

〈冶金译丛〉

超纯金属 与 半导体材料

冶金译丛编译委员会

2

上海市科学技术编译馆

內 容 提 要

本书为《超純金属与半导体材料》的第2輯。内容为制取超純鎢、鎢、砷、銻、錒、碲等10种元素的方法,对各种重要制取方法均有具体介紹,并分析評述各种方法的利弊及如何綜合使用的原理,体例与第1輯相似,为广泛選擇国外专利、特种报告和期刊中文獻編譯而成。可供从事半导体原材料生产、研究工作者参考,亦可供教学单位参考。

冶金譯丛
超純金属与半导体材料

(2)

冶金譯丛編譯委员会

*

上海市科学技术編譯館出版
(上海南昌路59号)

上海大众文化印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

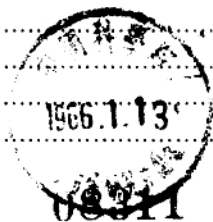
*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 5 1/2 字数 170,000
1965年11月第1版 1965年11月第1次印刷
印数 1—2,200

編号 15·325 定价 (科七) 0.80 元

目 录

銻	王渭源編譯	
一、現行的高质量单晶的生长方法		1
1. 对高质量单晶的要求		
2. 拉晶法〔即乔赫拉斯基(Czochralski)法〕生长单晶		
3. 水平区熔匀质法 (Zone-Leveling) 生长单晶		
二、某些特殊要求的单晶生长		5
1. 重掺砷单晶的生长		
2. 純刃型位錯晶界双晶的生长		
3. 空心筒状和圆盘状单晶的生长		
三、片状单晶的生长		7
1. 变通的乔赫拉斯基法		
2. 过冷熔体中生长帶式枝蔓晶片		
四、气相外延生长		9
1. 氫还原 GeCl_4 法		
2. GeH_4 热分解法		
3. 銻的碘化物的歧化反应法		
4. 銻熔体真空蒸发法		
錫	王天聰編譯 曹国琛 校	
一、电化学法		16
二、区域提純		18
三、錫区域提純的工业化生产		18
鋁	莫培根編譯	
一、电解精炼		20
二、借鋁的亚氟化物的歧化反应进行鋁的蒸餾		21
三、区域提純		23
鎔	莫培根編譯	
一、金属鎔的直接提純		26
二、通过鎔的化合物进行提純		29
銻	莫培根編譯	
一、电解精炼		32
二、真空热处理		35
三、真空蒸餾		36
四、区域提純		37



五、鎢的亚氯化物歧化法	37
砷	曹国琛編譯
一、升华精制法	39
二、亚砷酸氢还原法	40
三、砷化氢热分解法	40
四、气相区域提純法	40
五、单晶法	41
六、鉛合金蒸馏法	42
七、卤化物氢还原法	42
銻	陆建村編譯 曹国琛 校
一、由化合物提純制备高純銻	47
二、电化学方法制备高純銻	49
三、金属銻的直接提純	50
鉍	白守义編譯 梁晋汾 曹国琛校
一、真空蒸馏	53
二、区域提純	56
三、其他提純方法	58
硒	齐甸农編譯 曹国琛 校
一、离子交換法	60
二、吸附沉淀与中和水解法	62
三、亚硫酸盐循环法	62
四、硒化氢热分解法	63
五、二氧化硒升华法	64
六、蒸馏法	65
七、其他方法	67
碲	齐甸农編譯 曹国琛 校
一、化学法	69
二、物理法	77

本輯由田庚錫、曹国琛、莫培根主編

鍺

鍺是目前半导体材料中最重要的材料之一。从1948年发明鍺晶体管至今不过十余年,而一整套获得半导体鍺材料的工艺,如鍺的提炼、提纯和单晶生长技术却已经发展得相当成熟。就单晶生长技术的发展来说,我们认为基本上可以分成三个阶段。第一阶段是在鍺单晶生长上运用已有悠久历史的生长金属晶体的拉晶法和定向结晶法,并建立水平区熔匀质法(Zone-Leveling)(说明均见下节)。第二阶段由于对高质量单晶和某些特殊要求,改进和丰富了拉晶法和水平区熔匀质法。其中比较重要的有位错密度、电阻率和晶体寿命的进一步控制,自动化程度的提高(甚至完全不用人工的程序控制),和各种特殊要求的单晶生长。最近,为了大大降低生产成本,进入了第三个阶段,其特点是生长不经切割、研磨而直接用于制造器件的薄片或薄膜状单晶,用的方法有片状生长和外延生长两种。应该指出,鍺单晶生长技术的进展是迅速的,并且有力地推动了其他材料的晶体生长技术。

本文的目的是总结鍺单晶的生长技术,重点是现行的高质量单晶的生长方法和今后有重要意义的一些新方法。前者包括拉晶法和水平区熔匀质法,后者指片状单晶生长法和外延生长法。

一、现行的高质量单晶的生长方法

从应用角度考虑,对高质量单晶提出如下要求:沾污极少,高度完整和掺杂元素分布均匀。目前,用拉晶法和水平区熔匀质法生长单晶,已适当解决了这些问题;由于上述两种方法的生长速度快、长得单晶尺寸大和可重复生产,故得到了最广泛的应用。以下先对高质量单晶的要求作一说明,然后介绍两种生长方法。

1. 对高质量单晶的要求^[1]

(一)沾污极少

通常,除掺杂元素外将其他的金属元素都划归沾污杂质。

沾污杂质中,铜、镍的影响最为显著。已经确

定,低至 10^{-10} 至 10^{-11} 原子分数的铜、镍已可使纯鍺的少数载流子寿命产生影响。铁、钴、锰等虽不及铜、镍的影响显著,但也有一定影响。根据经验,这些杂质很可能是在清洁拉晶鍺料和单晶炉系统(坩埚、发热元件等)时,由于操作不慎而引进拉晶系统,然后在拉晶过程中进入了晶体。为了生长高质量单晶,应将这些杂质降至规定的水平以下。可以说,有了一套适当的清洁制度,要做到这点是不困难的。

除金属杂质外,依所用的拉晶气氛,鍺中还溶解有氮和氩。其中氮会降低少数载流子寿命,而氮并无影响。当应用石墨坩埚时,鍺中也溶解有碳,但并不影响鍺的电学性质。

(二)高度完整性

一般所谓不完整性是指点缺陷和位错。在鍺单晶中位错是更为重要的晶体缺陷。可以认为,晶体中一条位错线将会增加 4×10^6 /厘米的受主中心。由于散射作用,位错会减低载流子的迁移率,并且也是少数载流子的复合中心,后者已为少数载流子的寿命和刃型位错密度间的关系所证实。位错也对合金结器件的反向击穿电压和熔融金属-固体鍺间的润湿性有影响,后者是在制备p-n结(如钨在n型鍺上)时应予考虑的。

一般认为单晶中的位错来自:(1)籽晶。原有的或是因研磨切割不当、夹头不良、突然浸入熔体和润湿不良引进的位错,在拉晶中都可能传播到晶体。(2)晶体范性形变。在一般情况下,这是晶体中位错产生的主要原因,它可由固液界面附近的晶体截面上过大的径向温度梯度或者生长时突然的温度波动引起。(3)过量空位聚集成圆盘,随着温度降低,圆盘不断扩大,达到某一临界尺寸后,圆盘塌缩形成位错环。(4)在重掺杂或合金晶体生长时,晶体内溶质原子较多造成组分不均,使晶格畸变而造成位错。

单晶位错密度的控制,比起沾污杂质的控制是较为困难的,但目前已经有了将其降低和稳定在 10^3 /厘米²的措施,其具体办法将在下面讨论。至于位错密度的统计可以用X射线异常散射和化学腐蚀等方法,在个别情况下可以用电子显微镜估测。几种方法中当推化学腐蚀法最为实用,一些常用的腐

