

半导体材料硅的生产

冶金部北京有色冶金设计院编



中国工业出版社

73.122
741

半导体材料硅的生产

冶金部北京有色冶金设计院編

中国工业出版社

本书介绍了半导体的基本概念，以及从工业硅生产单晶硅的工业方法。全书共七章，重点介绍四氯化硅、三氯氢硅氢还原法和硅烷热分解法制取多晶硅的工艺、设备及操作条件；有坩埚直拉法和无坩埚区熔法制取单晶的工艺、设备；并简单阐述了单晶硅电学性质的物理检验方法以及生产中所用原料的规格和要求。

059763

半 导 体 材 料 硅 的 生 产

冶金部北京有色冶金设计院编

只限国内发行

*

冶金工业部科技情报产品标准研究所书刊组编辑（北京灯市口74号）

中国工业出版社出版（北京四新路36号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $9\frac{5}{8}$ ·字数205,000

1970年12月北京第一版·1970年12月北京第一次印刷

印数00,001—60,665·定价（科二）0.85元

*

统一书号：15165·4691（冶金-707）

編 者 的 話

英雄的中国人民，在伟大领袖毛主席“**团結起来，爭取更大的胜利**”的伟大号召下，掀起了“**抓革命，促生产，促工作，促战备**”的轰轰烈烈的群众运动，一个伟大的社会主义革命和社会主义建设的新高潮正在兴起。

工业战线上的广大革命职工，高举“**鞍钢宪法**”的光辉旗帜，狠批了叛徒、内奸、工贼刘少奇的“**洋奴哲学**”、“**爬行主义**”、“**专家治厂**”等一整套反革命修正主义办企业路线。遵照毛主席“**打破洋框框，走自己工业发展道路**”的伟大教导，大破了半导体硅材生产的“**神秘论**”，大搞电子工业的群众运动，自行设计和制造了生产半导体硅材的成套设备，使半导体硅材的品种和数量大幅度增长，半导体硅的质量迅速提高，在硅材生产战线上出现了日新月异的崭新局面，为高速发展我国电子工业创造了良好条件。这是战无不胜的毛泽东思想的伟大胜利！是毛主席革命路线的伟大胜利！是无产阶级文化大革命取得的丰硕成果！

为了适应当前生产发展的需要，我們编写了这本书，作为生产半导体硅的参考读物。书中内容，一部分是从文献资料整理出来的，一部分是生产单位的实际操作经验，还有一部分是试验取得的初步资料。由于当前半导体硅工业发展很快，所编内容，特别是所引用的数据和技术要求，必然有局限性和时间性。因此，本书只能供作参考。由于我們活学活用毛主席著作不够，水平有限，又缺乏生产实践经验，加上时间短促，在内容编排和文字方面，都很粗糙，错误一定不少，欢迎广大工农兵读者批评指正。

在编写中，承有关兄弟单位大力支持，提出宝贵意见，在此表示感谢。

編 者

一九七〇年八月

目 录

第一章 半导体的基本概念.....	1
第一节 半导体电学性质的概念.....	1
第二节 半导体純度和某些名詞的含义.....	12
第三节 半导体材料的种类.....	16
第二章 硅材料的应用.....	19
第一节 器件对材料的要求.....	19
第二节 硅的物理性质.....	19
第三节 硅的应用.....	20
第三章 四氯化硅和三氯氢硅氢还原法生产多晶硅.....	23
第一节 四氯化硅的制备.....	24
第二节 三氯氢硅的制备.....	28
第三节 三氯氢硅或四氯化硅的提純.....	43
第四节 四氯化硅或三氯氢硅的氢还原生产多晶硅.....	68
第四章 硅烷法制取多晶硅.....	81
第一节 硅烷热分解制取多晶硅的两种流程及不同点.....	81
第二节 原料的制备.....	82
第三节 硅烷气的发生.....	84
第四节 硅烷气的净化.....	87
第五节 硅烷气热分解沉积多晶硅.....	88
第六节 设备、系統及操作.....	89
第七节 綜合回收与安全問題.....	96
第五章 单晶硅的生产.....	101
第一节 有坩埚直拉法生产单晶硅.....	102
第二节 无坩埚区域熔炼法生产单晶硅.....	113
第三节 外延层的生长.....	120
第六章 单晶硅的物理检验.....	122
第一节 导电类型.....	122
第二节 电阻率.....	123
第三节 非平衡少数載流子寿命.....	124
第四节 位錯密度.....	126
第五节 定向.....	128
第七章 辅助材料及制冷.....	129

第一节	氢气	129
第二节	氮气	135
第三节	氩气	138
第四节	氯气	138
第五节	石墨、純水、石英	139
第六节	化学試剂及高純金属	141
第七节	制冷	144

第一章 半导体的基本概念

第一节 半导体电学性质的概念

半导体在科学、技术以及国民经济中起着日益重要的作用。半导体在机械、冶金、化工、铁道运输、电讯广播、空间技术以及国防工业上有着非常广泛的用途，差不多国民经济的每一个部门都要用到半导体。众所周知，年青的电子工业的兴起，引起了国民经济各技术部门广泛而深刻的技术革新和技术革命。半导体材料则为电子工业提供最主要的原材料，对电子工业的发展有直接的关系。

半导体工业是一个新兴的科学技术部门，近来受到极大的重视，被认为是六十年代与原子能同等重要的世界科学新成就。半导体科学的发展，进一步促进了半导体的广泛应用，同时，对于我们进一步了解物质的构造，对固体物理学的发展，也有很重要的意义。

