

第9篇 电工材料

主 编	家田正之	(名古屋大学)
执 笔 者	家田正之	(名古屋大学)
	一色 節也	(藤倉電線)
	内山 晋	(名古屋大学)
	鳳 誠三郎	(成蹊大学)
	笠見昭信	(東京芝浦電気)
	金指元惠	(明電舎)
	高橋 清	(東京工業大学)
	白水俊次	(東京芝浦電気)
	田中政直	(石福金屬興業)
	中島勝久	(古河電気工業)
	中村浩介	(日立製作所)
	仲野嶺男	(日化電材)
	成田賢仁	(九州大学)
	西川正明	(山口大学)
	日野太郎	(東京工業大学)
	平林庄司	(三菱電機)
	吉岡 浩	(東京芝浦電気)
	吉田 興夫	(東京芝浦電気)
译 者	黄义光、刘代琦、	吴炳川、
校 者	陈 熙、	闵君一

目 录

第1章 导电材料	9-1	5.1 磁的物性	9-22
1.1 导体	9-1	5.2 高导磁材料	9-25
1.2 超导材料	9-1	5.3 永磁材料	9-35
第2章 电阻材料	9-1	5.4 记录磁性材料	9-40
2.1 计测电阻材料	9-1	5.5 记忆磁性材料	9-41
2.2 调节电阻材料	9-3	5.6 特殊磁性材料	9-42
2.3 发热电阻材料	9-4	第6章 绝缘材料	9-43
2.4 薄膜电阻材料	9-5	6.1 电绝缘性能	9-43
2.5 特殊电阻材料	9-6	6.2 气体和液体绝缘材料	9-49
第3章 电触头材料(接点材料, 接触材料)	9-7	6.3 无机固体绝缘材料	9-53
3.1 与开闭触头有关的各种现象	9-7	6.4 高分子绝缘材料	9-58
3.2 触头材料举例	9-9	第7章 特殊材料	9-84
3.3 熔体材料	9-9	7.1 光电材料	9-84
3.4 钎焊料	9-10	7.2 电子发射材料	9-85
第4章 半导体材料	9-10	7.3 发光材料	9-87
4.1 分类	9-10	7.4 压电材料	9-90
4.2 特征值	9-10	7.5 热电偶材料	9-92
4.3 半导体材料技术	9-12	第8章 材料试验	9-93
4.4 元素半导体	9-14	8.1 绝缘材料电性能试验方法	9-93
4.5 化合物半导体	9-16	8.2 绝缘材料理化试验	9-99
4.6 外延生长技术	9-19	8.3 绝缘材料耐热性试验方法	9-102
4.7 半导体性能一览表	9-21	8.4 磁性材料试验方法	9-102
第5章 磁性材料	9-22	8.5 半导体试验方法	9-104
		参考文献	9-105

第1章 导电材料

1.1 导体

导体的电阻率较低。常用金属元素的电阻率和线膨胀系数见表1。

表1 金属元素的电阻率、温度系数和线膨胀系数

金 属	电 阻 率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 20°C	电阻温度系数 ($\times 10^{-3}$) (0~100°C)	线膨胀系数 ($\times 10^{-6}$) (0~100°C)
Ag	1.6	4.1	19.1
Al	2.69	4.2	23.5
Au	2.3	3.9	14.1
Ca	4.1	4.6	22
Cd	7.4	4.3	31
Co	6.24	6.04	12.5
Cr	12.9	2.14	6.5
Cu	1.673	4.3	17.0
Fe	9.71	6.51	12.1
In	9.0	4.7	24.8
K	6.86	5.8	83
Li	9.35	4.75	56
Mg	3.9	4.2	26

(续)

金 属	电 阻 率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 20°C	电阻温度系数 ($\times 10^{-3}$) (0~100°C)	线膨胀系数 ($\times 10^{-6}$) (0~100°C)
Mo	5.7	4.23	5.1
Na	4.6	5.0	71
Ni	6.844	6.81	13.3
Pb	20.6	3.36	29.0
Pt	10.6	3.92	9.0
Sn	12.8	4.2	23.5
Ti	55	4.1	8.9
W	5.5	4.6	4.5
Zn	5.92	4.2	31

1.2 超导电材料

目前已知的超导体种类,就金属元素而言,有25种,如把合金和金属间化合物(亦称中间组合物——译者注)包括在内可达100种。金属元素、合金和金属间化合物的超导电材料,可参见第2篇第10章。其中使用较多的有Nb, Nb-Ti, Nb₃Sn和V₃Ga。

第2章 电阻材料

2.1 计测电阻材料

这种材料用来制造电器、仪表中的标准电阻、电位差计、双臂电桥或电压表等中的电阻器。电阻材料的特性中,特别重要的是(i)电阻温度系数小,(ii)对铜热电动势小,(iii)长期使用下其特性的稳定性好。

2.1.1 锰铜(manganin) 在测量仪器中,以锰铜为材料的标准测量线圈或标准电阻器最具有代表性。各国都用它来做校正的标准单位。该合金成分是在Cu-Mn合金中添加Ni,以减小电阻温度系数

和对铜热电动势,提高耐腐蚀性。通常由Cu 83~86%, Mn 12~15%, Ni 2~4%组成,电阻率为41~48 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$,室温附近的电阻温度系数为(10~30) $\times 10^{-6}$,对铜热电动势在2 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 以下。为了获得更好的性能,可添加少量的Fe、Si,最佳合金成分为Cu, 12% Mn, 2% Ni, 0.25% Fe和0.1% Si。这种合金经20%加工率,550°C,1小时退火后的性能:电阻温度系数为 $\alpha_{20} < 2 \times 10^{-6}$, $\beta_{20} < 0.5 \times 10^{-6}$,对铜热电动势 $E < 0.5 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$,电阻率 $\rho = 42 \mu\Omega\cdot\text{cm}$,电阻最大温度在20~25°C之间。材料的性能除取决于合金成分外,还随加工率、热处理条

表2 锰铜的类型和性能

	等级	代号	化学成分 (%)	使用温 度范围 (°C)	电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	电阻温度系数			对铜平均 热电动势 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)	主要用途
						测量点 (°C)	α_{20} ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	β ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)		
锰铜棒、线、片和类型2	AA	CM2AA	Mn 10~15	5~45	44±3	10±2	-5~+10	0.7以下	2.0以下	标准电阻器和精密电阻仪器
	A	CM2A	Ni 1~5			20±2	-10~+25	1.0以下	2.0以下	精密电阻器和普通电阻仪器
	B	CM2B	Mn+Ni 98以上			30±2	-20~+40	1.0以下	2.0以下	精密电阻器和普通电阻仪器
	C	CM2C				40±2	-40~+100	1.0以下	2.0以下	一般电阻器
锰铜棒、线、片和类型3	AA	CM3AA	Mn 10~15	5~45	39±3	10±2	-5~+10	0.7以下	2.0以下	标准电阻器和精密电阻仪器
	A	CM3A	Ni 1~5			20±2	-10~+25	1.0以下	2.0以下	精密电阻器和普通电阻仪器
	B	CM3B	Mn+Ni 98以上			30±2	-20~+40	1.0以下	2.0以下	精密电阻器和普通电阻仪器
	C	CM3C				40±2	-40~+100	1.0以下	2.0以下	一般电阻器