蝕劑及程序參見附表3。

(三) 摻雜元素分布均勻

單晶中存在著宏觀的和微觀的兩種摻雜元素的分布不均勻性。不言而喻，材料的電學性質也會因此而不均勻。

宏觀的不均勻性是由於雜質元素在液固相間的分配規律引起的。詳細的計算給出，晶體中摻雜元素 B 的濃度 C_B 為

$$C_B(g) = K_B C_0 (1-g)^{K_B-1} \quad (\text{拉晶法}) \quad (1)$$

$$C_B(X) = K_B C_0 \exp(-K_B X/L) \quad (\text{水平區熔勻法}) \quad (2)$$

式中， K_B 是分配係數（晶體中 B 的濃度/熔體中 B 的濃度）； C_0 是熔體中 B 的初始濃度， C_0' 是熔區中 B 的初始濃度； g 是結晶分數（已生長的晶體量/原熔體總量）； X 是離錠首的距離， L 是熔區長度。由式(1)可見，當 K_B 越偏離 1，晶體中 B 變化的梯度越大。這一缺點目前已經有了適當的解決方法，將在下面介紹。式(2)表示，選取足夠小的 K_B ，在相當長的錠長內， C_B 變化的梯度是較小的。

晶體中微觀不均勻性包括條紋、夾心和夾雜[最近，笛克霍夫 (Dikhoff)^[2] 對此作了詳細的討論]。條紋是因拉晶爐的熱不對稱性引起的，可以說很難將它完全避免，幸而它對半導體器件沒有顯著的不利影響。產生夾心的原因一般認為是小平面效應結合分配係數在小平面上不同於不在小平面上的緣故。夾心通常是一個柱體，平行於晶體長軸而從上貫穿至下，嚴重時可使晶體成為廢品。夾雜一般在生長重摻雜的晶體中發生，此時容易產生組分過冷，使固液界面呈網格結構而有一個個突出區（微觀的），當這些突出區生長接近時，其間的“谷”就為高雜質的熔體充滿，凝固時析出雜質形成夾雜。為了克服夾心，應選取適當的籽晶方向（例如偏離 $\langle 111 \rangle$ 較少），和保持平坦的固液界面。為了克服夾雜，應造成一個陡的晶體縱向溫度梯度，並有一個合適的拉晶速度。在文獻 [2] 中報道過用較慢的拉晶速度，得到了均質的、摻雜高至 $4 \times 10^{20}/\text{厘米}^3$ ($\approx 1\%$)、無位錯的單晶。同樣的單晶也曾經用橫式布立奇曼 (Bridgman) 法生長出來^[3]。

2. 拉晶法 [即喬赫拉斯基 (Czochralski) 法] 生長單晶

(一) 原理和設備

這一已為大家熟知的方法最早是喬赫拉斯基^[4] 用來測定結晶速率的，以後經過主要是梯爾 (Teal) 和立特爾 (Little)^[5] 等的改進才成功地用於鎢單晶的生長。簡單地說來，此方法為：一顆一定晶向的籽晶浸入熔體表面進行潤濕，調節溫度、拉速，緩慢地提升籽晶，晶體就在籽晶上生長。圖 1 是一個典型的拉晶爐^[6]。圖中傳動機構包括籽晶杆的升降、旋轉和坩堝的旋轉，其目的是保證熱場均勻和促進熔體攪動，後者對雜質分布均勻是有助的。加熱用石墨發熱體，但也有用感應加熱和電阻絲（例如鉼絲）加熱的。對於鎢，這些加熱方式都可以不引起沾污（最高加熱溫度僅 $\approx 1000^\circ\text{C}$ ）；尤其是感應加熱，由於熱源和錠料分開，由此而引起的沾污可以完全避免。從經濟及操作簡便觀點分析，第一和第三種加熱方法是比較有利的。拉晶過程所用的氣氛，可用真空（圖 1 所用的）、惰性氣體或氬氣。假如要生長摻硼的單晶，應該在真空下拉晶，因為氣氛中極少量的氧會氧化熔體中的硼。雖然氬氣氛是比較簡便和

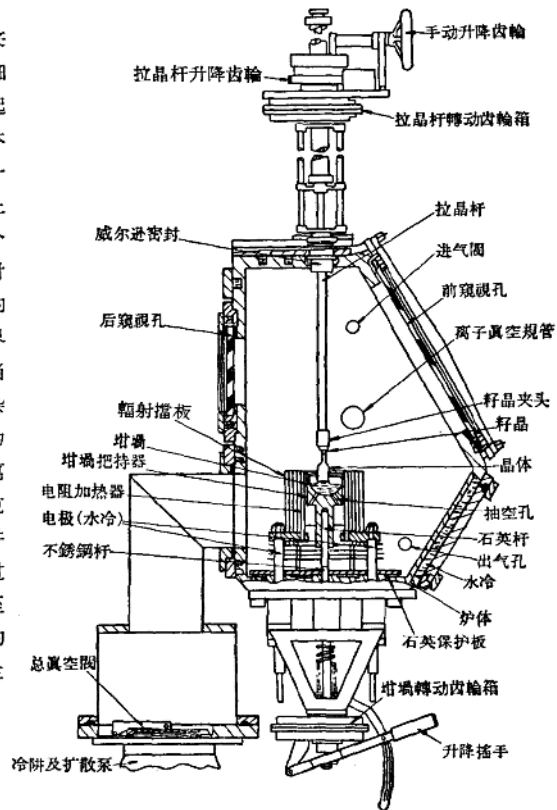


圖 1 拉晶爐的部分剖面圖

經濟的，但據說^[1]所得單晶的壽命較低一些。圖 1 中的坩堝材料是石墨，也有用石英的，實驗表明兩者對鎢都是良好的坩堝材料，獲得的單晶質量也沒有什麼差別。使用石墨坩堝比較經濟，但有時熔體表面会有一些浮渣。晶體的摻雜元素可以通過坩堝上部特制的摻雜管加入熔體，對於一些揮發性小的元素（如鎢和鎢）也有隨同裝料時一起加入的。下面將指出，應用懸浮坩堝時前一種設計有其優點。

目前，利用类似于圖 1 的拉晶爐生長直徑 25 毫米、重量 500 克的單晶是不困難的。經過改進，也曾生長了直徑 150 毫米的單晶^[7]。

(二) 質量的控制

在單晶位錯密度的控制方面，可以參考達希 (Dash)^[8] 關於無位錯硅和奧克斯 (Okkerse)^[9] 關於無位錯鎢生長的措施。這些措施是：選用位錯密度較低的籽晶，並注意籽晶的准备工作（切割、研磨和腐蝕）；拉晶時，先拉一段直徑 1~2 毫米長 20 毫米的細頸單晶；注意熔體溫度的波動，特別在細頸拉畢開始放粗過程應盡量減小波動；整個拉晶過程應使液固界面平坦，熔體表面干淨和平靜（至於這些措施的理論分析因限於篇幅不擬討論，可參見文獻^[8]）。目前，採取了這些措施後，生長位錯密度 10^3 /厘米² 的單晶是經常可以做到的。

單晶的電阻率（相應地其他電學性質）的控制也有了一些適當的辦法。為了克服電阻率沿錠長的梯度，提出了不少方法：大量熔體中生長一定量的熔體，例如 1200 克熔體中生長 300 克晶體 [蘭浮通 (Levertton)^[10]]。更進一步的改進是採用兩只并聯坩堝，一只拉晶，另一只溶入純晶體以沖淡前一坩堝中雜質使其濃度恒定 [彼得洛夫 (Петров)^[11]]。還有雙層坩堝法 [伏龍諾夫 (Воронов)^[12]] 及懸浮坩堝法 [蘭浮通^[10]，埃拉彼恰次 (Айрапетянц) 和斯密列夫 (Шмелев)^[13]，高列申 (Goorissen)^[14]]。上述各方法中，第一種方法的材料成品率太低；第二種方法的設備複雜且操作不便；至於第三種方法（雙層坩堝法）對於 $K_B < 0.1$ 的雜質實際應用時限制較多；最後一種方法雖然增多了一些操作步驟，但由於適用於任何大小的 K_B 和材料成品率較高（75%），故有較大的實用價值。在此不擬對各種方法詳加介紹，僅對高列申的懸浮坩堝作一說明。參見圖 2。靠了熔體的浮力及表面張力和坩堝重及懸重平衡，坩堝得以懸浮，晶體生長後大坩堝內的料藉小孔流入小坩堝而使小坩堝內的熔體量不變。設小

