



中国轻工业“十三五”规划立项教材

# 新能源专业实验 与实践教程



常启兵 主 编  
田传进 徐 序 副主编



化学工业出版社



中国轻工业“十三五”规划立项教材

# 新能源专业实验 与实践教程



常启兵 主 编  
田传进 徐 序 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书介绍了新能源专业所涉及的专业实验,包括专业基础实验,涉及半导体材料性质和电化学性能测试等;专业综合实验,涉及太阳能电池性质及其系统和新型能源转化与存储器件,如燃料电池、锂离子电池和超级电容器等;以及专业创新实验,以燃料电池、锂离子电池和超级电容器为例展示了新能源专业创新实验的开展方法。本书的各个实验项目自成体系,读者可以根据需要自行选择实验顺序或者抽取部分实验内容来使用。

本书可作为新能源专业本科教学用书,也可作为物理专业或材料科学与工程本科专业本科教学实验辅助参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

新能源专业实验与实践教程/常启兵主编. —北京:化学工业出版社, 2019. 1

ISBN 978-7-122-33240-0

I. ①新… II. ①常… III. ①新能源-发电-实验-教材 IV. ①TM61-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 255409 号

---

责任编辑:李玉晖

文字编辑:汲永臻

责任校对:宋 玮

装帧设计:史利平

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市双峰印刷装订有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张14 字数344千字 2019年4月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

FOREWORD

新能源技术是 21 世纪世界经济发展中最具有决定性影响的技术领域之一，新能源材料与器件是实现新能源的转化和利用以及发展新能源技术的关键。新能源材料与器件本科专业是为了适应我国新能源、新材料、新能源汽车、节能环保、高端装备制造等国家战略性新兴产业发展需要而设立的，是由材料、物理、化学、电子、机械等多学科交叉，以能量转换与存储材料及其器件设计、制备工程技术为培养特色的战略性新兴产业。目前，全国有 40 余所学校开设了新能源材料与器件专业。

实验技能的培养是人才培养的重要一环。为使新能源材料与器件专业拥有具有专业特色且自成体系的实验教材，我们编写了《新能源专业实验与实践教程》。本书分为 5 章，第一章侧重材料性能测试，主要通过测量半导体材料的晶体学和电学性质，理解能源转化材料性能。第二章侧重电化学仪器的使用方法，使学生能够掌握对薄膜材料的光学性能和电学性能的测试，为后续实验奠定实验技能基础。第三章侧重对新能源器件性能的认知，以太阳能电池为例，加深学生对能源转化器件性能的认识，并在此基础上理解能源转化系统。第四章侧重各种新能源器件的性能检测与制备，加深学生对新能源转化和能量存储器件的结构与性能的认识，并通过制备相关器件深入理解其结构对能量转化与存储的影响。第五章侧重创新能力的培养，让学生在掌握了基本知识和实验技能的基础上，根据个人对新能源材料与器件的兴趣，掌握查阅文献、设计实验、开展实验并最终解决问题的方法，为进入本行业奠定创新能力基础。其中，常启兵编写了实验 1~27，并对全文进行了统稿；徐序编写了实验 28；田传进编写了实验 29 和实验 30。曾涛博士、赵文燕博士、杨志胜博士和孙良良博士也对本书的编写提供了建议，并承担了部分资料收集、整理的工作。

在本书编写中，编者努力使实验涵盖新能源专业所涉及的实验内容。各位同仁在使用本书时，可根据本校实际情况（培养方向和课时要求），对实验内容进行选择。部分仪器因型号不同，其操作过程略有不同，需要根据实际情况进行适度调整。

限于作者水平和经验，书中难免有疏漏之处，敬请读者批评指正。

编者

2018 年 10 月

# 目录

CONTENTS

## 第一章 半导体材料基本性能测试 1

- 实验 1 ▶ 半导体的晶面光学定向 ..... 1
- 实验 2 ▶ 半导体材料的缺陷显示及观察 ..... 8
- 实验 3 ▶ 半导体材料的光刻工艺 ..... 15
- 实验 4 ▶ 半导体霍尔系数及电阻率测量 ..... 21
- 实验 5 ▶ 微波反射光电导衰减法测量少数载流子寿命 ..... 26
- 实验 6 ▶ 高频光电导衰减法测量少数载流子寿命 ..... 38
- 实验 7 ▶ 硅片的减反层制备与效果测试 ..... 45