半导体的研究和应用，还只有二、三十年的历史，在工业生产和理论研究方面，已有相当多的文献和著作发表。然而，由于半导体材料的领域十分广泛，半导体的范围几乎就是我们周围整个无机物的世界，所以我们对于半导体生产的实践的规律性，还只能说有些认识了，有一些认识还不完全，有一些还有待于去认识它。毛主席教导我们：“在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。”我国工人阶级在伟大的七十年代，不仅能够半导体材料的生产实践上创造优异的成绩，而且也将在半导体的科学研究和理论上，作出卓越的贡献。

了解有关半导体的基本概念，对我们了解半导体的特点和导电原理是有帮助的，也便于对生产过程中出现的问题，能够作出较正确的处理。下面我们介绍有关的一些概念。

1-1 导体、半导体、绝缘体

我们生活周围的物质，从导电的性能来划分，可以分为三类：能够导电，而且在外界条件变化(如温度变化)的情况下，导电的能力没有太大的变化，这种物质称为导体，如铜、铝、铁等，绝大多数金属及其合金都是导体；不能导电的物质是绝缘体，即使在外界条件影响下也不能导电，或者其导电能力微弱到可以忽略不计，这种物质就是绝缘体。如橡胶、木材、玻璃、胶木等。

半导体是在一定的条件下可以导电，但导电能力比导体弱，比绝缘体强的物质，而且外界条件变化，它的导电能力有很大的变化。如氧化铜、硫化铅、硅、锗等。

导体、半导体、绝缘体的导电能力不一样，是因为它们具有的电阻率不一样，它们的电阻率范围如表 1-1 所示。

半导体要在一定的条件下才能导电，这个条件就是温度或电场。半导体的突出特点是它的导电能力随温度变化有很大的

表 1-1 各种物质的电阻率范围

名 称	电 阻 率, 欧姆·厘米
导 体	$10^{-6} \sim 10^{-3}$
半 导 体	$10^{-3} \sim 10^8$
绝 缘 体	$10^8 \sim 10^{20}$

1102707

变化。对金属导体来说，当温度上升时，它的电阻上升，每升高一度，电阻大约升高0.4%，而半导体与此相反，当温度升高时，电阻值降低，温度下降时，电阻增大，每升高或降低温度1度，其电阻变化为3~6%。所以当温度变化300℃时，则电阻会改变几千倍到几百万倍，温度下降至绝对零度（-273℃）时，半导体就成为绝缘体。

半导体另一个特点就是在纯净的半导体材料中加入一些异族元素（叫掺杂）对半导体导电性质有决定性的影响，可以获得各种电阻率及其它性质不同的半导体材料。

人们还发现，用金属触针与半导体相接触，或者将不同类型的半导体相接触在一起时，可以产生整流作用和放大作用，这种性能是半导体特有的，因此，可以利用半导体制成整流元件、二极管和三极管。

1—2 价电子与共价键、电子能级

我们知道，任何物质都是由原子组成，而一个单一的原子又是由带正电的原子核和一些围绕原子核旋转的电子组成。就象人造卫星绕地球旋转一样。每个电子都带一定数量的负电荷，这些电子围绕原子核一层层轨道分布，在每层轨道上只能容纳一定数量的电子，靠近原子核的第一层（用字母K表示）只能容2个电子，第二层（用字母L表示）只能容8个电子，第三层（用字母M表示）只能容18个电子，第四层（用字母N表示）只能容32个电子。如图1—1所示。余此类推，在第 n 层的电子数则为层数的平方值的2倍，如第 n 层的电子数则为 $2 \times n^2$ 个。某元素的原子，它周围的电子的总数就是该元素的原子序数，如硅，它的原子序为14，它的原子核周围有14个电子，按照上述规律分层排列，第一层2个，第二层8个，还剩4个排在第三层。第三层本可容18个，现在只有4个，因此还没有排满。电子往往是从内层排到外层，最外层常常是没有排满电子的。如锗与硅的电子层排列见图1—2。

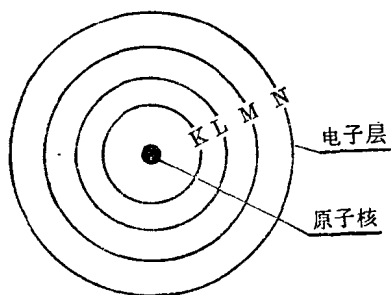


图 1—1 原子结构

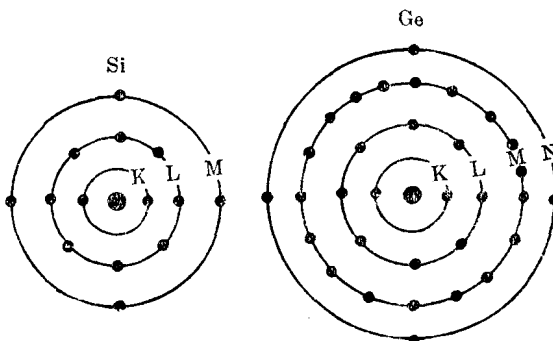


图 1—2 硅与锗的原子结构

在原子中最外层的电子离原子核最远，原子核对它的吸引力最小，因此在受到外来影响时比内层电子容易脱离原子核，这些最外层的电子称为“价电子”。最外层价电子的数目，就是该元素的价，如硅锗最外层均有4个价电子，所以，我们说硅、锗是4价的元素。