表3 锰铜系合金及其性能

名称	合金成分 (%)						电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	电阻温度系数		对铜平均 热电动势 ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$)
	Mn	Ni	Al	Fe	Si	Cu		α_{20} ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	β ($10^{-6}/^\circ\text{C}$)	
依沙别琳 (Isabellin)	13	—	3	—	—	84	43	+5~8	-0.4~0.5	+1.0
哈尔曼 (Halman)	7.85	—	5.60	0.56	0.03	余	40	+2~8	—	+0.5
德尔罗 (Therlo)	9.5	—	5.5	—	—	85	15	-1~+1	—	-0.3
新康铜 (Novokonstant)	12	—	4	1.5	—	82.5	45	-5~+5	0.4	-0.3
孟泰宁 (Centanin)	10	20	—	—	—	70	50	+10~30	—	+10

件而异。因此，在JIS中规定，材料经拉丝或压延加工后，必须在300°C以上的温度下进行充分退火。热处理时，由于Mn的挥发，表面可能形成贫Mn层，故在采用加热的氮或氩气流中加热等方法进行无氧化退火后，还需进行充分酸洗，以除去成分发生变化的表面层。表2表示JIS中规定的锰铜品种及其性能举例。在以Cu-Mn为基的合金中，除锰铜外，还有依沙别琳 (Isabellin) 合金，哈尔曼 (Halman) 合金线等，如表3所示。

2.1.2 铜-镍合金 这种合金的对铜热电动势很大，故不宜作直流标准电阻，除用作交流精密电阻外，还可广泛用作电流调节材料和通信仪器线圈的电阻材料等。Cu和Ni都是无限固溶体，其性能如图1所示。图中 π 曲线是该合金系同Fe配对，高温接点为1000°C，低温接点为0°C时，用mV表示的热电动势。商品名称为康铜 (Constantan)，阿范斯 (Advance)，埃第尔 (Ideal)，柯贝尔 (Copel) 等。

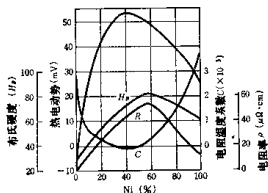


图1 Cu-Ni合金的性能

合金大体上均属此类合金。表4为JIS中规定的Cu-Ni电阻材料的性能举例。以Cu-Ni合金为基的合金，除上述品种外，还有耐腐蚀性好、热膨胀系数和铜相同的蒙乃尔 (Monel) 合金，减少Ni含量，代之以Zn的德银，以及在德银中加入W的波拉丁诺德 (Platinoid) 等。

2.1.3 其他合金 计测用电阻材料，除上述

表4 铜-镍合金的性能

	等级	代 号	化 学 成 分 (%)	电 阻 率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	平均温度系数		抗拉强度 (MPa)	主 要 用 途	最高使用 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)
					测量点 ($^{\circ}\text{C}$)	($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)			
铜镍电 阻线带及 板	A	CNA	Ni40~50 Mn2.5以下	49 $\pm$ 3	20 $\pm$ 2 50 $\pm$ 2	20以下	392~539	精密电阻器 精密电测仪器	260以下
	B	CNB	Ni+Mn+Cu =99.0以上			50以下		普通电测仪器 精密电器	200以下
	C	CNC				100以下		一般电阻器	400以下

表5 银-锰合金

名 称	化 学 成 分 (%)			电 阻 率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	电阻温度系数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		对铜热 电动势 ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)
	Ag	Mn	Sn		α	β	
Ag-Mn	91.22	8.78	—	28	-0.85	-0.042	2.5
NBW-87	85	8	7	42.5	—	—	-0.4
NBW-108	82	10	8	51	1.7	0.23	10
NBW-139	78	13	9	57	-0.47	0.21	-0.1~-0.2
NBW-173	80	17	3	46	-0.49	—	2
全-银	Cr2.05 余Au			33	0~-4	-0.1~ +0.02	+7~8

外, 还有如表5所示的其他各种合金。其中 Au-Cr 合金具有对铜热电动势较大, 价格较高的缺点。

但因其电阻值的长期变化很小, 故在德国等和锰铜一起用作标准电阻器材料。除表3外, 还有过去用作发热电阻材料的 Ni-Cr 和 Fe-Cr-Al 系合金, 近年来随着仪器小型化和建立高电阻标准等要求, 也已用作计测方面的电阻材料。

2.2 调节电阻材料

这是用于以电子仪器控制回路的小电流调节和电车电动机的大电流调节为目的的各种电阻器。不要求它具有能满足象计测电阻材料那样严格条件的电气性能。主要要求机械强度高, 耐腐蚀性好, 加工性能好, 价格便宜等。

表6 镍-铬合金的种类和性能

名 称	化 学 成 分 (%)			电阻率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	电阻温 度系数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	对铜热电动势 ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)
	Ni	Cr	其 他			
克罗马宁 (Chromalin)	71	21	Al3 Cu5	132	+20	1
伊克罗奈尔 (Nikrothal)	75	17	Si4 Mn4	133	+20	2
伊文诺姆 (Ivanchm)	余	20~21	Al2~3, Cu2~3	133	+20	2
卡尔马 (Karma)	余	20~21	Al2~3, Fe2~3	133	+20	2
纽马 (Numa)	74	21	Al13 Mn3	140	+20	1~2
卡马格埃 (Karmalloy)	77~79	16~25	7以下	133 $\pm$ 10	+20	3以下

表7 镍-铬-铁合金的种类和性能

化 学 成 分 (%)				电 阻 率	电阻温度系数
Ni	Cr	Fe	其 他	($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	($10^{-4}/^{\circ}\text{C}$)
28.5~31.5	4~5.5	余	Mn1.5~2.5	95	700
34~36	17.5~19.5	余	Mn2 Si1.75	100	310
57	14~18	余	Mn3 Si1.5	113	140

表8 铁-铬-铝合金的种类和性能

名 称	化 学 成 分 (%)				电阻率	电阻温度系数	对铂热电势
	Fe	Cr	Al	其 他	($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)
得加比尔(Megapyr)	65	30	5	—	143	± 30	3.5
梅加比尔(Megapyr)	75	20	5	—	130	± 20	
康泰尔(Kanthal)DR	75	20	4.5	Co	135	± 20	
	余	11~12	8.5~11	—	155	± 20	
	余	13~15	3~5	MnSi	141	300	3.4

2.2.1 金属材料 中小电流的调节可用表2所示的Cu-Ni和Cu-Cr合金。大电流调节可用Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Fe和Fe-C合金。其性能举例见表6至表8。Fe-C系合金的典型成分为Fe, 3.5% C, 2% Si, 0.5% Mn, 0.3% P, 可做成廉价的铸铁栅片电阻, 用于电机起动、电车调速等仪器进行粗调节的场合。这种合金的电阻率为 $90\sim 100\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。如进一步在合金中增加硅的含量或添加铝, 便可获得电阻率更高的栅片电阻, 前者为 $200\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 后者为 $170\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。但因Fe-Cr-Al合金加工材料的耐振、耐腐蚀等性能较好, 最近已获得大量使用。

2.2.2 非金属材料 这种材料中有碳、石墨、水和电解液等。如将数片1至10mm厚的板状碳重叠在一起, 然后加上压力, 其电阻值就能在较大幅度内变化, 可用于小型电器。 $60\sim 80\mu\text{m}$ 碳粒的集合体, 其电阻随压力增加而变化, 可用于电话送话器。水的电阻率(表9)因水质、温度的不同相差甚大。任何一种水都可不加处理地用作水电阻体。如在水