## 第二章 测试仪器使用 51

- 实验 8 ▶ 真空蒸发镀膜 ..... 51
- 实验 9 ▶ 椭圆偏振法测量薄膜的厚度和折射率 ..... 56
- 实验 10 ▶ 四探针测试仪测量薄膜的电阻率 ..... 66
- 实验 11 ▶ 循环伏安曲线测定电极性能 ..... 76
- 实验 12 ▶ 电化学交流阻抗谱分析电化学过程 ..... 82
- 实验 13 ▶ 紫外可见分光光度计测量 ZnO 的光学禁带宽度 ..... 92

## 第三章 太阳能电池性能测试 99

- 实验 14 ▶ 太阳辐照检测 ..... 99
- 实验 15 ▶ 太阳能电池基本特性测试 ..... 104
- 实验 16 ▶ 太阳能光伏电池串并联与直接负载实验 ..... 112
- 实验 17 ▶ 太阳能控制器工作原理实验 ..... 116
- 实验 18 ▶ 光伏逆变器工作原理实验 ..... 123
- 实验 19 ▶ 光伏发电系统实验 ..... 133

#### 第四章 新能源转化与存储系统实验

139

- 实验 20 ▶ 风力发电原理及性能测试 ..... 139
- 实验 21 ▶ 多晶硅太阳能电池的制备及性能测试 ..... 149
- 实验 22 ▶ 染料敏化  $\text{TiO}_2$  太阳能电池的制备及性能测试 ..... 157
- 实验 23 ▶ 量子点太阳能电池的制作与性能检测 ..... 163
- 实验 24 ▶ 低温燃烧合成固体氧化物燃料电池用超细粉体 ..... 171
- 实验 25 ▶ 质子交换膜燃料电池的制备与综合特性测试 ..... 176
- 实验 26 ▶ 锂离子电池的制备合成及性能测定 ..... 185
- 实验 27 ▶ 超级电容器的制作与性能检测 ..... 192

#### 第五章 新能源转化与存储创新性实验

199

- 实验 28 ▶ 固体氧化物燃料电池的设计与改进 ..... 199
- 实验 29 ▶ 高倍率性能锂离子电池的设计和制备 ..... 205
- 实验 30 ▶ 超级电容器的设计与性能改进 ..... 211

# 第一章

## 半导体材料基本性能测试

本章包含 7 个实验，主要涉及半导体材料的晶体学、电学性能测试和薄膜半导体材料的制备与加工。实验的目的是加深对半导体材料性能的认识，并理解其结构对半导体的光电转化性能的影响。

### 实验 1 半导体的晶面光学定向

#### 一、实验目的

1. 学会使用激光测定硅单晶的  $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$  晶轴，并标定观察到的反射光斑所对应的晶面。
2. 掌握 X 射线法测定硅单晶取向的原理和方法。

#### 二、实验原理

硅单晶中原子按金刚石结构排列。在不同方向上，原子的排列和原子间距不同，原子间键合情况也不一样，因此，其物理化学性质也各不相同。例如：晶面的法向生长速度、腐蚀速度、氧化速度、杂质扩散速度以及晶面的解理特性等都和晶体取向有关。在科研和生产中测定半导体单晶晶轴方向常常是必不可少的。通常可以用晶体外形、X 射线衍射法或光学方法测定硅单晶轴，激光测定硅单晶晶面方向。

##### 1. 从晶体外形确定晶向

由于硅、锗的金刚石结构以及 GaAs 的闪锌矿结构的特点，晶体在沿某一晶向生长时，单晶的外表将规律地分布着生长棱线。沿  $(111)$  方向生长的硅单晶锭有六个或三个对称分布的棱线。沿  $(010)$  方向生长的硅单晶锭有四个对称分布的棱线。 $(110)$  方向生长的硅单晶锭则有四个不对称分布的棱线。晶体表面的这些棱线都是由晶体生长过程中生长最慢的  $\{111\}$  晶面族中各晶面在交界处形成的。这是由于  $\{111\}$  晶面是金刚石晶体的密排面，晶

