸混合物^[9]。

(4) 在 GeCl_4 、 H_2O 、 HCl 及 GeO_2 之间,存在着如下的平衡:



(5) GeO_2 在水中的溶解度比较小。

将经过上述工序获得的粗 GeO_2 溶解于盐酸中,在通入氯气的情况下加以蒸馏,所得的 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

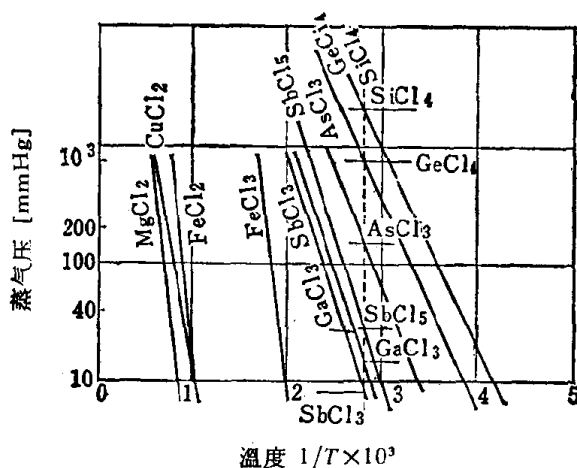


图 2.4 各种氯化物的蒸气压