中添加一些电解质, 即可增加水的导电性。故可通过增减电解质的浓度及电极间的距离来调整其电阻值。这种电解液电阻体可用作交流大容量电阻体。

2.3 发热电阻材料

利用电阻发热进行加热, 可获得从室温到接近 3000°C 这样大的温度范围, 控制也比较简单, 能进行净化加热, 由于这些特点, 广泛用于各个方面。发热用电阻材料的特殊要求是: (i) 耐热性好, 能承受冷热变化, (ii) 不与炉衬、气氛起反应, (iii) 质量稳定, (iv) 高温强度大等。因此, 在选用时, 主要应根据使用温度、使用气氛等选用最佳的材料。

2.3.1 金属材料 典型的发热用金属材料如Ni-Cr和Fe-Cr-Al合金都是很早就被采用。随着含Cr量的增加, Ni-Cr合金的抗氧化性能提高, 电阻率增大, 但加工较困难, 故这种合金的最佳成分应为Ni 80%, Cr 20%。在IIS中, 称为I类镍铬合金(Nichrome)。这种合金的电阻率约为 $100\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 比Fe-Cr-Al合金小, 使用温度也较低。但其工作特性中具有永久伸长极小、耐气体腐蚀、高温强度大等特点。表10是该系合金的种类和性能。其中I类镍铬合金的耐热、抗氧化性能次于I类镍铬合金, 但加工性能好。适用于使用温度为 $800\sim$

表9 水的电阻率

水的种类	电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	水的种类	电阻率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
蒸馏水	10^7	海水	30
自来水	10^7	饱和盐水	4
井水	$(2\sim 7)\times 10^3$		

表10 发热材料的种类和性能

	代号	化 学 成 分 (%)							拉伸试验延伸率 (%)	电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) (20℃)	寿命值 (次)	最高使用温度 (℃)
		C	Si	Mn	Ni	Cr	Al	Fe				
I类Ni-Cr电热线和带	HCH ₁	0.15以下	0.15~1.5	2.5以下	75~79	18~20	—	1.5以下	20以上	101~115	200以上	1100
II类Ni-Cr电热线和带	HCH ₂	0.20以下	0.5~1.5	3.0以下	57以上	15~18	—	余	20以上	105~119	150以上	900
I类Fe-Cr电热线和带	FECH ₁	0.15以下	—	1.0以下	—	23~26	3.5~5.5	余	7以上	132~148	200以上	1200
II类Fe-Cr电热线和带	FECH ₂	0.15以下	—	1.0以下	—	17~21	2~4	余	10以上	115~129	150以上	1100

900℃的电炉、电热器等。另一方面, Fe-Cr-Al合金可作Ni-Cr合金的代用品。这种合金能耐氮和硫化性气体的腐蚀, 耐氧化性能好, 尤其是I类Fe-Cr更适用于高温, 广泛用作高温工业炉的发热体。但具有由于生成强磁性晶格和晶粒粗大, 在使用中变脆、容易产生蠕变、耐中性及还原性气体的腐蚀性能较差、加工困难等缺点。II类Fe-Cr合金是降低I类合金的性能值使其加工性能有所提高。上述合金发热体的使用温度极限为1350℃。如需在更高的温度或在特殊条件下使用时, 可采用贵金属和钨、钼等高熔点金属。它们的性能如表11所示。

表11 纯金属发热体的性能

金属	熔点 (℃)	电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	电阻温度系数 ($\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$)	最高使用温度 (℃)	使用气氛
Mo	2620	4.77	33	1650	还原性
W	3370	5.48	45	2500	还原性, 真空中
Ta	2850	15.5	31	2000	还原性, 真空中
Pt	1771	10.5	30	1600	氧化性 (空气中)
Ir	2350	5.29	—	2100	氮气中

2.3.2 非金属材料 非金属材料发热材料的使用温度比合金发热体更高, 用于金属熔化、热处理、金属精炼及其他许多方面。这些发热体常使用以石墨、碳化硅为主成分的电阻体。用石墨做成的发热体通常采取粉、粒、管等形状。在实例方面, 有利用粒间接触电阻的碳粒炉, 利用石墨棒发热的碳棒炉。碳化硅系发热体是在碳化硅和碳的混合物中添

加沥青或焦油粘结剂做成棒状, 然后在其上面覆盖硅砂、焦炭等物质, 在高温下烧结而成。常用温度为1450℃, 最高可达1600℃。在市场上常以埃列马 (Elema), 席列柯尔脱 (Siliconit), 席列脱 (Silit), 柯洛派 (Glohar), 梯柯兰 坦姆 (テコテンダム) 等商品名称出售。表12是它们的性能举例。

表12 SiC发热体的性能举例

名 称	化 学 成 分 (%)				电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	电阻温度系数 ($\times 10^{-4}/^\circ\text{C}$)	最高使用温度 (℃)
	Si	C	O	其他			
埃列马 (Elema)	63.9	26.7	4.8	4.6	0.1~20	-400~+600	1450~1600
席列脱 (Silit)	63.5	27.2	3.8	5.1	100~200	—	1450~1600

2.4 薄膜电阻材料

人们很早就知道薄膜电阻材料可制成碳膜电阻器, 用于各种高频通信仪表。随着电子学的发展, 特别是由于集成电路的出现, 各种薄膜电阻元件的重要性与日俱增。这些电阻材料, 有时使用金属, 有时使用碳。金属的电阻率虽小, 但是当膜厚比自由电子的平均自由程小时, 由于自由电子因冲击薄膜表面引起散射, 从而导致电阻率急剧增大, 这一形状效应可被利用。金属薄膜是在普通的玻璃或瓷质元件等绝缘物上形成的, 形成这种薄膜的方法有蒸发法、阴极溅射法、还原法和氧化物烧结法等。由于碳的电阻率大, 碳膜即使只有约1 μm 的厚度, 电阻值也相当大。目前形成碳膜最普遍采用的方法是: 使碳在绝缘物上析出的分解碳膜法。各种薄膜电阻的性能举例见表13。

表13 各种薄膜电阻的性能举例

性能	Ni-Cr	TaN	Cr-SiO ₂	SnO ₂	C(印刷)	Be-Ni
面积电阻(Ω/sq)	25~300	25~300	$10\sim 100\times 10^8$	200~400	$50\sim 5\times 10^8$	$100\sim 8\times 10^8$
电阻范围(Ω)	$15\sim 150\times 10^8$	$15\sim 150\times 10^8$	$10\sim 1\times 10^8$	$15\sim 100\times 10^8$	$10\sim 15\times 10^8$	—
电阻误差(%)	± 5	± 2.5	± 5	± 5	± 10	—
温度系数(ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	± 100	$-200\sim 100$	± 300	± 150	-1500	$\pm 10\sim 50$
容许功率损耗(mW)	50	50	125	125	200	—
电阻变化率*(%)	0.25以下	0.25以下	0.5以下	0.5以下	7以下	—

* 电阻变化率是指在大气中, 85 $^{\circ}\text{C}$ 温度下, 放置 100 小时后的变值率。

2.5 特殊电阻材料

2.5.1 应变电阻材料 用于由应变或应力产生电阻变化的电阻线应变仪。应变电阻材料, 除满足上述计测用电阻材料的性能要求外, 还要具有高的应变灵敏度, 并能加工成直径约为 0.02 mm 的细丝。通常在应变电阻材料中以 Cu-Ni 合金用得最多。表14是目前使用的应变电阻材料的性能。