构成物质的原子按照严格的规律，彼此之间保持一定的距离处于确定的位置上，它们之间存在着力的作用，这种作用力叫做键。

以硅、锗为例。在硅锗晶体里面，两个相邻的原子各有一个价电子互相作用，是一对

价电子，构成电子对，这对价电子为两个原子所共有，并把两个原子紧紧地结合起来，就象两个原子伸出两支手臂，相互拉紧一样。人们把原子的这种结合叫做“共价结合”。存在于两个原子之间的这种结合力，就叫做“共价键”。共价键以两个电子组合对价电子的束缚力最为稳定。多增加一个电子或减少一个电子，就会使共价键断裂，束缚力就随之减少，形成的结构就不稳定了。

电子在原子核周围旋转时，受到一定的限制，它只能在 K 、 L 、 M 、 N ……等轨道层上运转，除了这些固定的轨道以外，在原子核周围的其它空间电子是不允许立足的，电子在轨道上运转时，受到原子核的吸引，不能任意离开轨道。当电子要从离原子核较近的轨道上跳到较远的轨道上时，必须花费一定的能量来克服原子核 对 它的 吸 力，如不足以克服这种吸力，那它就只能 在 较 近 的 轨道 上，由此可以知道，处于不同轨道上的电子具有的能量是各不相同的。离原子核较远的电子具有较大的能量，最外层的价电子的能量最大，为了形象说明，可以用能量图来说明（图 1—3）。

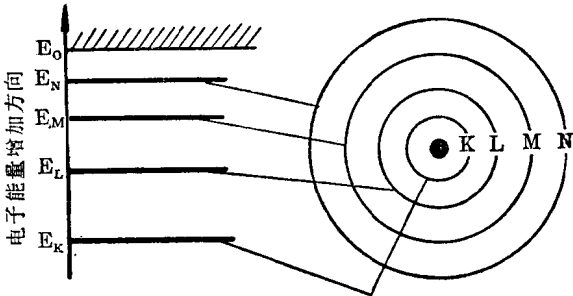


图 1—3 电子能级

图中， E_K 、 E_L 、 E_M 、 E_N ……分别为电子处于 K 层、 L 层、 M 层、 N 层上所具有的能量。这些标志电子能量高低的线段叫做电子能级。

从图 1—3 中我们知道每层电子轨道都有一个对应的能级。

另外，我们知道，在固体物质中，原子排列得很有秩序，彼此距离很近，相邻原子的电子轨道将相互交迭，互相影响，每个原子的电场相互迭加，这样与轨道相对应的能级不是单一的电子能级(如图 1—3)，而是由很多能量非常接近但又大小不同的电子能级组成，由很多条能量相差很小的电子能级组成的范围叫做“能带”。

这就是说，由于原子距离很近，电子相互交迭，共有，这样每层轨道上的每个电子所具有的能量，并不是相等的。这些电子具有大小不同相差很小的能级，这些能级组成了该轨道所对应的能带。假如晶体由 N 个原子组成，那么每条能带中有 N 个能级。以锗为例，每立方厘米的锗晶体中有 4×10^{22} 个原子，故单位立方厘米的锗晶体中，每条能带中有 4×10^{22} 个能级。由此可见，能级与能级的距离很小，约为 10^{-21} 电子伏特（电子伏特是电学中的能量单位，一个电子伏特就等于在强度为 1 伏特/厘米 的电场中，使电子顺着电场方向移动 1 厘米所需的功。1 电子伏特 $=1.6 \times 10^{-12}$ 尔格）。

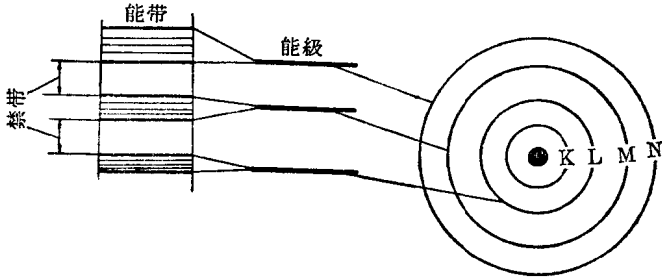


图 1—4 电子轨道对应的能带

这样，每层轨道都有一个对应的能带，如图 1—4 所示。

能带的宽度是由晶体的性质决定的，在外层电子由于受相邻原子的交迭、影响大，它所对应的能带比较宽，内层电子互相影响小，所对

应的能带就窄。

从上述我們知道了每个能带是由能量不同的电子能级组成，处于这个能带的电子它的

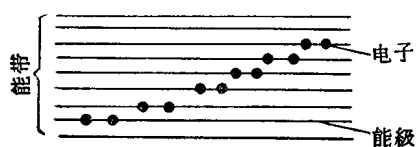


图 1—5 电子在能带上的分布

分布常常是由能量较小的能级开始充填，而且每一条能级只允許 2 个具有同样能量的电子充填在同一能级上，如图 1—5。

內层电子能级所对应的能带都是被电子填满的，最外层价电子能级所对应的能带，有被电子填满的，也有没有被填满的，这主要由晶体具体性质决定。

如铜、银、金等晶体它們的价电子能带有一半的能级是空的，锗、硅价电子能带被电子填满。

1—3 禁带、满带和导带

在物质的晶体中，电子只能停留在所对应能带的能级上，在能带与能带之间的区域是不允許电子停留的，这个不允許电子存在的区域叫做“禁带”。

我們知道，电流就是电子沿着一定方向移动形成的，电子所以能沿某一方向移动，是因为它受到外界电场的加速作用，这个加速作用使电子获得了附加的动能，因此电子的总能量增大，电子能量增大，就相当于电子从能带中较低的能级跳到较高的能级，这一点很重要，是我們理解半导体一切电现象的出发点。