体表面有取原子密排面的趋势。也就是说,在晶体生长过程中不同晶面的生长速率不同。即原子沿晶面横向生长速率快,垂直生长速率慢。

原子密度比较大的晶面,面上的原子间距较小,在面横切方向上,原子间相互联合的键能较强,容易拉取介质中的原子沿横向生长。而晶面与晶面之间的距离较大,相互吸引较弱,因此介质中的原子在这样的面上生长新的晶面相对要困难。所以 $\{111\}$ 晶面是生长速率最慢的原子密排面,晶体的棱边就是这些 $\{111\}$ 晶面的交线。综上所述,我们很容易由晶体的外形判定它们的晶向,如沿 $(111)$ 晶向直拉生长的硅单晶体有三条对称分布的棱。单晶的生长方向为:若将籽晶对着自己,眼睛看过去的方向为 $(111)$ ;反之则为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 晶向。在 $\langle 111 \rangle$ 硅单晶横截面上任意连接两棱,将连线向另一棱线方向偏 $54^\circ 44'$ 垂直切下,为 $\{100\}$ 。而若向另一棱线相反的方向偏 $36^\circ 16'$ 垂直切下,切面为 $\{110\}$ ,如图 1-1 (a)、图 1-1 (b) 所示。

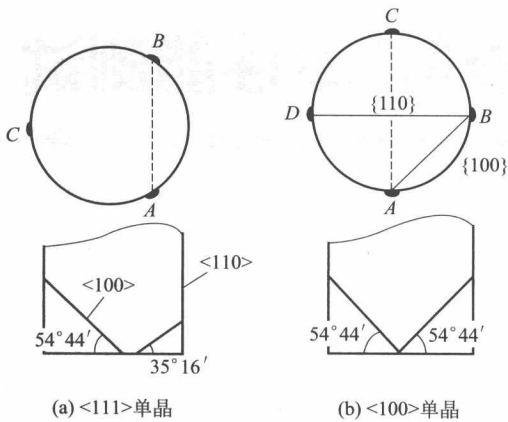


图 1-1 直拉硅单晶的定向示意图

## 2. 光学反射图像法定向

单晶表面经适当的预处理工艺,在金相显微镜下会观察到许多腐蚀坑,即所谓晶相腐蚀坑(或称晶相的光像小坑)。这些腐蚀坑是由与晶格主要平面平行的小平面组成的。它们是一些有特定晶向的晶面族,构成各具特殊对称性的腐蚀坑,这是晶体各向异性的结果。锗、硅单晶的 $\{111\}$ 晶面是原子密排面,也是解理面(或称劈裂面)。当用金刚砂研磨晶体时,其研磨表面将被破坏,出现许多由低指数晶面围成的小坑。这些小坑对于不同晶面具有不同的形状,可以利用这些小坑进行光学定向。但由于光的散射和吸收较严重,使得反射光像较弱,图像不清晰,分辨率低。为获得满意的效果,可在晶体研磨后进行适当腐蚀,使小坑加大。在进行腐蚀之前,应先将晶体端面用 $80^\#$ 金刚砂在平板玻璃上湿磨,使端面均匀打毛,洗净后,按指定的腐蚀工艺条件(表 1-1)进行腐蚀。

表 1-1 腐蚀预处理工艺

晶体材料	腐蚀液配方	腐蚀温度/ $^\circ\text{C}$	腐蚀时间/min
Ge	$\text{HCl}(49\%) : \text{H}_2\text{O}_2(30\%) : \text{H}_2\text{O}=1 : 1 : 4$	25	7
Si	5%NaOH 水溶液	沸腾	7~15
GaAs(Ga 面)	$\text{HNO}_3(60\%) : \text{H}_2\text{O}=1 : 1$	室温	7
GaAs(As 面)	$\text{HF}(46\%) : \text{HNO}_3(60\%) : \text{H}_2\text{O}=3 : 1 : 2$	室温	7

经过腐蚀的硅单晶的 $\{111\}$ 或 $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 截面上会出现许多腐蚀坑,腐蚀坑底的平面平行于上述截面,而其边缘上的几个侧面是另一些具有特定的结晶学指数的晶面族,这些侧面按轴对称的规律围绕着腐蚀坑的底面,就构成各种具有特殊对称性的腐蚀坑构造。