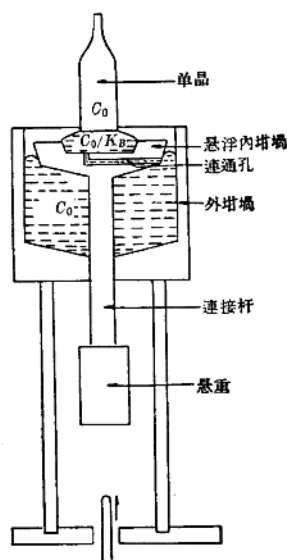


圖 2 懸浮坩堝生長勻質單晶
 C_0 雜質濃度， K_B 分布系數

坩堝內摻雜元素 B 最初濃度為 C_i （摻雜料從摻雜管加入熔體），大坩堝 B 最初濃度為 C_0 （摻雜料隨裝料時加入）， M 及 M_i 各表示已生長的晶體量及小坩堝內的熔體量（常量），可以導得對應於 M 時晶體內 B 的濃度

$$C_{MB} = C_0 - (C_0 - K_B C_i) \exp(-K_B M / M_i) \quad (3)$$

若使 $C_i = C_0 / K_B$ ，則 $C_{MB} \equiv C_0$ ，即得恒為 C_0 的勻質單晶。當小坩堝下沉至失去懸浮後，上式不再成立，就不能得到勻質單晶，這部分的重量僅占總投料量的一小部分。例如用懸浮坩堝法拉摻鎢的單晶^[14]，整個錠長內雜質濃度除有 $\pm 15\%$ 的起伏（一般方法拉晶時也有）外，錠首及錠尾的濃度是一致的（一般方法要差 1000% 以上），材料的成品率（符合要求摻雜的晶體量/總投料量）為 75%，而一般方法最多只有 40~50%。又如用懸浮坩堝法拉得的 Bi_2Te_3 單晶，整個錠長的 90% 的熱電勢值為 150 ± 3 毫伏/度^[13]，可見相當均勻。

3. 水平區熔勻質法 (Zone-Leveling) 生長單晶

(一) 原理和設備

區域熔化技術 [蒲凡 (Pfann)^[15]] 除用於提純材料外，早在十年前就已成功地用於鎢單晶的生長上。所謂水平區熔勻質法，是指用水平區域熔化方

法生长掺杂均匀单晶的一种技术。简单地說来，此技术为：一个水平的舟中，从一端开始依次放了一定晶向的籽晶、掺杂料和多晶锭料。加热籽晶和锭料联结的地方使造成一个熔区，从而达到籽晶润湿和熔体掺杂；然后使熔区以一定速率沿锭长移动，整个锭子就以籽晶的取向长成单晶。图3和4是两个典型的设备（分别見文献[1]和[16]）。在两个设备中加

热的热源分别用电阻炉和感应炉，其比較参見上节。从图可見，使热源移动而锭料不动或者相反，都可以达到熔区沿锭长移动的目的，为此只要平移的传动机构即可。舟的材料一般用涂碳的半圆形的石英舟，或者用石英平板围成的角形平舟^[17]。至于生长单晶时所用的气氛和上节所述相同，不再重复。

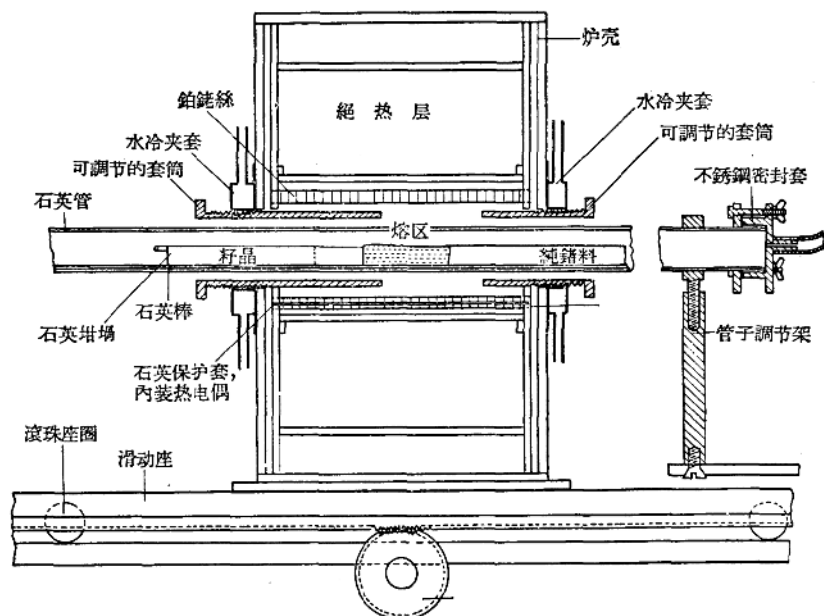


图3 生长均匀单晶的水平区熔炉

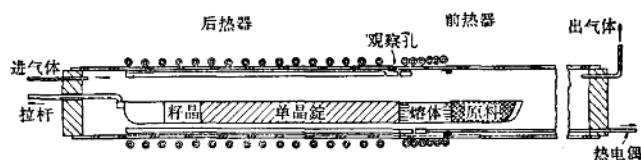


图4 生长均匀单晶的水平区熔炉(感应式)

目前，利用类似于图3和4的设备，已达到了几公斤规模的单晶生长量（截面积8厘米²），这比一般的拉晶法要大好几倍。

(二) 质量的控制

在本设备内控制单晶的位错密度比拉晶法有不少不利的地方。锗冷凝时要膨胀5%，在舟中生长时容易引起应力；熔体的热导率和黑度与坩埚的不同，因此很难达到晶体的径向温度的对称性。前者可望设计合适的石英舟和装入适量的熔体（例如用半圆形的舟时装料不能超过圆截面的一半）而解决。

根据一些研究结果^[1]，为了减低位错，应造成一个垂直于生长方向的固液界面。这时晶体内的等温面近乎平行于固液界面，晶体内径向温度梯度最小。在任何一个水平区熔炉内，为了达到上一目的，要求设法抑制晶体表面和舟的热辐射，这在图3和4的设备内都已有了具体措施。抑制舟的热辐射是靠一个后热器在石英管外壁维持800°C，但是由于晶体在高温处停留了数小时，据说少数载流子寿命有所减低，原因可能是受到一些沾污。抑制晶体表面热辐射是靠伸入炉内的一根不锈钢套筒在晶体内造成一

个更陡的但是控制的轴向温度梯度，而使固液界面处的径向温度梯度最小。在图3设备中，上部用6个加热器而下部用8个，是为保证晶体径向温度的对称性而设计的(下部由于石英舟的黑度较熔体为高，故散热较多、温度较低)。目前，采取了上述一些措施后，已可生长出位错密度为 $10^3/\text{厘米}^2$ 的单晶。