表14 应变电阻材料

合金名称	应变灵敏度	温度系数 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	对铜热电势 ($\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$)	电阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
锰铜	0.5~21	± 20	± 2	42
铜镍	2.1	± 20	-45	49
镍铬	2.1~2.3	70	4	108
镍	-12.1	450	-24	9

2.5.2 湿敏电阻材料 是一种电阻随湿度变化而变化的材料, 可用来制成测量湿度变化的电阻湿度计。硒的蒸镀薄膜和氯化锂都可用作湿敏电阻体。氯化锂元件是将氯化锂浸渍在适当物质中或和聚乙烯醇混合, 然后涂布在基板的电极上进行干燥

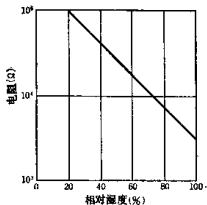


图2 LiCl元件的相对湿度和电阻的关系

制造的。图2是在多孔性玻璃中, 浸渍着氯化锂的元件性能。

2.5.3 测温电阻材料 是一种电阻值随温度的变化而变化的金属材料, 可用来制成测量温度的电阻温度计。白金、镍和铜等金属, 可用作测温电阻材料。表15表示标准电阻元件的性能。 R_t/R_0 是 0 $^{\circ}\text{C}$ 时的电阻(R_0)同 $t^{\circ}\text{C}$ 时的电阻(R_t)之比。

表15 测温电阻体的种类和性能

电阻体	使用温度范围($^{\circ}\text{C}$)			性能	
	低温用	中温用	高温用	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	R_t/R_0
白金	-200~60	0~300	0~500	-200	0.1731
				0	1
				500	2.8404
镍	-50~60	0~300	—	-50	0.743
				0	1
				300	3.3176
铜	—	0~120	—	120	1.510

2.5.4 磁敏电阻材料 这种材料用于具有磁阻效应的磁场测定器。以前使用 Bi 作为磁敏电阻材料, 做成磁场测量线圈。最近则广泛采用金属间化合物 InSb 做成磁场测量元件。Bi 和 InSb 的性能示于图3。

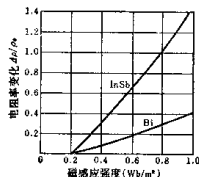


图3 磁阻效应

第3章 电触头材料(接点材料, 接触材料)

3.1 与开闭触头有关的各种现象

3.1.1 接触电阻 在触头故障中, 较常出现的是接触不良(接触电阻增加)。接触电阻通常由收缩电阻(R_c)和表面薄膜电阻(R_f)组成, 其理论公式如下。

$$R_c = \frac{\rho_A + \rho_B}{4} \sqrt{\frac{\pi f}{nF}} \quad (1)$$

式中 f : 弹性极限(当不同材料组合时, 指弹性极限小的一种材料之值); F : 接触压力; ρ_A, ρ_B : 接触材料的电阻率; n : 电接触部分(指电触头上的实际载流点——译者注)的数目。

$$R_f = \frac{h^2 d}{e^2 \sqrt{2m\phi} S} \exp\left(\frac{4\pi d}{h} \sqrt{2m\phi}\right) \quad (2)$$

式中 h : 普朗克常数; d : 膜厚(约50 Å以下); m : 电子质量; ϕ : 材料逸出功; S : 接触面积。

在表面膜的厚度大于100 Å以上的场合, 由于所谓金属粒子的检波(coherer)现象或因表面膜受机械破坏而开始导电。

可采取如下有效措施来降低接触电阻值。(i)加大接触压力;(ii)动作时, 使触头滑动;(iii)使用硬度低, 不易产生化学变化的材料;(iv)采用体积电阻率小的材料;(v)保持接触面清洁等。

在含有机气体的气氛中, 某些金属, 主要是铂系触头, 如果产生滑动, 触头便和吸附在触头表面的有机气体产生反应, 生成一种褐色粉末状物质(叫做褐色粉末), 成为接触不良的原因。

3.1.2 磨损变形 触头的磨损变形(也可称作材料转移)主要是由电的原因引起的, 由机械原因所引起的磨损, 实际上很小, 可以忽略不计。

图4表示在直流无感负荷回路内, 回路条件同产生材料转移之间的关系, 称为“材料转移图”。在 α 区域内, 触头刚分离时不产生放电(电离现象), 触头表面因受焦耳热或汤姆逊效应而局部加热, 产生从(+)到(-)方向的转移。在 α' 区内, 产生来自阴极面的电场辐射或很短的电弧放电, 转移

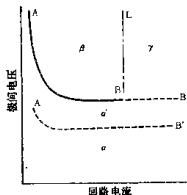


图4 材料转移图

方向仍为从(+)到(-), 但材料转移量比 α 区显著增加。在 β 区内, 触头分离时, 产生通常的电弧放电, 转移方向从(-)到(+), 但在电流比较大的情况(γ 区)下, 转移有从(+)到(-)的倾向。

为了减轻磨损变形(材料转移)量, 希望抑制触头开闭时容易产生的放电现象, 尤其是电弧放电。

因此, 选用最小电弧电压(V_{min})和最小电弧电流(I_{min})值大的材料较为有利。触头材料的 $V_{min} \times I_{min}$ 的值和沸点间的关系如图5所示。故通常选用沸点高的材料较为有利。各种材料的 V_{min} 、 I_{min} 数值举例见表16。另外, 为了抑制电弧放电, 有时必须同时采用熄灭火花回路。如果采用了熄灭

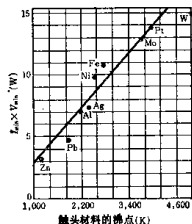


图5 $I_{min} \times V_{min}$ 和沸点的关系

火花回路, 仍难完全抑制, 则可选用放电时转移量较少的材料。即使在这种情况下, 通常仍以选用高沸点材料为有利。表 16 中的 γ 值是电弧放电引起的材料转移量。

表16 各种材料电弧放电引起的材料转移量 (R. Holm)

材 料	环境条件	I_{min} (A)	V_{min} (V)	γ (mg/C)
C	大气中	≈ 0	20	0.01
Cu	大气中	0.43	13	0.013
Cu	氮中	0.6	14	0.0007
Cu	氢中	—	18	0.02*
Cu	油中	0.4	15	0.01*
Ag	大气中	0.4	12	± 0.003
Ag	氮中	0.8	13	0.0015
Ag	氢中	—	17	0.03*
Ag	油中	0.25	15	0.009*
W	大气中	1.0~1.1	15	0.0007
Pt	大气中	0.9	17	0.02
Au	大气中	0.38	15	0.025
Ag+10%Pd	大气中	0.3	10.8	0.0017
Ag+10%Au	大气中	0.25	11	0.012
Pt+Ir	大气中	0.74	20	0.02

注: I_{min} : 产生很短电弧所需最小放电电流。

V_{min} : 产生很短电弧所需最小放电电压。

γ : 接触分离时阴极磨损量 (mg/C)。

* 表示异常磨损。

在含某种有机气体 (不饱和环状化合物) 的气氛中, 当贵金属触头发生放电时, 将使吸附在触头表面上的有机气体分解并生成的碳附着在触头表面上, 则易引起放电 (上述 I_{min} 值和火花放电电压将降低)。这种现象叫做触头的活化, 是使用上不希望发生的, 应加注意。