经过腐蚀处理的晶面,不但形状完整,而且具有光泽。当一束细而强的平行光垂直入射到具有这种小坑的表面时,在光屏上就能得到相应的反射光像。因为激光束的直径约 $1\text{mm}$ ,而小坑的大小一般为微米量级,因而激光束可投射到众多小坑上。这个光像就是由众多小坑



上相同取向的晶面反射的光线朝相同的方向汇聚在光屏上而成的光瓣。

例如，测定沿 $\langle 111 \rangle$ 轴方向生长的直拉硅单晶时，我们知道还有三个 $\{111\}$ 面，它们与生长面的夹角均为 $70^\circ 22'$ ，组成一个正四面体。又因为 $\{111\}$ 的特点，这三个斜 $\{111\}$ 面在交会处产生三个间隔 $120^\circ$ 的生长棱线。垂直晶轴切片，经研磨和腐蚀处理后，在金相显微镜下会看到许多如图 1-2 (a) 上所示的三角坑，它实际上是由三个 $\{111\}$ 晶面作为侧面的三角截顶锥形坑，其截顶面也是 $\{111\}$ 面。当一束平行光束垂直入射至被测的 $\{111\}$ 晶面上时，这三个侧面和截顶面将反射成如图 1-2 (a) 下所示的光像；这三条主反射线外，有时也可以看到另外三条次要的反射线，它们与主反射线的图像在光屏上呈 $60^\circ$ 相位差。

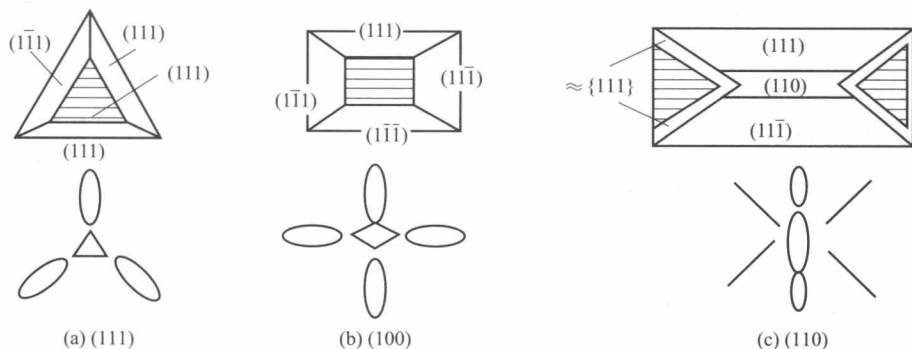


图 1-2 低指数晶面腐蚀坑及其对应光路图

对于 $\{100\}$ 晶面，其腐蚀坑形状如图 1-2 (b) 所示。它由四个 $\{111\}$ 晶面所围成。四角截顶锥形坑，其截顶面是 $\{100\}$ 晶面。其反射光图为对称的四叶光瓣。

对于 $\{110\}$ 晶面，其腐蚀坑形状如图 1-2 (c) 所示。它有两个 $\{111\}$ 晶面与 $(110)$ 方向的夹角为 $5^\circ 44'$ ，它们是光像的主要反射面；另有两个 $\{111\}$ 晶面族与 $(110)$ 方向平行或与 $(110)$ 面垂直。当一束平行光束垂直入射到被测的 $\{110\}$ 晶面上时，一般情况形成由主反射面反射的光像，近似为一直线。如果样品做得好，入射光又足够强，则可能得到如图 1-2 (c) 下所示的光像。

实际上，光像图的对称性反映了晶体的对称性。光像图的中心光斑是由特征蚀坑的底面反射光束形成的，这底面又与相应的低指数晶面一致。因而使光束与相应的低指数晶面垂直，那么样品晶轴与入射光平行。我们立即可以用光像图中的对称性直观地识别出晶向。