在本方法中，对于 K_B 较大的杂质(如 Ga 0.087, As 0.02)，不能得到沿锭长均匀电阻率的单晶；但对于 K_B 较小的杂质(如 In 0.003, Sb 0.0033) 则有 90% 锭长的电阻率比较均匀(参见式(2))。从实际应用考虑，完全可以只选 K_B 较小的掺杂元素。例如克立塞尔(Cressel)^[1] 生长的掺锑 1~40 欧姆-厘米的单晶，锭长 26 厘米中，前面 85% 锭长的电阻率均匀度在平均值的 $\pm 5\%$ 内，后面 15% 的电阻率稍有升高，但仍在 $\pm 10\%$ 以内，可以说全部材料都是成品。在本方法中，掺杂的方法是简单的，只需将掺杂料加在籽晶和锭料的联接处就可。

现在，我们简要地对拉晶法和水平区熔均匀质法作一比较。就晶体完整性和掺杂元素在晶体截面上的均匀性来说，后一方法不及前一方法为好，因此可以说前一方法生长的单晶质量较高。但后一方法比前一方法有设备简便、投资少、操作控制容易和产量较高的优点，而且容易得到预定的均匀直径的单晶。至于掺杂元素在晶体纵向上的分布，已在前面提过，不再重复。

二、某些特殊要求的单晶生长

本节包括三个问题，一是生长重掺砷的单晶，二是生长纯刃型位错晶界的双晶，三是生长空心筒状和盘状的单晶。

1. 重掺砷单晶的生长

锗隧道二极管管要求掺杂浓度高至 $10^{19}/\text{厘米}^3$ 以上的单晶；通常掺杂用镓和砷。如前所述，用拉晶法和水平区熔法很容易生长出掺 Ga $2\sim 4 \times 10^{20}/\text{厘米}^3$ 的单晶(p型)^[2,3]。但是由于砷要从熔体中挥发，加上砷的分配系数较低和容易形成 GeAs 夹杂(p型)，生长出掺砷如此高浓度的单晶(n型)则有很多困难。为此，采取了三种变通的拉晶方法：(1)溶剂蒸发法^[18]。其原理(参见图5)是配好一个含一定数量砷的锗熔体，浸入一颗只转不拉(当然，也可以有一个较慢的拉速)的籽晶，维持恒温而使砷蒸发，然后析出的锗就在籽晶上生长成单晶。实验所用的条

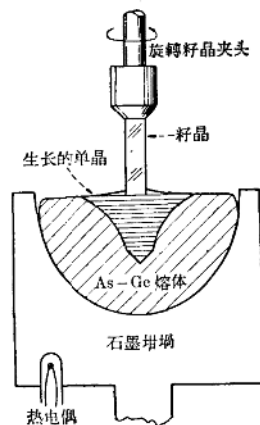


图5 溶剂蒸发法生长重掺砷单晶的示意装置

件：籽晶方向 $\langle 111 \rangle$ ，转速 144 转/分，熔体含砷 5~10 原子%。一夜的时间得单晶 30 克，电阻率 0.007~0.008 欧姆-厘米，或砷浓度 $\approx 3.5 \times 10^{19}/\text{厘米}^3$ ，晶体内部砷分布相当均匀。顺便指出，也用此方法生长了重掺锑的单晶，电阻率 0.0011 欧姆-厘米，此时熔体含锑 20 原子%。(2)密闭的磁拉法^[19]。用和格兰曼马爱尔(Gremmelmaier)^[20] 拉 GaAs 单晶相似的设备拉晶(原文未附图，在此从略)，其要点是一个密闭的石英管内配好 Ge-As 熔体，管内建立的砷压保证熔体组分。在籽晶杆中装一块铁心，靠了石英管外电磁铁旋转和上升而使包有铁心的籽晶杆旋转和上升，从而达到拉晶的目的。实验中发现，当石英管内砷蒸气压力大于约 5 毫米汞柱时，晶体中会有第二相出现甚至成为多晶。实验所得单晶含砷 $\approx 3.5 \times 10^{19}/\text{厘米}^3$ ，分布均匀。(3)半密闭的针筒法^[21]。本方法(原文系一文摘，没有附图)的要点是制备一对磨得很紧配的石英针筒，里面一根作为拉晶杆，装上籽晶就可拉晶。实验过程中漏砷量决定于针筒间的缝隙。根据拉 GaAs 的经验，当针筒间缝隙小于 10 微米时整个拉晶过程的漏砷量不会超过 1 克。实验所得单晶的砷浓度同上两方法。

关于上述三种方法的比较，第一种方法比较简便，但耗时很长，而且逸出大量的砷，对安全不利。第二种方法，虽然不漏砷，但设备复杂。第三种方法比第一种方法漏砷少，设备比第二种方法简单，但石英针筒强度不够，尤其是石英拉晶杆最易损坏。因此，生长重掺砷单晶的设备还有待于进一步改进。

2. 純刃型位錯晶界双晶的生长

从双晶生长的双晶晶界, 可作为一种晶体的内表面。在双晶面上, 杂质原子的扩散和渗透, 半导体中载流子的复合机构在不同方向上 (指垂直和平行方向) 有所不同。图 6 表示双晶的排列。图中 $\angle i$ 是倾斜角度, $\angle \gamma$ 是转动角度, $\angle t$ 是扭转角度。当 $\angle t$ 及 $\angle \gamma = 0$, 则为純刃型位錯晶界的双晶, 当 $\angle i$ 及 $\angle \gamma = 0$, 则成純螺型位錯晶界的双晶。

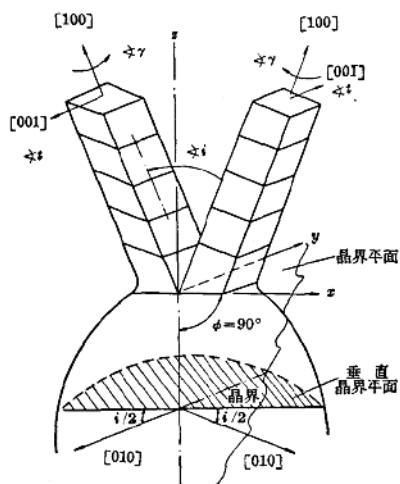


图 6 双晶的排列及结晶面

生长純刃型位錯晶界的双晶可以利用馬泰雷 (Mataré) 和惠更納 (Wegener)^[21] 报告的方法。他們將同一晶向的两块单晶切及磨成一定夹角 ($=\angle i$) 后放在特制的籽晶夹头内 (图 7), 然后用这种双籽晶从熔体中拉制双晶。利用这种方法已生长了 Ge^[21], InSb^[22], Si^[23] 及 Ni^[24] 的双晶。关于純螺型位錯晶界的双晶, 文献中还未見报道过。

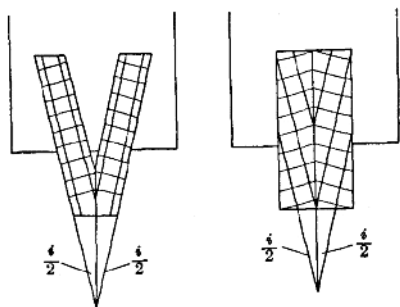


图 7 生长純刃型位錯晶界双晶的双籽晶及其夹头

3. 空心筒状和圆盘状单晶的生长

用作研究气体扩散样品的空心筒状单晶, 可以按照弗兰克 (Frank) 和托馬斯 (Thomas)^[25] 报告的方法生长。在一块大单晶上, 用钻石钻孔器打出不同的两个孔径 (参見图 8), 然后輕輕地敲掉两个孔間的材料, 就可得到一根光滑的薄壁空心筒状籽晶。籽晶經腐蝕拋光后裝在籽晶夹头上, 用乔赫拉斯基法生长, 就可得到图 8 的空心筒状单晶。根据他們的报告, 新单晶不仅如通常那样往下生长, 而且極迅速地往內生长, 几乎在籽晶一开始生长时就把中心长滿。