其次, 触头在油、油蒸气及水蒸气等中, 操作时往往产生放电, 出现异常大的磨损, 叫做异常磨损 (参见表 16 中 * 符号)。

3.1.3 熔焊

(a) 不产生放电的情况 设表面清洁的静触头的熔焊电流为 I_w , 当触头数目为 1 时, I_w 的近似值如下:

$$I_w = 4\sqrt{\frac{hP}{2\rho\pi f}} \left(\frac{\pi}{2} - \frac{1}{1+a\theta_0} \right) \quad (3)$$

式中 k : 导热系数; P : 接触压力; ρ : 体积电

阻率; α : ρ 的温度系数; f : 弹性极限; θ_0 : 熔点。

故当: (i) 接触压力大, (ii) 熔点高, (iii) 体积电阻率小, (iv) 弹性极限低, 则熔焊电流大, 亦即触头较难熔焊。

(b) 产生放电的情况 在开闭触头时产生电弧放电的情况下, 触头由于放电而加热, 尤其是闭合时的放电加热是引起熔焊的原因。在这种情况下, 除了用消弧电路来抑制放电外, 还必须采取防止触头在闭合时弹跳的结构, 选用高熔点或升华性材料, 以减轻熔焊倾向。

3.1.4 消弧电路 有各种消弧电路, 这里只用典型的例子说明。

(a) 采用非线性电阻元件 在图 6 中所示, 电路中电源电压 (E) 和电流 (E/R) 比较小, 在具有感性负载 (L) 和抑制触头间放电的情况下, 将非线性半导体元件并联在触头上。这时, 用

$$I = aV^b \quad (4)$$

表示非线性电阻的特性, 便可容易地使用如下关系式来确定 a , b 两个常数。

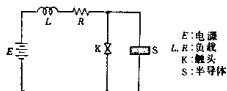


图6 非线性电阻型消弧电路

$$b > \frac{\log I_c - \log I_a}{\log V_g - \log (E - RI_a)} \quad (5)$$

$$\frac{I_c}{V_g^b} < a < \frac{I_a}{(E - RI_a)^b} \quad (6)$$

式中 I_c : 触头闭合时的电路电流 (E/R); I_a : 触头分开时的容许漏泄电流; V_g : 短间隙的放电电压 (辉光的情况为 200~300 V, 燃弧的情况为 V_{min})。

(b) 电阻和电容器组合的元件 如图 7 所示,

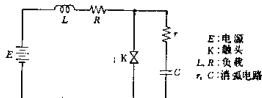


图7 r-C型消弧电路

在这种电路中, 往往是将电阻和电容器串联, 然后并联到触头上。这时可用如下公式决定 r , C 值。

$$\frac{E - V_{min}}{I_{min}} < r < \frac{RV_{min}}{E - RI_{min}} \quad (7)$$

$$C > C_1 + (C_1 - C_2) \frac{Er}{300R} \quad (8)$$

式中

$$\frac{1}{C_1} = \left(\frac{kVR}{E} + \frac{3r^2 - R^2}{2L} \right)$$

$$C_2 = \frac{E}{b^2L} \left(\frac{Lb}{R} + a - \sqrt{\frac{2La^2b}{R} + a^2} \right)$$

$k = 3 \times 10^4$, $a = 1200$, $b = 3.6 \times v \times 10^4$, v : 触头分离速度, 另设消耗于电阻 (r) 中的功率为 W_r , 则:

$$W_r \approx n \left(CE^2 + \frac{1}{2} LI_0^2 \right)$$

式中 I_0 : 电路电流, n : 每秒钟操作次数, L : 电感, 设施加于电容器的电压峰值为 V_c , 则:

$$V_c \approx E \left(1 + \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \right)$$

3.2 触头材料举例

触头材料种类繁多, 见参考文献(1)~(11), 这里只列举典型的例子。至于通信仪器用触头材料, 在 JISC 2509 (1965) 中已有规定。

3.2.1 银系触头材料 银的电阻率低, 室温下不易氧化。但在大气中微量硫化性气体的影响下, 将缓慢地形成硫化银而使表面变黑。由于硫化银为半导体, 故其接触电阻增加不太多, 银作为触头材料, 具有良好的条件, 加上其经济性, 因此得到广泛应用。但因银的熔点低 (960°C), 产生放电时易引起磨损与熔焊。

银中添加金做成合金, 可防止触头表面污染, 提高硬度, 减少磨损量。Ag 90%-Au 10% 的合金叫做 GS 合金或 CP3 合金, 广泛用于通信仪器等。Ag-CdO 是在 Ag 中添加 10~13% CdO 制成的。由于 CdO 在 900°C 升华, 故可防止熔焊, 同时还可防止变形集中在一一点的倾向。广泛用于中等负荷 (一至数十安) 的电路。

其次, 添加有少量 PbO 的合金, 适用于低气压领域, 如飞机等。

银在高温下加上直流电压时, 与银接触的绝

缘体的表面或内部将发展成树枝状, 使在端子间形成搭桥, 须加以注意。

3.2.2 金系触头材料 金表面不氧化, 产生褐色粉末的倾向少, 故适用于不产生放电的弱电电路中的触头, 使用时在表面镀金。

Au 69%, Ag 25%, Pt 6% 的合金, 称为 1 号合金 (CP1), 它可代替铂触头, 用于通信仪器等。1 号合金的 I_{min} 虽比铂小, 但它的接触电阻稳定性比铂好。

在使用金触头时, 当大气中含有 NO_2 , SO_2 , H_2O 等气体时, 表面将生成硫酸盐, 使接触电阻增大。

3.2.3 铂系触头材料 纯铂的 I_{min} 大 (0.9 安), 故它可和消弧电路一起, 用于 1 安以下的感性电路。铂不会氧化, 但因对生成褐色粉末或活化银敏感, 当存在有机气体时, 须加以注意。

钼触头的性能稍差于铂 (例如 $I_{min} = 0.8$ 安), 但较经济, 加工性也优良, 故广泛用于电话继电器 (干簧继电器) 等。

3.2.4 钨系触头材料 钨由于熔点高 (3382°C), I_{min} 也大 (1.1) 安, 故适用于易起弧电路中的触头。但因钨硬度高, 表面易氧化, 接触电阻容易增大。因此, 适用于高触头压力 (例如 50 克以上), 电源电压不很低的电路 (例如 100 伏以上)。钨的加工性差。用作触头时, 以含钍较少为好。有时也可在钨中添加少量微粒氧化铝。

钨和银或铜的烧结合金 (W: 50~70%) 是一种重要的合金。它作为抗弧性金属而著称。

其次, 碳化钨和银的烧结合金也有优越的抗弧性, 抗熔焊性, 适用于强电流回路的开闭。

3.2.5 碳系触头材料 碳的 I_{min} 虽很小, 由于它的升华性好, 因此, 毋须顾虑产生熔焊。但碳性脆, 且接触电阻大, 故一般都做成碳和银的烧结合金后使用, 常用于铁道信号回路等。

3.3 熔体材料

熔体材料有低熔点金属材料和非低熔点金属材料两种类型。根据熔点和机械性质的不同, 分别选作各种用途。从经济性、加工性、电阻率等方面看, Pb 专作低熔点金属材料。使用的低熔点合金有 Bi, Pb, Sn, Cd, In 等组成的合金。如赛璐 (セルロ) 合金 (Sn-Bi-Pb-Cd-In 合金), 半额合金 (Sn-Bi-Pb 合金) 和赛切路 (セロツル) 合金 (Bi-Sn 合