电子从较低的能级跳到较高的能级的过程就是电子参加导电运动的过程，如图1—6。电子能不能参加导电运动，首先要看能带里有没有空的能级，前面讲到有的能带被电子填满，有的能带只有一部分能级上有电子，一部分沒有电子，这部分能级是空的，那么在外界电场的作用下，电子就能从下面的能级跳到上面的空能级上去，参加导电运动。这种没有被电子填满的能带叫做“导带”。

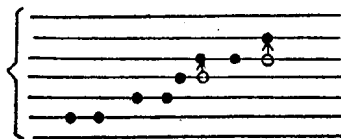


图 1—6 电子从低能级跳到高能级

被电子填满的能带，即能带中的每个能级上都有两个电子填满，沒有空的能级，这时电子即使受到外界电场的作用，想从低能级跳到高能级，因为沒有空能级，所以也不可能参加导电运动，这样的能带，称为“满带”。

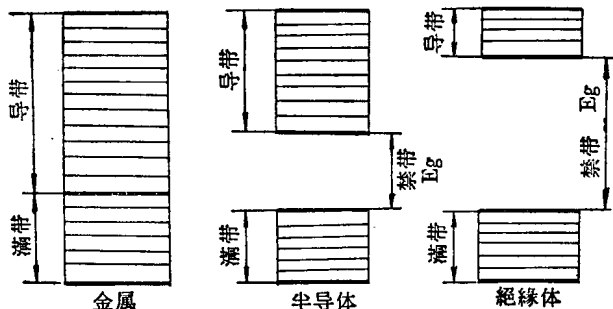


图 1—7 金属、半导体、绝缘体的能带

导带和满带的概念，打个譬喻说：能带就象一条公路，电子就象公路上的汽车，满带就是一条停满了汽车的公路，路面上连汽车转身的地方都沒有，因此汽车无法通行。导带就是一条停了一些汽车，但还有一边空着的公路，在这空的一边，汽车可以畅通无阻。

用能量概念解释物质的导电运动是十分重要的，理解了有关能带的概念，我們对半导体、导体、绝缘体的性质和区别就能更深刻地了解。下面我們从能带的概念加以说明。图

1—7 是金属、半导体、绝缘体的能带图。

前面讲到电子只能处在能带上(满带和导带),在能带之间的区域是禁止电子停留的,这个能带之间的区域叫做“禁带”。

价电子要从满带越过禁带跳到导带里去参加导电运动,必须从外界获得一个附加能量 E_g ,这个能量的大小就叫做“禁带宽度”,它的单位是电子伏。如硅的禁带宽度为1.12电子伏。就是说,由外界给予满带里的电子1.12电子伏的能量,则电子可以越过禁带到导带里,晶体就产生导电性。

金属与半导体的区别就在于金属在一切条件下具有良好的导电性,它的导带和满带重叠在一起,不存在禁带宽度,即使接近绝对零度,电子在外电场的作用下,可以产生导电性。

半导体存在着十分之几电子伏特到 $3 \sim 4$ 电子伏的禁带宽度,半导体在绝对零度时,电子填满满带,导带是空的,此时和绝缘体一样不具备导电性。当温度高于绝对零度时,晶体内部产生热运动,使满带中的少量电子获得足够的能量,跳到导带(这个过程叫做激发)因此就具有一定的导电能力。

激发到导带电子的数目是由温度和晶体的禁带宽度决定的,温度越高,激发到导带的电子越多;温度相同,禁带宽度小的激发到导带的电子就多,导电性就好。

半导体与绝缘体的区别,就在于禁带宽度不同。绝缘体的禁带宽度比较大,一般在 $5 \sim 10$ 电子伏特,它在室温(27°C)时激发到导带上的电子非常少,因此电导率很低,不能导电;半导体的禁带宽度比绝缘体小,所以在室温时,还有相当数量的电子跳到导带上去。如每立方厘米的硅晶体,导带上大约具有 10^{10} 个电子,在单位立方厘米的锗晶体中就具有 10^{13} 个电子,虽然是一个不小的数目,但这远远低于导体晶体。在单位立方厘米的导体晶体的导带中大约有 10^{22} 个电子,因此半导体的电导率远远低于导体。

1—4 电子导电与空穴导电

什么是本征半导体?例如硅晶体,其纯度已达到完全没有非硅的元素杂质,晶体结构没有缺陷,这种硅就是本征硅晶体。要作到本征硅是较困难的。

当理想的本征半导体晶体,受到温度影响,价电子在热运动的激发下,克服原子的束缚力,跳出来,使共价键断裂,这个电子带负电在晶体中漫无目的地“游荡”,电子这种无规则的运动,由于它的平均位移等于零,所以并不产生电流。如果在晶体上加上一个电场,这些自由电子将沿作用力的方向运动而产生电流;这种因电子产生的导电,叫做电子导电,如图 1—8。