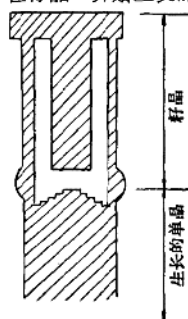


图 8 空心筒状单晶的生长

半导体紅外透鏡材料所需的大面积圆盘状单晶可以用考諾 (Connor) 和麦克劳林 (Mc Laghlin)^[26] 报道的方法生长 (图 9)。籽晶是一顆帶旋轉軸的圓片单晶, 夾在特制的籽晶夹头上作旋轉 (1~10 轉/分) 和上升 (1.2 厘米/小时) 运动。用这一装置他們生长了厚 10 毫米、直径 85 毫米的圆盘状鍺、硅单晶。

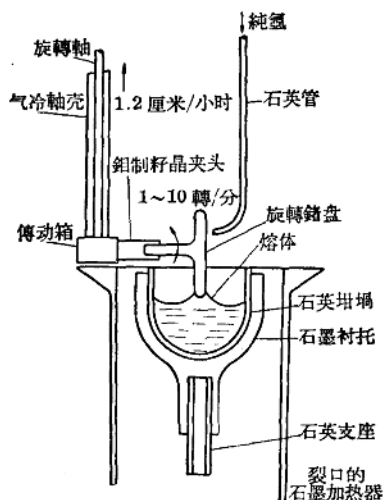


图 9 圆盘状单晶的生长装置

三、片状单晶的生长

目前, 供做鍍器件的材料需先经过一些加工步骤: 将鍍状单晶切割成片, 然后研磨、腐蚀和抛光至一定厚度。在这些步骤中一般要损耗掉 70% 以上的原材料(单晶), 数字相当可观。研究片状单晶和外延薄膜单晶生长的主要目的是要生长出不經上述加工步骤而可直接用以制造器件的单晶薄片, 从而大大提高材料利用率和降低材料成本。本节中讨论了片状单晶生长, 至于后者将在下节讨论。

根据生长机理, 可将片状单晶的生长方法分成二类。一是变通的乔赫拉斯基和布立奇曼法, 一是过冷熔体中的带式枝蔓晶片生长法。

1. 变通的乔赫拉斯基法

很久以前就为斯吉班諾夫, 沙赫-布达科夫(Степанов, Шах-Будагов)^[28]用来生长 Al, Al 合金和 Zn 多晶片(目的是想以此代替常用的片状材料的生产流程, 即熔化、鍍鍍和軋片), 有时曾得到片状 Zn 单晶片。最近, 先后有高尔(Gaulé)和巴斯都(Pastore)^[29], 勃立索(Brissot)和兰諾(Raynaud)^[30], 日本专利^[31]等用以生长鍍单晶片。据文献[30], 片的厚度为 1.5 毫米, 宽度为 30~40 毫米, 和一般乔赫拉斯基的晶体有相同的质量。在此, 我们以文献[31]所用的装置(图 10)说明生长方法(片的尺寸原专利索引未附)如下。靠调节加热线圈使鍍料熔化, 并使熔体有一个上低下高的温度梯度; 用凸轮机构(图中未表示)使熔体表面上的一块带狭缝的石墨板强制地向下移动; 于是熔体通过狭缝而长出晶片, 并由数对滚轮引上至冷却管而取出。

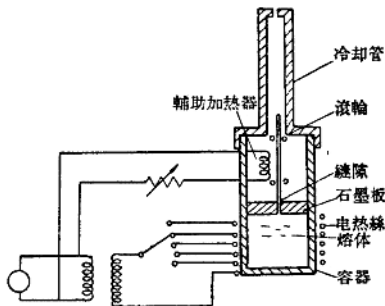


图 10 变通的拉品法生长单晶薄片

在应用垂直的布立奇曼法时, 晶体形状将和容器内壁的轮廓一致。利用这点, 波森保 (Bösen-

berg)^[32]将石墨容器做成片状的模具, 靠氩气压力将熔体压入模具中, 下端有籽晶, 这样来定向结晶生长, 制得了 $12 \times 2 \times 0.06$ 厘米的鍍单晶片(图 11)。文中未报道晶体的位错密度, 考虑到鍍凝固时要膨胀, 估计位错密度不会低的。附带指出, 这种方法也曾用来生长銀的卤化物晶片^[33, 34]。

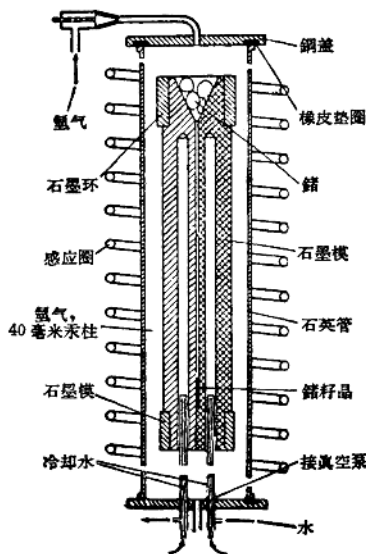


图 11 布立奇曼法生长的鍍单晶片

2. 过冷熔体中生长带式枝蔓晶片

最早是别列格(Billig)^[35]在过冷的鍍熔体中发现并加以研究的。由于这一方法在实用上和理論上(研究过冷熔体中晶体生长的机理)的重要性, 在别列格以后每年都有相当数量的論文发表, 并且还就此召开了专门的学术會議^[36]。除鍍外, 还生长出了 Si, InSb, GaAs 等晶片^[37]。

根据各方面研究, 带式枝蔓晶片的结构(图 12)可归纳如下。晶片的两面是如鏡一样平滑的(111)平面, 其边呈 120° 的锯齿形, 垂直于(111)切面晶片为 $(2\bar{1}1)$ 平面, 观察结果表明截面上至少有两个孪晶面, 均和(111)平行。晶片厚度一般小于 0.2 毫米, 宽度 ≈ 4 毫米或更狭一些。

生长带式枝蔓晶片的技术与一般的乔赫拉斯基法相比, 有几点显著的不同。前者要求枝蔓晶的籽晶, 过冷的熔体, 快的生长速率。下面, 我们扼要地予以介绍(参考[37])。

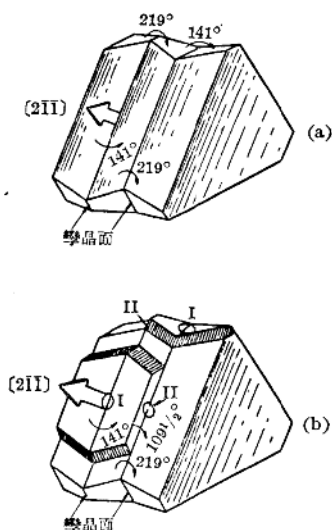


图 12 有两个晶面的带式枝蔓晶片及其生长
图中 I 和 II 表示凹档位置

(一) 籽晶准备

用作生长带式枝蔓晶片的籽晶必须满足: (1)至少有两个距离靠近的晶面, (2)假如是三个以上奇数个晶面, 晶片的 $\langle 211 \rangle$ 方向应朝向熔池。为了获得最初的籽晶, 一个简便的方法是: 浸一颗单晶或多晶籽晶于已经过冷得比较严重的熔体中, 然后迅速拉晶, 一系列的枝蔓晶就在晶面处生长出来。在这种枝蔓晶片中仔细地挑选出适合要求的籽晶。

(二) 生长步骤

籽晶浸入熔体(未过冷)及润湿后, 突然降温使熔体过冷, 瞬间后在籽晶和液面交界处出现了钎子(button), 当钎子长至一定尺寸, 沿着熔体表面很快地长出了晶臂, 于是立即开始拉晶, 带式枝蔓晶片就从晶臂处往下生长(图 13)。熔体过冷度曾用过