金)等。在通信回路,定额用户的电流限制和仪表等小电流下,大量使用的张力熔体为非低熔点金属材料。这种金属材料有钨,银和 β 黄铜等。钨熔断器是将钨丝封入玻璃管内做成的。这种熔断器具有受气温高低变化的影响小,能较精确地确定熔断电流,操作准确等特点。另一方面,由于 β 黄铜在470℃,晶格从有规转变为无规,导致电阻急剧增加,因此具有很好的断流性能。银在熔断前的温升快,电阻率低,故适合作大电路的熔体。用来防止电热器具等过热的熔体称为温度熔体,在温度熔体中,使用上述的低熔点金属材料。一般市售的熔体的熔断温度是用颜色表示的。如110℃为青色,120℃为红色,130℃为绿色,150℃为黄色,170℃为藏青色等。

3.4 钎焊料

广泛用于电工作业中熔融温度较低的软钎焊材料,称为软钎料。软钎料大多使用Sn-Pb合金。改变Sn和Pb的比例,即可改变合金的熔融温度。在以Sn-Pb系为基的软钎料中,添加1~2%Ag的软

钎料,可用来焊接银。添加1~3%Sb的软钎料,可用来焊接n型锗。添加25%In的软钎料,可用来焊接P型锗等。除Sn-Pb系外,还有Pb-Ag合金(1~6%Ag),Pb-Cd合金(3~8%Cd)和Pb-In合金(5~50%In)等。因软钎料不可能获得牢固的结合力,在要求牢固结合力时,应采用Ag系合金、Cu-Zn合金等所谓硬钎料。在焊接Cu, Ni, Fe等时,应采用含Zn量少、熔点温度高的黄铜;焊接黄铜时,应采用含Zn量多、熔点低的钎料。银线以外的钎焊,可使用银系合金的银钎料(Ag 80~60%, Cu 20~30%, Zn 7~13%)。铜的钎焊,可采用铝钎料。铝钎料可分为硬质钎料,软质钎料和反应钎料三种类型。这些钎料多数在研制中,其中以硬质钎料最为可靠。为了降低其熔融温度,增加其流动性,在70~95%铝中添加Cu, Ni, Mn, Zn, Sn, Si等做成合金。软质钎料的熔融温度低,使用方便,但耐腐蚀性差,故钎焊后,必须进行防湿处理,充分保护表面。反应钎料是在Zn, Sn的氯化物中混入卤化碱,然后把它敷在铝上,在420~430℃温度下加热,以Zn, Sn置换铝而进行钎焊。

第4章 半导体材料

4.1 分 类

半导体材料按化学成分分类,如4.7节的半导体性能一览表(表25)所示。可以看出,半导体材料除了少数为单一元素以外,多数是由两个或两个以上元素组成的化合物,其种类极其繁多。表中仅列举典型的品种。目前具有半导体性质的大量化合物中,可供使用的为数不多。表17的分类⁽¹²⁾是按用途进行的。表中很多例子表明:同一种材料可适用于多种用途。

4.2 特征值

从前节可知,多种半导体材料可适用于多种用途。在如下各项中,将分别说明典型半导体材料的特征值。这些数值将指出:某一材料适用于哪些用途。至于半导体的基础理论和物理常数,已在第2篇或第4篇中说明。这里只从材料的角度进行探讨。

4.2.1 禁带宽度 E_g 。在简单的能带模型中,价带和导带的能量差,是表征半导体性能的数量。

本征半导体的载流子浓度 n_i 由下列公式给出。

$$n_i = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(-\frac{E_g}{2kT} \right) \quad (9)$$

由式(9)可知, E_g 愈小,温度 T 愈高, n_i 就愈大。图8表示Ge($E_g \approx 0.66$ eV), Si($E_g \approx 1.11$ eV)及GaAs($E_g \approx 1.43$ eV)的 n_i 和 T 的关系。 E_g 值在几个eV(~5 eV)以上时, n_i 将更小。一般可用作绝缘材料。

P-n结二极管反向饱和电流密度的最小极限值大体与 n_i 成比例。因此,如 E_g 增大,此极限值将急剧减小。并从上式可知,根据 T 在 $E_g/2kT$ 项中所起的作用,意味着二极管能在高温下使用。这一点也适用于晶体三极管。上式中, E_g 愈大, n_i 随温度的变化率也愈大,这一性质适用于温度控制器使用。相反,制成半导体器件,则其温度特性不

表17 半导体材料使用举例 (包括半导体以外的材料, 供参考)

电学、光学	晶体管(双极场效应晶体管, FET)	Ge, Si, GaAs
	整流器	Ge, Si, GaAs
电学、光学	隧道二极管	Ge, GaAs, GaSb
	输入二极管	Si
	耿氏二极管	GaAs
	电磁效应元件	InSb, InAs, Ge, Si
	热电效应元件	Bi ₂ Te ₃ , Bi-Sb, PbTe
	压敏电阻效应元件	Ge, Si, GaAs, GaSb, PbTe
	压电效应元件	水晶, 罗氏盐, BaTiO ₃ , CdS, ZnO
光电子学各个领域	光源(发光)	冷光 ZnS:Ag, (Zn, Cd)S:Cu, Y ₂ O ₃ :Eu等。微光用有Al ₂ O ₃ :Cr, Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG):Nd ZnS, CdS, GaAs等。它们还可用来观测微光发光 GaAs, GaP, Ga(As, P), (Ga, Al)As等。微光用有GaAs p-n结, GaAs-(Ga, Al)As异质结 ZnS, Zn(S, Se) Ne-He微光管
	调制、偏转	电光效应 KDP, LiNbO ₃ , LiTaO ₃ , Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ , Sr _{0.75} Ba _{0.25} Nb ₅ O ₁₅ , ZnTe 声光效应 H ₂ O, α -HIO ₃ , TeO ₂ , PbMoO ₄ 磁光效应 YIG
	波长变换	红外-可见光变换 多光子吸收和荧光现象, GaAs发光晶体二极管和上面材料的组合。YOCl: Yb, Er(红), YF ₃ :Yb, Er(绿), YF ₃ :Yb, Tm(青) 二次高谐波的产生 KDP, LiNbO ₃ , Ba ₂ NaNb ₅ O ₁₅ , Te 光参量振荡
	记忆	电光效应 LiNbO ₃ , Sr _{0.75} Ba _{0.25} Nb ₅ O ₁₅ 磁光效应 Fe石榴石, 正铁铈氧 彩色照相效应 KBr, KI, CaF ₂ , SrTiO ₃ 有机感光材料
	光传导	光的透过、吸收、分散 SiO ₂ , NaCl, CaF ₂ , 金刚石, Si, Ge
	检出(光电变换)	光电子发射 Cs-Sb-O, (Ag)-Cs ₂ -O-Cs, GaAs:Cs-GaP:Cs 光导电效应 Ge, Si, (CdHg)Te, InSb, CdS 光电势效应 Si, GaAs, CdS-Cu ₂ S, CdTe

好。

在相当于 $E_g \approx h\nu$ 的波长, 即 $\lambda(\text{\AA}) = 12.398/E_g(\text{eV})$ 下, 光电效应具有最高灵敏度。为了使它能与可见光灵敏度相一致, 希望 $E_g \approx 1.6 \text{ eV}$ 。这一点对太阳能电池特别重要。如要求在红外区或紫外区有高的灵敏度, 则希望 E_g 分别小于或大于此值。