在定向操作中，光像图对称性的判别可以在光屏上同时使用同心圆和极坐标来衡量，如图 1-3 (a)、(b) 所示。

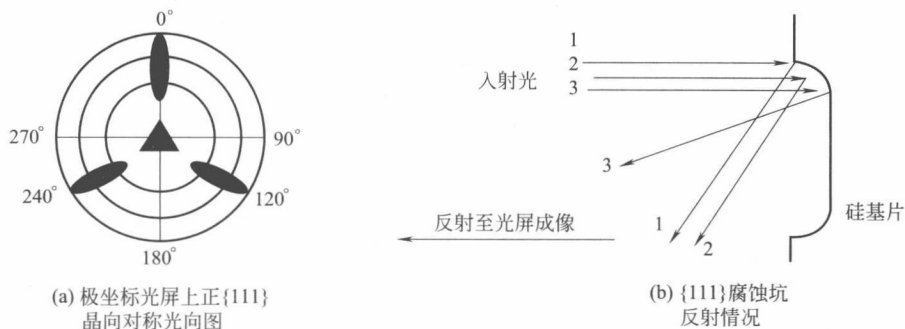


图 1-3 同心圆和极坐标法判定光像图对称性

当将光像图调整到光瓣高度对称，也就是每一个光瓣都落在极坐标刻度线上，而且处于同心圆上时，这时光轴就给出相应的晶向。如果反射光图中几个光瓣不对称（光瓣大小不同，光瓣之间的夹角偏离理论值），说明被测晶面与基准晶面（或晶轴）有偏离。适当调整定向仪夹具各个方位的调整机构（如俯仰角、水平角等），直至获得对称分布的反射光图，使得基准晶面垂直于入射光轴，由此可以测出晶面与基准面的偏离。

定向夹具有六个可调方位，它们分为两类：一类是改变激光在晶体端面投射部位的三维可调，它被用来调整被测晶轴与激光光轴之间的偏离角度；另一类是沿 X 导向、Y 导向和 Z 导向的平移，用来调整光屏与晶体端面的相对距离。

上面介绍的定向方法称为直接定向法，它有一定的局限性。对于偏离度大于  $9^\circ$  的待测表面和一些指数较高的晶面，如  $\{331\}$  等晶面难以直接定向。

间接定向是在直接定向的基础上运用晶带理论来实现的。

在晶体中，如果若干个晶面族同时平行于某一根晶轴时，则前者总称为一个晶带，后者称为一个晶带轴。例如图 1-4 中的  $(001)$ 、 $(113)$ 、 $(112)$ 、 $(111)$ 、 $(221)$ 、 $(331)$ 、 $(110)$  等晶面都和  $[\bar{1}10]$  晶轴平行。因此上述晶面构成一个以  $[\bar{1}10]$  为晶带轴的晶带，它们相互存在简单的几何关系。如果将一个晶面绕晶带轴转动某一角度，就可以将一个已直接定好方向的低指数晶面的空间位置由同一晶带的另一个晶面所取代。确定后一个晶面的方法就是用间接定向法。

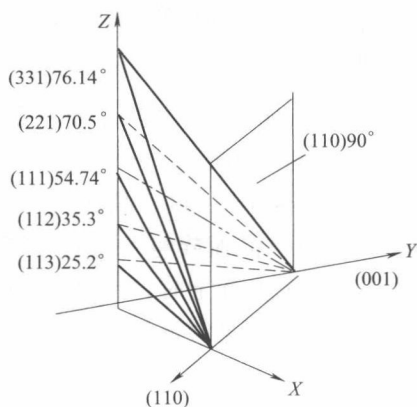


图 1-4 以  $[\bar{1}10]$  为晶带轴的不同晶面的相对方位

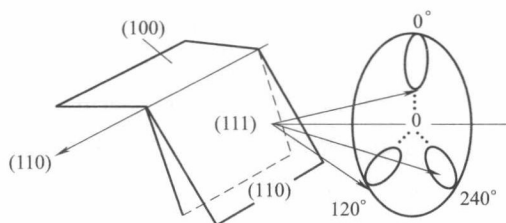


图 1-5  $(111)$  晶面特征光图与  $(100)$  晶面方位关系

所以可以先用直接定向法使  $(111)$  晶面垂直于入射光轴，在光屏上得到三叶光图（见图 1-5）。然后使晶体绕光轴旋转，使三叶光图中的一个光瓣与极坐标的  $0^\circ$  度线重合，此时  $[\bar{1}10]$  晶带轴处于水平位置，即与晶体夹具上的俯仰轴相平行。转动俯仰轴，前倾  $35.26^\circ$ ，使  $(110)$  晶面垂直于光轴；若使晶体后仰  $54.74^\circ$ ，即使  $(001)$  晶面垂直于光轴。这时垂直于光轴分别切割出的晶面即为  $(110)$  晶面或  $(001)$  晶面。