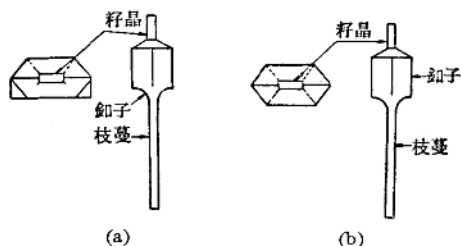


图 13 晶向 $\langle 211 \rangle$ 的带式枝蔓晶片的生长情况
(a) 由带有偶数晶面的籽晶生长的钎子
(b) 由带有奇数晶面的籽晶生长的钎子

5~45°C, 相应的拉晶速度为 3~15 厘米/分。兹举一个具体的例子^[38]来加以说明。一颗有三个晶面的籽晶, 浸入熔体, 当小部分被熔去(表示润湿良好)后, 熔体温度在 5 秒钟内过冷 10°C, 然后隔 10 秒钟开始拉晶, 速度 17 厘米/分。

(三) 其他注意事项

一般乔赫拉斯基法的坩埚壁的温度维持高于材料熔点, 仅中心部分稍有冷。在带式枝蔓晶片的生长中, 这点尤应注意, 否则可能发生寄生生长。熔体的径向温度分布应保持对称, 以避免局部的严重过冷区。系统的上引运动应平稳和均匀, 因为液、固界面运动对片的平整性有影响。

晶片的生长特点在于, 两个侧面 $\langle 111 \rangle$ 方向的生长速度 $\rightarrow 0$, 而垂直于侧面的 $\langle 211 \rangle$ 方向达厘米/分数量级。限于篇幅, 我们在此不拟讨论生长机理, 有兴趣的读者可参考有关的论文(例如[36])。附带说明一下, 上面所述的对籽晶的要求和生长步骤中的一些情况, 都和生长机理有密切的关系。

为了将这一方法应用于工业生产, 必须有可拉足够长度晶片的机构。这一方面已经有了两种机构。一是设计一个可拉米数量级的上引机构, 原理上和一般乔赫拉斯基法相似。一是如英国专利[36]所报道的那样, 晶片靠一转动鼓牵引, 拉出后绕在转鼓上(在文献[37]中, 有这样装置的示意图, 见图 14), 这样, 要拉多长就可拉多长。而且文献[39]中的连续系统还包含括金的扩散和 p-n 结制备。一个典型的情况是, 熔体掺砷, 过冷 8°C, 拉速 17.5 厘米/分, 晶片为 n 型。一股含铝蒸气的气流, 对着晶片吹, 涂上了一层铝, 经过 400°C 退火, 就形成了 p-n 结。

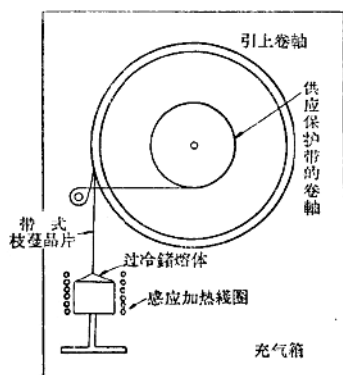


图 14 生长带式枝蔓晶片的卷式炉子示意图

虽然已对带式枝蔓晶片进行了大量的研究, 但这种晶片, 由于其中至少有两个晶面, 垂直于晶面

方向和平行方向的材料性质不同,加上晶片上杂质偏析、位错分布不均等问题距离工业应用还有一定的困难。但是,最近賽馬梯斯(Dermatis)和浮士特(Faust)^[40]关于硅晶片及奥哈拉(O' Hara)和培奈特(Bennett)^[41]关于锗晶片的研究表明,利用两片相距一定距离(通常小于10毫米)的枝蔓晶片在过冷熔体中生长(图15),两旁的晶片以上述的枝蔓晶形式生长,而中间部分则靠表面张力引上后凝固,在一定条件下(文中未详述)中间部分呈没有孪晶、低位错(甚至无位错)的单晶片。为了和枝蔓晶片区别,这种晶片特称为蝶状晶片(Web)。前两作者生长的硅蝶长100厘米、宽1.2厘米和厚 $<8 \times 10^{-3}$ 厘米,由于它表面光洁便不经任何加工(研磨、抛光等)而直接用来制造二极管、三极管和太阳能电池,测试

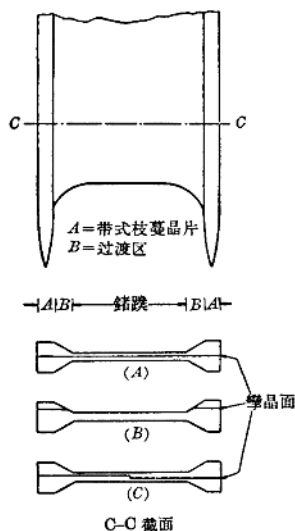


图15 锗的生长及其截面结构

结果证明这些器件的参数和一般乔赫拉斯基法生长的蝶状单晶相同(均见文献[40])。后两作者生长的锗蝶长为几百厘米、宽1厘米和厚 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 厘米,也和一般蝶状单晶性能相同。

四、气相外延生长

气相外延生长是一种气相中生长晶体的方法,但限于固体材料层(外延层)的晶体结构和晶向受衬底(籽晶)决定的情况。外延层可以和衬底是同一材料(同质外延),也可以是不同材料(异质外延),例如锗和砷化镓可以相互外延生长。整个系统大致可分

成两个部分,源区和沉积区。原料(锗)放在源区,温度 T_1 ,产生锗或锗化合物蒸汽(由化学反应产生)经输运至沉积区,该处温度 $T_2 < T_1$,在那里往衬底上沉积出锗。根据系统封闭与否,外延生长分成敞开和封闭两种方式。

满足生成单晶外延层的主要条件可以列举如下。衬底和外延层的晶体结构,原子尺寸和热膨胀性应该相近(对同质外延不成问题);衬底表面应高度干净,没有严重的表面损伤;为防止混乱核化,沉积温度(它决定沉积在衬底上的原子的迁移速率)应该和沉积速度相适应。沉积速度受蒸汽在沉积区内的停留时间、蒸汽的过饱和度和沉积温度等因素影响,材料的回收率也和这样因素有关。

虽然以下所述的几类外延生长都可制得单晶薄层,但实验指出某些类型并不很适用于制造半导体器件。由于对外延生长的研究尚不够充分,加以系统几何形状的影响很大,通常为了获得所期望的结果主要需依靠经验。

1. 氢还原 GeCl_4 法

本法是目前最受重视的方法之一(参见文献[42~46])。用此方法已在工业规模上制备出了外延晶体管,它和用通常方法制备的晶体管有相同的质量^[44]。所用的原料是 GeCl_4 和 H_2 ,总过程可以下式表示:

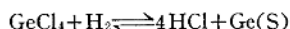


图16系一个典型的外延生长系统^[44]。进入反应系统的 GeCl_4 是靠 H_2 载带的,其量可以由调节 GeCl_4 蒸发器的温度或 H_2 流量而加以控制。所用的 H_2 ,预先经过钨触媒和分子筛吸附提纯。为了在外延层中掺杂,可以加挥发性的掺杂剂如 PCl_5 或 SbCl_5 于 GeCl_4 中,或是用另一路 H_2 载带入系统。除上述掺杂剂外,也可用 B_2H_6 , PH_3 。放在系统内的衬底预先经机械或化学抛光,然后再用高温 HCl 气体腐蚀以保证高度洁净和完整性。支持衬底的支座用石墨,也兼作加热衬底的热元件(感应加热)。根据文献[44],所用的沉积条件和结果如下(括弧内表示典型数据):沉积温度 $600 \sim 920^\circ\text{C}$ (875°C); H_2 和 GeCl_4 的克分子比 $50 \sim 10,000$ (200); H_2 流量 $1,000 \sim 3,000$ 厘米³/分(2,000厘米³/分);沉积层的生长速率 $0.8 \sim 1$ 微米/分(0.5微米/分);沉积层厚度 $0.5 \sim 25$ 微米;每炉产量 $1 \sim 12$ 片(10片);生产上电阻率可控制在 $\pm 20\%$ 以内,厚度可控制在 $\pm 10\%$ 。据说,在Ge高温沉积时很难避免材料的热转换(Thermal Conversion),