当电子在热激发下跳出来,在原来形成共价键的原子处少了一个电子,留下一个空的位置,这个空位就叫空穴,相邻的满键上的电子可以跳到这个空位上来,而相邻一处又出现新的空穴这样空穴不断被电子填满,不断又产生新的空穴,结果就形成了空穴在晶体内的移动,由于带负电的电子跳出,而形成的空穴,可以看成是一个带正电的粒子,它所带的电荷与电子相等,但符号相反。空穴在晶体中的位移也是无

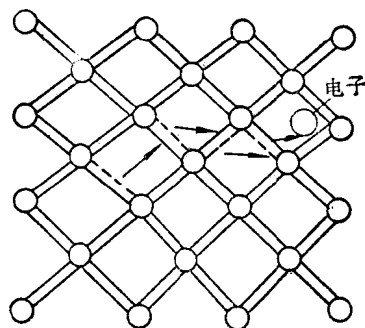


图 1—8 电子导电

规则的，因而也不产生电流，但如果加上外电场的作用下，空穴就顺着电场方向移动，而产生电流，这就叫做空穴导电，如图1—9。

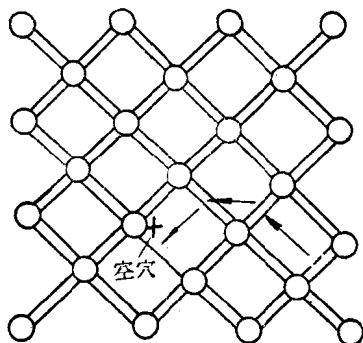


图 1—9 空穴导电

电子带负电，空穴带正电，因此，电子导电和空穴导电的方向相反。电子导电的电流方向逆着电场的方向，空穴导电的电流顺着电场的方向。

在理想的本征半导体晶体中，由于温度的影响，在热激发下，同时产生数目相等的自由电子和空穴，所以导电同时由两种符号的电荷来实现，这种导电通常叫做“本征导电”。

1—5 N型半导体和P型半导体

本征半导体晶体，在实际上是比较难以获得的，应用也不广泛。可以创造出一些条件，使晶体中的电子数目与空穴的数目不相等，也就是其中的导电主要由一种符号的电荷运动产生，如使其中的电子导电占优势，在半导体中加入一定数量的杂质，就可以达到这个目的。

所谓杂质，是指和半导体材料不同的元素，如硅晶体中除硅元素之外的元素，砷、硼、磷等，都称之为杂质。

如在纯净的硅中掺入少量的5价元素砷或磷，这些少量的砷原子，在晶格中取代硅原子，如图1—10。并用它的四个价电子与相邻的硅原子进行共价结合，砷是5价的元素，有5个价电子，用去4个以后，还剩一个价电子，这个价电子虽然被束缚在砷原子上，但是很松，它只要得到很小的能量，就可以脱离砷原子到晶体中成为自由电子，从而产生电子导电运动，而砷的正离子则停留不动，由于砷原子在晶体中起着施放电子的作用，所以我们把砷叫做施主型杂质（或叫N型杂质）。

掺有5价元素（即施主型杂质）的半导体中，电子的数目远远高于空穴的数目，半导

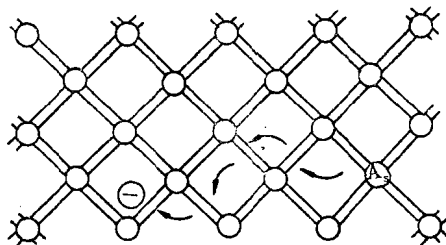


图 1—10 掺有5价杂质的电子导电

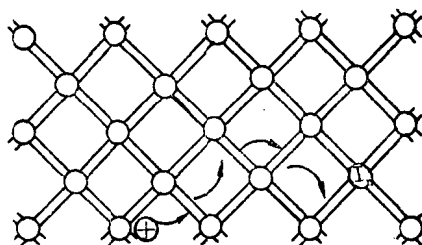


图 1—11 掺有3价杂质的空穴导电

体的导电主要是由电子来决定的，导电方向逆着电场的方向，这样的半导体叫做电子型或N型半导体。

如在纯净的硅中掺入少量的三价元素硼（或铝、硼），它的原子只有三个价电子，所以，硼和相邻的三个硅原子作共价结合，第四个相邻硅原子上的价电子只要很小的能量就可以跳到这个空穴上来，由此空穴在外电场作用下产生导电。硼原子在晶体中起着接受电子的作用，所以叫作受主型杂质（或叫做P型杂质）。

含有3价元素（即受主型杂质）的半导体中空穴的数目远远超过电子的数目，半导体

导电主要是空穴决定的，导电方向顺着电场的方向，这就叫做空穴型或P型半导体，如图1—11。

在实际硅和锗的晶体中，所含杂质往往不是单一的5价或3价元素，而是同时含有两种杂质，这时，3价和5价杂质起着互相补偿作用。如果含3价杂质和5价杂质相差很大，例如含磷数量大于含硼量，则除5价元素的电子与3价元素的空穴补偿一部分外，5价元素施放的电子仍占主要地位，仍然是N型半导体。反之，3价元素占主导地位，则仍是P型半导体。

如果3价杂质与5价杂质含量相等，5价元素施放的电子与3价元素接受电子产生中和即补偿，对导电没有作用，那么此时呈现的电阻率很高，但并不说明晶体很纯，这种半导体就是补偿半导体。