### 3. X 射线衍射法定向

当用一固定波长的 X 射线（或称单色 X 射线）入射到一块晶体上时，晶体中某一定晶面便会对射线发生衍射，这时就可以通过测定衍射线的方位来确定晶体的取向。因为 X 射线被晶体衍射时，入射线、衍射线和衍射面的法线之间必须遵守布拉格定律，另外不同结构的晶体和不同晶面的衍射线所出现的方位不同，所以定向时必须事先知道晶体的某些重要晶面的布拉格角，以便确定衍射线的方位。

当波长为  $\lambda$  的单色 X 射线照射晶体时，入射线与晶体中某一晶面之间的掠射角为  $\theta$ ，在符合布拉格定律时

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (1-1)$$

便在与入射线之间角度为  $2\theta$  的位置上出现衍射线。

用 X 射线定向仪测定晶体取向时，一般使用铜靶阳极，经过薄镍片滤光可以得到单色 X 射线  $K_\alpha$ ，其波长  $\lambda = 0.1542\text{nm}$ 。立方晶系的面间距  $d$  与点阵常数  $a$  有如下关系

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-2)$$

其中  $h$ 、 $k$ 、 $l$  为晶面的晶面指数。将上式代入式 (1-1) 中便可以得到布拉格角  $\theta$

$$\sin\theta = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (1-3)$$

上式适用于  $n=1$  的一级衍射的情况。硅晶体属于金刚石型结构，是立方晶系，点阵常数  $a = 0.357\text{nm}$ 。对于 (111) 晶面和 (220) 晶面来说，由式 (1-3) 可以算出用铜靶  $K_\alpha$  辐射衍射时的布拉格角分别为  $14^\circ 14'$  和  $23^\circ 40'$ 。用完全类似的方法可以计算出锗、硅、砷化镓晶体的几个常用晶面对铜靶  $K_\alpha$  辐射衍射的布拉格角，如表 1-2 所示。

表 1-2 锗、硅、砷化镓晶体的几个常用晶面对铜靶  $K_\alpha$  辐射衍射的布拉格角

衍射晶面 ( $hkl$ )	硅 ( $a_0 \approx 0.357\text{nm}$ )	锗 ( $a_0 \approx 0.357\text{nm}$ )	砷化镓 ( $a_0 \approx 0.357\text{nm}$ )
111	$14^\circ 14'$	$13^\circ 394'$	$13^\circ 404'$
220	$23^\circ 40'$	$22^\circ 404'$	$22^\circ 41'$
311	$28^\circ 05'$	$26^\circ 52'$	$26^\circ 53'$
400	$34^\circ 36'$	$33^\circ 02'$	$33^\circ 03'$
331	$38^\circ 13'$	$36^\circ 26'$	$36^\circ 28'$
422	$44^\circ 14'$	$41^\circ 524'$	$41^\circ 55'$
511	$47^\circ 32'$	$45^\circ 74'$	$45^\circ 9'$

通常，单晶的横截面或单晶切割片表面与其一低指数结晶平面如 (100) 或者 (111) 会有几度的偏离，用结晶平面与机械加工平面的最大角度偏差加以体现，并可以通过测量两个相互垂直的偏差分量而获得。

### 三、实验设备与材料

#### 1. JCD-III 型激光晶轴定向仪

如图 1-6 所示，JCD-III 型激光晶轴定向仪上有 6 个方位调整机构，可以分为两类：一类是只做平移，即  $x$  轴导轨， $z$  轴垂直升降立柱以及  $y$  轴导轨。前二者设计在夹具上，用于改变激光投射在晶体端面上的部位，后者设计在光源底座下面，用以改变晶体端面至光屏的相对距离，可调节光图的大小。第二类是用以调整被测晶轴的方位角度，即俯仰角度、水平角度和轴向角度，前二者可使被测晶轴与激光光轴同轴，并垂直对准光屏平面，以获得严格对称的光图；调整后二者，可使光图绕激光光轴转动，以与极坐标刻度线重合。由于光屏本身设计成可以转动，因此，在“直接定向”时可以转动光屏，使刻线去重合光图。但在“间接定向”时必须将光屏的极坐标线置于零位，并调节轴向角度调节机构，使晶带轴与水平轴平行，转动水平角即能间接定出其他的晶轴方向。