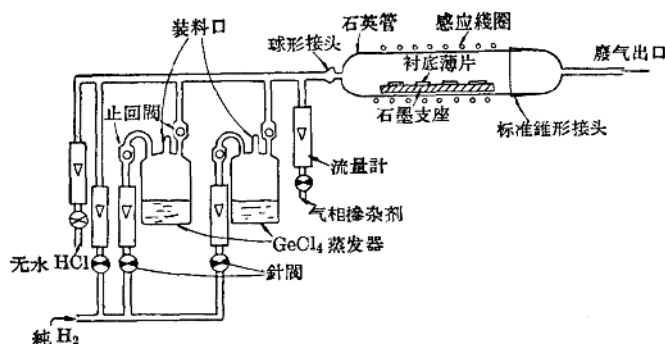
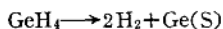


图 16 GeCl_4 还原法生长锗外延层的设备示意图

原因可能是受 Cu 或 Ni 等 p 型杂质的沾污。

2. GeH_4 热分解法

比起还原法来，本方法的研究工作要少得多。虽然用此方法已制得和还原法相同质量的二极管^[47]，但似乎还没有在工业上得到应用。图 17 是热分解法的一个典型系统^[47]。所用的原料是 GeH_4 和 H_2 ，后者是为稀释 GeH_4 浓度而加入的。下式表示热分解的总过程：



实验条件和所得结果如下：沉积温度 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ ；

H_2 中 GeH_4 浓度 0.005%； H_2 流量 10 升/分，相当于线速度 8 厘米/秒；衬底材料掺 Ga 7×10^{-4} 欧姆-厘米，或掺 As 5×10^{-2} 欧姆-厘米，晶向 $\langle 111 \rangle$ ；沉积时间约 1 小时；沉积层厚度 6 微米；沉积层电学性质不掺杂时约 1 欧姆-厘米，p 型；所用的掺杂剂和控制方法同前，不再重复。

应该指出， GeH_4 热分解法所用的原料和产物对反应系统没有腐蚀性，而 GeCl_4 的还原法中原料 GeCl_4 和产物 HCl 有一定的腐蚀性，这是前一方法的优点。但 GeH_4 是易爆气体，使用时应十分注意安全。

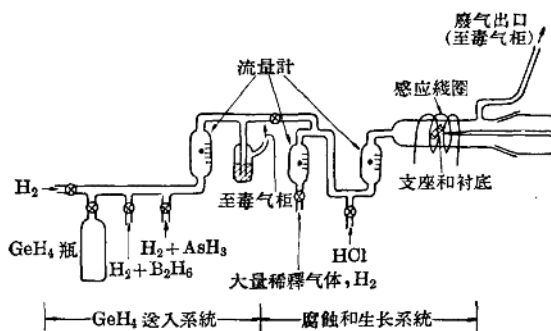


图 17 GeH_4 热分解法生长锗外延层的设备示意图

3. 锗的碘化物的歧化反应法

方法的基本原理是基于下述反应：



式中的碘也可用其他卤化物，但一般都用碘。最初，歧化反应法用的是闭管法（封闭系统），对掺杂控制和大規模生产殊多不便^[48, 49]。最近，为了解决这

一问题已有一些开管法（敞开系统）^[50~52]的实验报道，但估计尚未应用于工业生产上。这方法的最大特点是沉积温度较低，一般为 $\approx 380^\circ\text{C}$ 。在此就开管法作一说明。整个系统可分为三个区域，分别放碘（靠近气体进入端）、多晶锗锭和衬底。一股流速极快的 H_2 ，先经过碘（ 70°C ），带了碘蒸气至锗锭处（ $500 \sim 800^\circ\text{C}$ ），发生了 $\text{Ge} + \text{I}_2 \rightarrow \text{GeI}_2$ 的反应，所

生成的 GeI_2 在衬底区 ($\approx 380^\circ\text{C}$) 发生歧化反应而生成 GeI_4 和 Ge , 前者在离开反应管后收集起来以便回收, 后者在衬底上外延而长成单晶。根据文献[50], 衬底区温度大于 $400\sim 420^\circ\text{C}$ 将不发生歧化反应, 但也有专利[52]报道說可以在 $400\sim 430^\circ\text{C}$ 进行歧化反应, 两者的不同可能是系统设计得不一樣所引起。

4. 鍺熔体真空蒸发法

这一方法[53~55]无疑是封閉的, 因此在掺杂和大規模生产上有一定的困难。但因为很容易做到将衬底局部屏蔽, 故可能做成局部掺杂的外延层。較新的一个真空蒸发法系統見图 18[55]。整个系統是一个不銹鋼钟罩。当温度为 $1,500^\circ\text{C}$ 和真空度 $1\times 10^{-6}\sim 5\times 10^{-7}$ 毫米汞柱时, 盛在鍺坩堝里的鍺熔体經蒸发而往上面的衬底上沉积, 速度 $1\sim 2$ 微米/秒。实验发现[53, 55], 为了得到可供制造晶体管的外延层, 衬底要维持在 $750\sim 850^\circ\text{C}$ 以上。但也有人报道[54], 在真空沉积前, 鍺衬底的表面先在 $550\sim 570^\circ\text{C}$ 和真空下退火, 则温度低至 300°C 仍可进行外延。由于沉积速度快(一般每炉为 $10\sim 20$ 秒), 衬底中掺杂元素的反扩散几可忽略不計。掺杂的方法是在加热蒸发本征鍺材料的同时, 用一个輔助加热器使掺杂元素蒸发至衬底上。

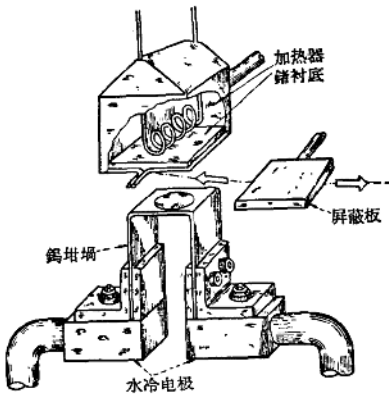


图 18 鍺的真空蒸发设备

最后我們介紹一下液相外延法作为本节的补充。这方面只有奈尔逊 (Nelson)[56] 的初步实验报告。衬底为 n 型或 p 型, 晶向 $\langle 111 \rangle$; 液相是掺 Ga 的 In-Ge 合金 (p 型外延层) 或掺 As 的 Sn-Pb-Ge 合金 (n 型外延层)。前一液相的典型成分是 30 克 In, 3 克 Ge, 掺 Ga 200~800 毫克, 可得外延层淨受

主濃度 $(1\sim 20)\times 10^{19}$ 原子数/厘米³。后一液相的典型成分是 40 克 Sn, 25 克 Pb, 5 克 Ge, 掺 1.5 克 As。液相外延大致的操作方法为: 加热液相至 $\approx 550^\circ\text{C}$, 断电 ≈ 3 分钟后, 使液相和衬底接触, 約經 10 余分钟, 使两者脫开。这样, 約有 $5\sim 7.5$ 微米的衬底被蝕去, 而有 $8\sim 22$ 微米的外延层沉积上去。据作者說, 此方法对于制造隧道二极管是合适的, 但并不排斥用气相外延的方法。

結 語

现行的高质量单晶的生长方法, 主要是拉晶法和水平区熔匀质法。虽然没有具体的数据, 但无疑可以說, 目前絕大多数鍺器件所用的材料都是来源于这两种方法。这两种方法发展到今天, 都已相当成熟。