4.2.2 迁移率 μ 它表示单位电场强度下, 载流子的漂移速度。迁移率和扩散系数 D 之间一般有 $D/\mu = kT/e$ 的关系, 即 $\mu \propto D$ 。 μ 愈大, 载流子运动就愈快。因此, 它决定晶体管在高频下使用的极限。此值受温度和晶体缺陷及杂质的影响较大。

以上是电场强度不很大的情况。当电场强度增

大时, 如图 9 所示, 漂移速度与电场强度 F 不成比例, 而与 $F^{1/2}$ 成比例 ($\mu \sim F^{1/2}$)。电场强度进一步增大时, 漂移速度趋向一极限值, 具有饱和倾向。此时, 按照 $\mu \sim F^{-1}$ 的规律变化。其速度称为饱和漂移速度。此值能影响 MOS 等场效应型晶体管频率特性, 是一个重要数值。

4.2.3 寿命 τ 即使载流子一时离开平衡, 也将在一时间 τ 内恢复到原来状态。这一过程所需时间具有重要意义。载流子对时间 τ 的变化, 一般服从于 $\exp(-t/\tau)$ 的关系。这时的常数 τ 即寿命。 τ 值并非材料所固有, 将随着晶体的物理和化学成分的不同而大幅度变化。

对电子器件来说, 此值的大小起着重要作用。

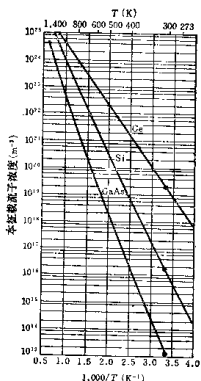


图8 本征Ge, Si及GaAs中载流子浓度和温度的关系(·符号:室温)

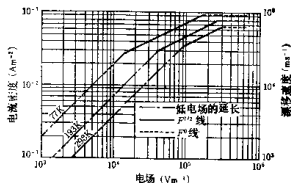


图9 n型Ge电子在强电场中的漂移速度和电流密度

例如,在光电池的情况下,光感度与 τ 成比例。另一方面,如器件须跟踪激烈变化的照射,则必然要求小的 τ 值。虽然对二极管,晶体三极管的静特性而言,本质上希望有大的 τ 值,但在高频下使用时,为了减轻累积效应,须掺杂,以减小 τ 值。

Ge和Si等间接跃迁半导体的 τ 值,一般都比GaAs等直接跃迁半导体的 τ 值大。

此外,对材料来说,与晶体结构有关的性能,亦即:光学、力学、介电、磁学等各种特征值也很重要。关于这方面的详细情况,有许多尚未研究清楚,因非一般性问题,故予省略。

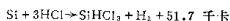
4.3 半导体材料技术

本节将叙述半导体材料的结晶与纯化方法。杂质的添加法和p-n结形成法等在第4篇第9章叙述。

4.3.1 元素半导体的结晶

(a) 半导体材料的精炼 以锗(Ge)为主要成分的矿石,产量极少,能供实际使用的资源主要是锌矿,此外,还可在精炼各种矿物时,以副产品的形式获得。对于各种不同原料,分别采用不同的化学反应来萃取 GeO_2 , GeCl_4 。然后,将它们进一步化学提纯,得到白色粉末状 GeO_2 ,在氢气流中和550℃温度下,将这种 GeO_2 加热1小时,接着在700℃温度下热处理2小时,将它还原成金属Ge,再进行区域提纯,然后制备单晶。

硅(Si)的天然资源极为丰富,但它比锗更难精炼,因此,硅用作电子材料的价格和锗大体一样。硅的主要原料为硅石。用电弧还原可获得纯度约98%的工业用硅。有几种方法可获得高纯度硅。其中典型的方法是将工业用硅氯化,制成三氯硅烷(SiHCl_3),即:

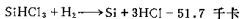


将粗制的三氯硅烷进一步蒸馏,获得高纯度的三氯硅烷。然后,用如下热分解法或氢还原法,使硅从高纯度三氯硅烷析出。

热分解



氢还原



此外,还有 SiCl_4 的热分解法、氢还原法, SiH_4 和 SiI_4 的热分解法,都可用来制取多晶硅。

(b) 半导体材料的物理提纯 经上述方法精炼的锗和硅的纯度,还不足以用来制造半导体器件。例如,锗必须纯化到在 10^{10} 个锗原子中,只有一个杂质原子的浓度(Si的比例为 $10^{18}:1$)。如此高的纯度可用偏析法来获得。如图10所示,这是将一棒状试样的一部分进行带状区域熔化,然后使此部分移动,把杂质推向试样一端。此法通称为区域提纯法(zone refining)。

(c) 单晶制备 如图11所示,将经过精炼、提纯的半导体材料用高频加热熔化,在稍高于熔点的温度下保温。将籽晶装在拉晶轴顶端的夹具上,

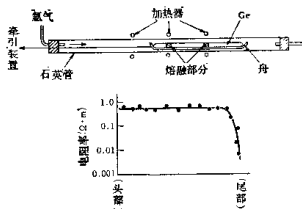


图10 区域提纯法说明图

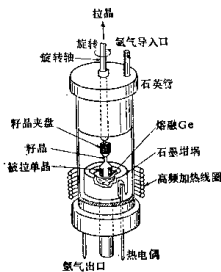


图11 单晶直拉法说明图

使籽晶和熔液很好熔合后，一面旋转拉晶轴，一面以 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度将轴缓慢提升。晶体大小由拉晶速度和熔液温度控制。目前，直径3吋（ $\sim 8 \text{ cm}$ ）的直拉硅单晶已用于一般的集成电路（IC）。此法称为直拉法或切克劳斯基法（Czochralski method）。此外，水平区熔法（zone leveling）也在工业上获得广泛应用。

近年来，研究了带状晶体生长法以制造太阳电池硅单晶。这种方法大致可分为（i）定边模式送料生长法EFG（Edge-defined Film-fed Growth法）⁽¹²⁾和（ii）韦伯（Webb）法⁽¹⁴⁾。图12所示为EFG法中的坩埚和型模部分。熔硅通过毛细管作用，使液面沿模壁表面上升，拉出的晶体形状，取决于型模形状，因而采用此名。韦伯法是熔液以朝着过冷熔液生长的树枝状晶体和已凝固的片状晶体为支持，从液面升起而结晶。现在已获得硅的无位

错的完整晶体。

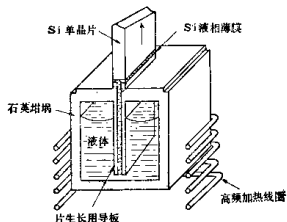


图12 EFG法片状晶体生长坩埚图

4.3.2 III-V族化合物半导体晶体生长

III-V族化合物晶体生长法大致可分为（i）融液生长法，（ii）溶液生长法和（iii）其他。其中在实用上最为重要的是融液生长法。此方法又可进而细分为舟内生生长法和旋转拉晶法。

（a）融液生长法 其中舟内生生长法又可分为（i）水平布里奇曼（Bridgman）法（HB法），（ii）水平区熔法（HZM法），（iii）温度倾斜法（GF法）等。III-V族化合物，如表18所示，由于V族元素的分解压较高，因此，一般可采用封管法。以下用典型的GaAs为例说明水平布里奇曼法。