1—6 载流子与载流子浓度

从上面可知，在半导体的导电过程中，运载电流的粒子，可以是带负电的电子，也可以是带正电的空穴，带电荷的电子或空穴就叫“载流子”。

每立方厘米中电子或空穴的数目就叫做“载流子浓度”。

载流子的浓度是决定半导体电导率大小的主要因素。

在本征半导体中，电子的浓度和空穴的浓度是相等的。而在含有杂质和晶格缺陷的半导体中，电子和空穴浓度不相等。

我们把数目较多的载流子叫“多数载流子”，把数目较少的叫“少数载流子”，例如，N型半导体中，电子是多数载流子，空穴就是少数载流子。

温度对半导体的载流子浓度有很大影响，无论是本征型、N型或P型半导体，里面的载流子主要是靠热运动激发而产生，所以温度变化，会使载流子浓度变化。

本征半导体硅和锗的载流子浓度可以用下式计算：

$$\text{锗 } N_i = P_i = 9.5 \times 10^{15} \times T^{\frac{3}{2}} e^{-4350/T} \quad (1-1)$$

$$\text{硅 } N_i = P_i = 2.8 \times 10^{16} T^{\frac{3}{2}} e^{-6450/T} \quad (1-2)$$

用(1—1)和(1—2)式可以计算出在各种温度下的本征硅、锗的载流子浓度。

上式告诉我们，温度对载流子浓度的影响是强烈的，温度变化几度，载流子浓度会变化几十倍，甚至上百倍。温度不变时，禁带宽度也会引起载流子浓度的巨大变化。

对于含杂质的半导体，载流子的来源，一方面由杂质产生，另一方面是本身元素的电子从满带跳到导带产生的。当温度不高时，载流子主要由杂质产生，第二个来源是次要的，当温度增加很高时，杂质原子可以释放的电子或空穴全部释放出来，第一个来源停止产生载流子，第二个来源产生的载流子可以赶上并大大超过第一来源，此时半导体将失去电子或空穴导电性，开始呈现本征导电性（即同时由电子和空穴产生导电）。

1—7 载流子迁移率

半导体的电导率，除了决定于载流子浓度外，和载流子迁移率有关。

载流子（电子或空穴）在没有电场时作无规则的运动，由于运动方向不断改变，平均位移等于零，所以不产生电流效应，载流子不断改变运动方向是因为在晶格里面和原子碰撞的结果。经过一次碰撞，改变一次方向，这种现象，叫做散射。载流子大约平均每走几

十或几百个原子距离 ($10^{-6} \sim 10^{-7}$ 厘米), 就和原子发生一次碰撞。

当在外界电场的加速作用下, 载流子就开始顺着或逆着电场作定向移动, 由于和原子碰撞, 这种定向移动也不是连续的, 而是断续的, 由一次碰撞开始, 到下一次碰撞为止。但是各次位移不再自相抵消, 而是以一个平均速度 $\bar{u}$ 漂移, 这种运动叫做漂移运动, 平均速度 $\bar{u}$ 叫做漂移速度。

载流子的漂移速度与电场强度成正比。设 E 为电场强度则

$$\bar{u} = \mu \cdot E \quad (1-3)$$

式中 μ 是比例常数, 就是所谓迁移率。

迁移率是用来说明载流子导电运动的一个物理量, 就是当电场强度为 1 伏特/厘米时, 载流子的漂移速度。迁移率的单位是厘米²/伏特·秒。

例如硅的电子迁移率为 1350 厘米²/伏·秒, 就是说, 当场强度为 1 伏特/厘米时, 电子在硅晶体中以 1350 厘米/秒的速度向正电极漂移。

半导体的电导率和载流子的浓度和迁移率的关系:

电导率 = 载流子浓度 × 载流子所带电荷 × 迁移率。

对于 N 型半导体的电导率 σ_n :

$$\sigma_n = n \cdot q \cdot u \quad (1-4)$$

式中 n —— 电子浓度; q —— 电子电荷; u —— 电子迁移率。

对于 P 型半导体的电导率 σ_p :

$$\sigma_p = p \cdot q \cdot u_+ \quad (1-5)$$

式中 p —— 空穴浓度; q —— 空穴电荷; u_+ —— 空穴迁移率。

电阻率是电导率的倒数所以:

$$\text{N 型电阻率 } \rho_n = \frac{1}{n \cdot q \cdot u} \quad (1-6)$$

1-8 载流子的复合与寿命

不存在电场时, 由于电子和空穴在晶格中的运动是无规则的, 所以在运动中, 电子和空穴常常碰在一起, 即电子跳到空穴的位置上, 把空穴填补掉, 这时电子和空穴就随之消失, 这种现象叫做电子和空穴的复合, 即载流子复合。

电子和空穴不断复合, 同时在温度影响下又不断产生电子和空穴, 如果晶体的温度不变, 又没有外来的光、电因素, 那么, 单位时间内, 复合的电子、空穴数目和产生的电子、空穴数目相等, 所以晶体的总载流子浓度保持不变。这叫做平衡状态。

在有外来作用下, 只要外来作用有利电子、空穴产生, 例如光照射, 这时, 电子和空穴的产生率就大于复合率。平衡状态被破坏, 半导体出现比原来浓度多余的电子和空穴。这些比平衡状态多出来的电子和空穴就叫非平衡载流子。外来作用消失后, 非平衡载流子, 通过复合作用, 经过一段的时间又逐渐消失, 这段逐渐消失的时间就叫做非平衡载流子寿命。所谓寿命就是非平衡载流子在半导体中存在的时间。