但是, 如我們在上面所討論的, 整个半导体材料工艺中还存在着很大的問題。这主要表现在现行的一套材料加工工艺, 如通过将錠状单晶切割、研磨和抛光做成一定厚度的片, 再經过合金、扩散等步骤做成 p-n 結, 不仅消耗了大量的材料, 并且浪費了时间。生长出不需任何加工而能直接应用的单晶片, 甚至已經做好了 p-n 結的单晶片是不是可能呢? 正是这种要求, 大大地促进了单晶生长技术的进一步发展。

片状单晶和外延单晶薄膜生长, 是近年来晶体生长技术中的新成就。前者已經可以做到直接用于制造器件, 其质量和一般的相同。后者虽然仍需要一个衬底, 但已經达到简化了一些器件制造的步骤, 而且还能生长出过去一般方法所不容易做到的异质結 (如 Ge-GaAs) 和固溶体結 (如 Ge-Si) 等 (在硅方面, 还由于某些外延晶体管的性能特別优越和固体組件的发展需要, 外延方法是更受重視的)。当然, 这些方法要能在大規模工业生产中应用, 还需要在連續生长和一系列性质控制上进行努力。一旦两个技术都相当熟练, 就有可能相互結合而成为材料制造的新工艺, 即拉出的片状单晶自动送入外延生长室而长成有 p-n 結的单晶片。以上这些方面是應該受到我們重視的。

順便指出, 限于本文的内容和篇幅, 我們未对晶体生长技术中的其他新技术和自动化問題等进行总结。由于晶体生长是一项技术性很强的工作, 因此它們之間有着很密切的关系。为此, 我們應該同样地重視其他新技术和自动化技术的进展。

附录表 1 锗的物理性质*

(若非特别说明,下列数值概指轻度掺杂的锗,温度 25°C)

性 质	符 号	单 位	数 值
电学性质			
禁带宽度	E_g	电子伏特	0.67
禁带宽度的温度系数	dE_g/dT	电子伏特/°C	-3.7×10^{-4}
禁带宽度的压力系数	dE_g/dp	电子伏特/大气压	$+(7.3 \pm 1.5) \times 10^{-6}$
np 乘积	$np = n_i^2$	厘米 ⁻⁶	5.8×10^{25}
电子迁移率	μ_e	厘米 ² /伏·秒	3900 ± 100
空穴迁移率	μ_h	厘米 ² /伏·秒	1900 ± 50
电子迁移率的温度系数	$d\mu_e/dT$	厘米 ² /伏·秒·°C	-21.5
		%/°C	-0.55
空穴迁移率的温度系数	$d\mu_h/dT$	厘米 ² /伏·秒·°C	-13.8
		%/°C	-7.3
电子扩散系数	D_e	厘米 ² /秒	100
空穴扩散系数	D_h	厘米 ² /秒	48.7
光发射功函数	ϕ	电子伏特	4.8 ± 0.1
相对介电常数	ϵ'_r	—	16.3 ± 0.2
临界电势-电子	$\epsilon\mu_e$	伏/厘米	900
临界电势-空穴	$\epsilon\mu_h$	伏/厘米	1400
原子性质			
原子序数	Z	—	32
原子量	W_{at}	—	72.6
原子密度	—	原子数/厘米 ³	4.42×10^{22}
晶体结构	—	—	金刚石
晶格常数	a	Å	5.65754 ± 0.00001
机械和光学性质			
密度	d	克/厘米 ³	5.3234 ± 0.0025
线膨胀系数	α	°C ⁻¹	5.75×10^{-6}
体积压缩性	β	厘米 ² /达因	1.3×10^{-12}
弹性常数	C_{11}	达因/厘米 ²	12.88×10^{11}
	C_{44}	达因/厘米 ²	6.705×10^{11}
	C_{12}	达因/厘米 ²	4.825×10^{11}
硬度	—	莫氏	6.25
折射指数(6.0μ)	η	—	4.01
热学性质			
熔化温度	T_f	°C	937.0 ± 0.6
热传导系数	K	瓦/厘米·°C	0.60
比热(恒压)	C_p	卡/克·°C	$0.0754, 0.401$
熔化潜热	L_f	卡/克	111 ± 2.8

* Currin, C. G.; Semiconductor Products, 1964, 7, No. 6, 22.

附表 2 鍺中杂质元素的某些物理性质*

杂质元素			电离能, E_i	熔点下的分配系数, K_p	固溶度**
I	Li	n	-0.0093	0.002	$7 \cdot 10^{18} (T 1098)$
	Cu	p	$+0.045 \pm 0.005$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{18} (T 1098)$
		p	$+0.32 \pm 0.02$	—	—
		p	-0.22 ± 0.02	—	—
	Ag	p	+0.13	$4 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{14} (T 1098)$
		p	-0.29	—	—
		p	-0.09	—	—
	Au	n	+0.05	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{16} (T 1198)$
		p	+0.16	—	—
		p	-0.20	—	—
		p	-0.04	—	—
II	Be	p	+0.07	0.1~1	$\approx 1 \cdot 10^{19}$
	Zn	p	+0.03	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{18} (T 1023)$
		p	+0.09	—	—
	Cd	p	+0.06	$> 1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{18} (T 1113)$
		p	+0.2	—	—
III	B	p	+0.0104	17	—
	Al	p	+0.0102	$0.073 \pm 10\%$	$4 \cdot 10^{20} (773 < T < 1073)$
	Ga	p	+0.0108	$0.087 \pm 10\%$	$5 \cdot 10^{20} (T 923)$
	Tl	p	+0.01	$4 \cdot 10^{-5}$	—
	In	p	+0.0112	0.0007	$4 \cdot 10^{18} (T 1073)$
IV	Ge	—	—	1.0	—
	Si	—	—	5.5	—
	Sn	—	—	0.020	—
	Pb	—	—	$1.7 \cdot 10^{-4}$	—
V	V	n	—	$< 3 \cdot 10^{-7}$	—
	P	n	-0.0120	0.080	$1 \cdot 10^{20}$
	As	n	-0.0127	0.02	$2 \cdot 10^{20} (T 1073)$
	Sb	n	-0.0096	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{13} (T 1073)$
	Bi	n	—	$5 \cdot 10^{-5}$	—
VI	Gr	p	+0.07	—	—
		p	+0.12	—	—
	O	n	≈ 0.01	—	$2 \cdot 10^{18}$
	S	n	-0.18	—	$> 5 \cdot 10^{15}$
	Se	n	-0.14	—	$> 5 \cdot 10^{15}$
	Te	n	-0.28	—	—
		n	-0.11	$\approx 10^{-6}$	$> 2 \cdot 10^{15}$
		n	-0.30	—	—
VII	Mn	p	$+0.16 \pm 0.01$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$	—
		p	-0.37 ± 0.02	—	—
	Fe	p	$+0.34 \pm 0.02$	$3 \cdot 10^{-5}***$	$1.5 \cdot 10^{15} (T 1120)$
		p	-0.27 ± 0.2	—	—
	Co	n	+0.09	$1 \cdot 10^{-6}$	$\approx 2 \cdot 10^{15}$
		p	+0.25	—	—
		p	-0.31	—	—
	Ni	p	$+0.22 \pm 0.01$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7.5 \cdot 10^{15} (T 1173)$
		p	-0.30 ± 0.02	—	—
	Pt	p	+0.040	$\approx 5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{14}?$
		p	+0.20	—	—
		p	-0.12	—	—

* Tables of Constants and Numerical Data, 12, Selected Constants Relative to Semiconductors (Pergamon, 1961), p. 9~11.

** 固溶度随温度变化的曲线, 参见上书 p. 10.

*** 根据 Fischler, S. 的经验关系计算应为 4×10^{-7} (J. Appl. Phys., 1962, 33, 1615); 根据王渭源的經驗关系计算应为 3×10^{-7} (金属学报, 1965, 8, No. 2)