图13表示Ga-As系的温度-成分状态图，由图可知，GaAs在当量成分处熔点最高。图14是用于GaAs的水平布里奇曼变炉的原理图。这是将As槽保持在

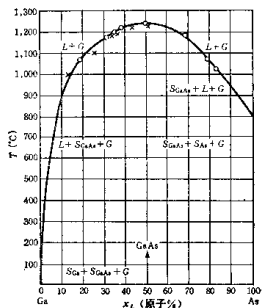

 图13 GaAs系 $T-x$ (温度-成分) 状态图

表18 主要Ⅲ-Ⅴ族化合物的块状结晶生长法

物质	熔点 (°C)	Ⅴ族元素 在熔点的 分解压 (atm)	可能适用的 块状结晶 生长法	备 考
InBi	110	$>10^{-13}$	(融液法可能)	正方形 PbO 型晶体
InSb	525	$\sim 10^{-5}$	融液法	不与石英器皿反应
InAs	942	3×10^{-1}	融液法	不与石英器皿反应
InP	1058 ± 3	$>21 \pm 5$	融液法和溶液法	不与石英器皿反应
GaSb	712	$\sim 10^{-8}$	融液法	与石英器皿反应小
GaAs	1238	1.00 ± 0.02	融液法	与石英器皿反应
GaP	1467 ± 3	35 ± 10	融液法和溶液法	与石英器皿反应
GaN	—	—	(溶液法)	生长法未建立
AlSb	1050	$<10^{-4}$	融液法	不能使用石英器皿
AlAs	>1600	—	溶液法	Ga溶剂
AlP	>1500	—	溶液法	Ga溶剂

610°C, 融液保持在 1250°C 温度下的电炉向右移动, 从融液舟的左端开始凝固, 最后融液全体单晶化。

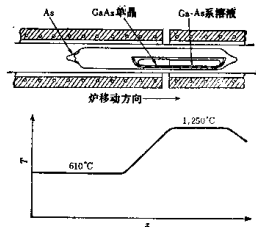


图14 水平布里奇曼法

另一种融液生长法, 是利用上述切克拉斯基法的旋转拉晶法, 但是要把这种方法应用于Ⅲ-Ⅴ化合物, 就必须保持高分解压化合物中Ⅴ族元素的平衡蒸气压。在这方面, 目前最实用的方法是液封直拉法 (Capsule czochralski method)^[15]。图

15表示此法的概况。利用浮在融液上的 B_2O_3 (熔点 450°C, 沸点约 2300°C) 防止Ⅴ族元素蒸气从融液中逸散。此 B_2O_3 融液还将转入Ⅲ-Ⅴ族化合物融液下面, 把它完全包围。

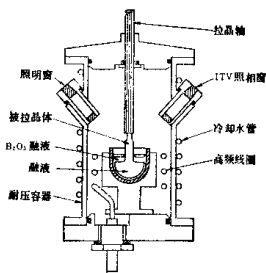


图15 液封直拉装置

(b) 溶液生长法 此法是使晶体生长在低温下进行的一种手段。广泛应用于Ⅲ-Ⅴ族化合物晶体的外延生长。这种方法将在 4.6 节中叙述。

4.4 元素半导体

硅、锗是在工业上最重要的典型的元素半导体。因此, 对它们进行了大量的研究工作。表 19 中将其物理化学性质典型数值同 GaAs 一起列出。

锗和硅是典型的间接跃迁半导体。为此, 其载流子的寿命长, 适用于晶体三极管工作, 而不适用于发光元件等。

为了用锗和硅来制造电子器件, 必须掺入适当的杂质, 以控制性能。但杂质起怎样的作用是极为重要的。图 16 表示由锗、硅中的杂质所造成的能级值。

此外, 在元素半导体中还有历史悠久的硒 (Se)。硒在最近电子照相及其他与光电有关的领域中开辟了新的用途。硒可分为 (i) 非晶态硒, (ii) 晶态红硒, (iii) 晶态金属硒三种类型。非晶态硒基本上是绝缘体 ($\rho \approx 10^{19} \Omega \cdot m$), 但具有光导电性。晶态红硒的分子式为 Se_8 , 其室温下的电阻率为 $10^{12} \Omega \cdot m$, 如加热到 100°C 以上, 则变为具有链状结构构造的金属硒。在此状态下, 其电阻率约为 $10^2 \Omega \cdot m$, 而在掺杂后, 电阻值将有所减小。

表19 Ge, Si, GaAs的物理化学性质常数表

物理量	SI单位	状态	Ge	Si	GaAs
室温产生的电场强度	$V \cdot m^{-1}$	300K	2×10^7	4×10^7	$\sim 10^8$
每°C n_i 的增加率		300K	6%	9%	
迁移率(电子, 空穴)和温度的关系		100~400K	$T^{-1.66}, T^{-2.33}$	$T^{-2.6}, T^{-2.7}$	$T^{-2.3}$
迁移率, μ , 电子, 空穴	$m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$	300K	0.36, 0.18	0.135, 0.048	0.86, 0.04
扩散系数(kT/e) μ	$m^2 \cdot s^{-1}$	电子 空穴	9.3×10^{-3} 4.7×10^{-3}	3.5×10^{-4} 1.26×10^{-5}	$(7.8 \sim 13) \times 10^{-3}$, 8×10^{-3}
禁带宽度, 间接(热的)	eV	300K, 77K	0.66, 0.73	1.11, 1.15	
禁带宽度, 直接	eV	300K, 77K	0.81, 0.88	2.5	1.43, 1.51
禁带宽度(间接)和压力的关系	eV $\cdot atm^{-1}$		$+5.4 \times 10^{-6}$	-1.5×10^{-6}	$+9 \times 10^{-6}$
原子浓度	m^{-3}		4.4×10^{28}	5.0×10^{28}	4.4×10^{28}
原子序数(摩尔质量)	$kg \cdot mol^{-1}$		32(7.26×10^{-2})	14(2.806×10^{-2})	31~33 ($6.97 \sim 7.49 \times 10^{-2}$)
晶格常数	Å	300K	5.658	5.431	5.654
有效质量和自由电子质量比		电子, 空穴	0.53, 0.37	0.40, 0.58	0.08, 0.5
本征载流子浓度 n_i	m^{-3}	300K	2.5×10^{19}	1.5×10^{16}	10^{13}
本征电阻率	$\Omega \cdot m$	300K	5×10^{-1}	2.5×10^3	$\sim 10^6$
导带能带结构			[111]椭圆形	[0.85, 0, 0] 椭圆形	[0, 0, 0] 球体
电子亲和和力(洁净表面)	eV		4.13	4.01	4.97
掺杂剂, 受主(*特殊目的)		活化能 <0.1eV	B, Al, Ga, In Zn*, Cd*, Cu*	B, Al, Ga, Zn*	Zn, Cd, Mn*, Li*
掺杂剂, 施主(*特殊目的)		活化能 <0.1eV	P, As, Sb, Li*	P, As, Sb, Li*	Te, Si, Ge
机电电阻系数 π_{21} ($\pi_{11} - \pi_{12}$) ($\pi_{11} + 2\pi_{12}$)	$10^{-11} m^2 N^{-1}$	n型, p型	-138 +97 -1 -7 -7 +5	-14 +138 -155 +8 +8 +6	+46 -3 -12 +2 -13 -14
介电常数			16	12	11.5
密度	$kg \cdot m^{-3}$	300K	5.327×10^3	2.329×10^3	5.31×10^3
熔点	°C		958	1412	1238