在 N 型的半导体中, 当出现非平衡的电子和空穴时, 其中的电子是非平衡多数载流子, 空穴是非平衡少数载流子; P 型半导体, 出现非平衡载流子时, 则相反, 空穴是非平衡多数载流子, 电子是非平衡少数载流子。非平衡的少数载流子产生, 通过复合 (与多数

的载流子复合)又消失,这一过程的时间,就是非平衡少数载流子寿命。

非平衡少数载流子在半导体中有很重要的意义,因为很多器件都是靠少数载流子来工作的。

寿命与杂质和晶格缺陷有很大的关系,在不纯的材料中,影响寿命较大的是一些扩散系数大的元素铜、金、铁等。硅中杂质能量如图1—12。

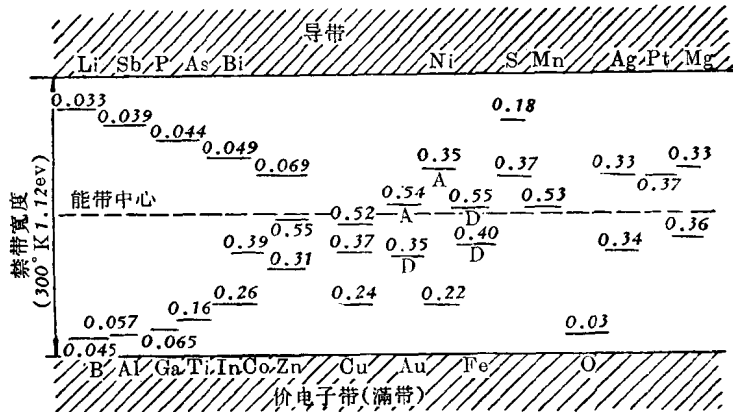


图 1—12 硅中杂质的能量

在同一材料中,结晶越是完整,寿命越长,与结晶不完整的相差几十倍,而在其他电学性质上可能相差不大,晶格缺陷往往在晶体中起复合中心的作用。所以通过寿命的测定,可以看出晶格结构的完整性。

1—9 位 错

半导体硅、锗晶体在生长中,由于热处理,塑性变形,放射性照射,杂质添加等原因,结晶排列的周期性,一部分被打乱,形成了晶格缺陷。这些缺陷是线缺陷或面缺陷,给半导体的电学性质带来种种影响。

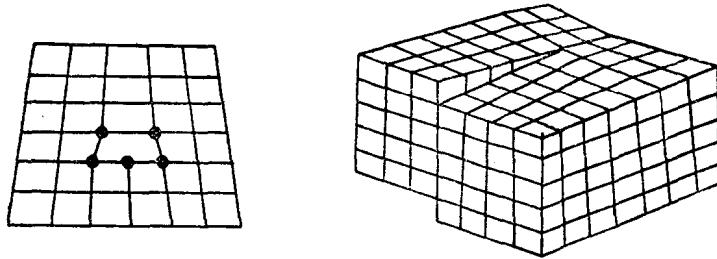
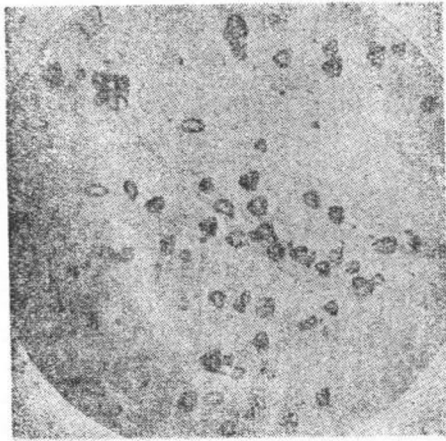


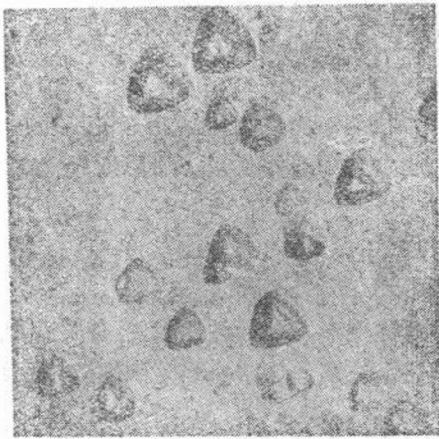
图 1—13 晶格中的位错

通常,这些位错用腐蚀法显示出来,经过配制的腐蚀液腐蚀,在位错处腐蚀速度快,所以在位错处呈现一个坑,这就是腐蚀坑,在金相显微镜下可以观查出来,在每平方厘米上的腐蚀坑个数就叫腐蚀坑密度。通常以此表示位错密度。

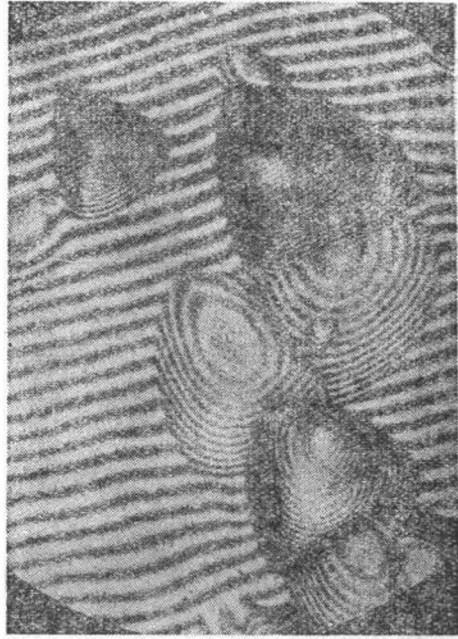
位错对半导体材料的电学性质,如载流子浓度、迁移率、特别是寿命影响很大,因此,对器件的成品率影响很大。因为在位错处,杂质的扩散速度比完整晶体处的扩散快,杂质在位错处的沉淀也快。目前,器件的扩散工艺应用很广,如平面型晶体管要进行很多次扩散,固体组件则包括很多个扩散型二、三极管,位错将引起扩散不均匀,降低成品率;对



A



B



C

图 1—14 A、B、C均为硅单晶在(111) 结晶面用腐蚀剂显示的位错

合金法生长的p—n结，使得结面不平，难以控制，且易穿通。此外，位错还影响其机械性质，使材料变脆、易裂等等。

最近，也有利用位错的特性制造新的器件。如利用杂质在位错处扩散速度较快这一点，制成了面积很小的微波晶体管；利用晶粒间界处的电子能带结构弯曲而引起的势垒效应，制成了新的光敏器件，对光的位置探测很灵敏；还试制了晶粒间界放大器。此外，有人利用变形而产生大量位错的办法，使材料的寿命大大降低，而电阻率不变，这样制成的P—N型开关器件的储存时间可短至 10^{-9} 秒。

因此，对单晶的位错，应该根据器件的要求，加以控制。一般区熔单晶位错密度范围，10000~70000个/平方厘米，直拉法单晶为500~7000个/平方厘米。在一定条件下也可以获得无位错晶体。

1—10 结晶面、结晶方向

什么是结晶面，什么是结晶方向，在说明这些概念时，首先必须明确：当我们说到晶

体中的平面和直线时，是指通过原子的平面和直线。由于晶体中原子的无限的周期性排列，因此任何一种平面和直线都不止一个，而是有许多个相互平行的平面和直线，被称为平面族。我们可以选择一定的坐标系来描述它。这个坐标系与已知晶体的空间格子是有机地相联的。空间格子中的三个方向（不能在同一平面上）作为坐标轴，而且每一原子的坐标与坐标轴上的周期都成整数关系。这三个轴之间的夹角是任意的，对硅而言，由于它属于等轴晶系，所以三个结晶轴互相垂直。三个轴上的单位周期也相等。一个平面在空间的位置就可以用它与这三个坐标轴相截切的关系来表示。通常用轴截距比率的倒数来表示。例如我们常遇见的(111)面，就是指的某一平面与该坐标系的三个轴（如 x 、 y 、 z 轴）的截距的倒数均为一个周期。(110)面即指某一平面与 x 轴、 y 轴的截距的倒数为一个周期， z 轴为0，我们知道 $0 = \frac{1}{\infty}$ ，这表示平面与 z 轴相交与 ∞ 之处，亦即平面平行于 z 轴。如图1—15。

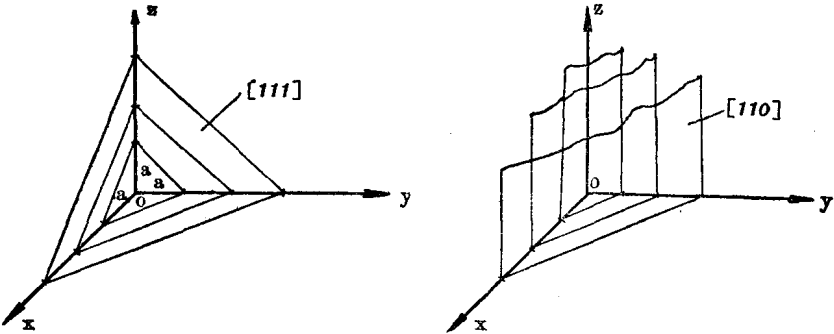


图 1—15 (111)(110)结晶面

由此推理，(100)面为只截切 x 轴而平行于 y 轴和 z 轴的任何平面，(001)面为只截切 z 轴而平行于 x 轴、 y 轴。(121)面为截 x 轴为2个周期，截 y 轴为1个周期，截 z 轴为2个周期的平面，因其截距的倒数为 $\frac{1}{2}$ ； 1 ； $\frac{1}{2}$ ，一般用整数表示比率，故为1:2:1，即(121)面，如图1—16，

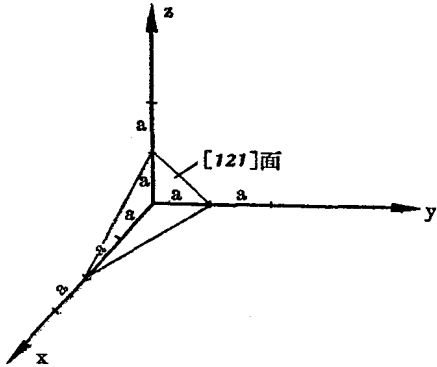


图 1—16 (121)结晶面

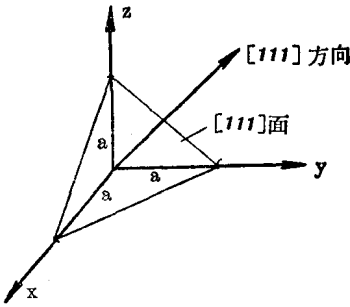


图 1—17 [111]结晶方向

如果沿着这些表面结晶，这些平面就是结晶面。平面的方向则以垂直于该面的法线方向来表示。如(111)平面方向则以[111]表示，如