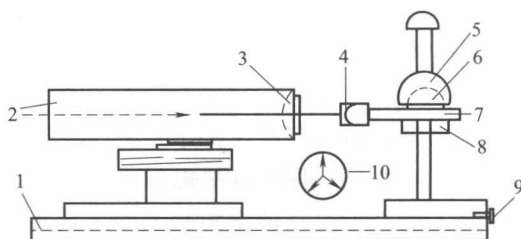


图 1-6 JCD-III 型激光晶轴定向仪示意图

- 1—底板；2—He-Ne 激光管；3—光屏；4—被测单晶；5—升降紧固手柄；  
6—俯仰角调整螺钉；7—燕尾托板；8—升降调整螺钉；9—水平角度调整螺钉；  
10—屏上的光图

## 2. MiniFlex 600 台式 X 射线衍射仪

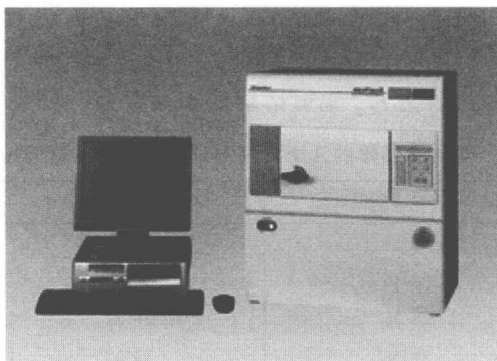


图 1-7 MiniFlex 600 台式 X 射线衍射仪

图 1-7 为 MiniFlex 600 台式 X 射线衍射仪，该设备技术特点有：①功率 600W，强度大大提高（上一代产品 MiniFlexII 最大功率 450W）。②测角仪精度高、放置样品方便。③测角仪配程序式可变狭缝，改善低角度  $P/B$ ，提高高角度强度。④安全设计，放置样品时自动关闭 X 射线。

## 四、实验内容与步骤

### 1. 光学反射图像法定向

(1) 接上 220V、50Hz 的交流电源，开启激光管，调整光屏，使激光束对准光屏上的透光孔射出。

(2) 硅单晶  $\langle 111 \rangle$  晶向的确定。

① 将端面用 80<sup>#</sup> 金刚砂在平板玻璃上湿磨，用清水冲洗。

② 先将 5% NaOH 水溶液煮沸，将待检晶体浸入，勿使被检端面贴到烧杯底部，让腐蚀液不断腐蚀端面，并使产生的气泡能迅速逸出。在沸腾的溶液中腐蚀 7min（在通风橱中进行）后取出，用清水冲洗、烘干。在金相显微镜下观察腐蚀坑的形貌。

③ 按直接定向方式，将预处理过的晶锭置于定向仪上。在晶体夹具端面贴一画有“+”标记的纸卡，使“+”中心对准激光光点。调节晶体夹具底座的轴向水平移动旋钮，使晶体夹具朝向激光光轴来回移动，并使激光照射在没有样品和蜡的载玻片表面部分。如果晶体夹具底座导轨与光轴平行，则光点位置始终不变；如果不平行，则光偏离“+”中心，这时可

调节夹具的角度（水平角、仰俯角）或垂直升降，使光点移至“+”中心点，使在光屏上获得严格对称的三叶形光圈。记下俯仰角度及水平角度的刻度  $\alpha_1$ 、 $\beta_1$ 。

(3) 晶锭端面晶向偏离度的测定。在晶锭端面上紧贴一小块平面镜，调整俯仰角，使光束在小镜表面的反光点与出射光重合。记下刻度  $\alpha_2$ 、 $\beta_2$ ，这时可得晶向的垂直偏离度  $\alpha_1 - \alpha_2$  和水平偏离度  $\beta_1 - \beta_2$ 。然后按照式 (1-4) 计算被测晶面与主晶面的偏离角。

$$\cos\phi = \cos\alpha \cos\beta \quad \text{或} \quad \phi^2 = \alpha^2 + \beta^2 (\phi < 5^\circ) \quad (1-4)$$

其中， $\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$ ； $\beta = \beta_1 - \beta_2$ 。

(4) 按间接定向的方法观察 (111)、(110)、(100) 的相互方位与特征光图的关系。

(5) 判别在特征光图中所有显示出来的斑点所对应的晶面。

## 2. X 射线衍射法定向

(1) 根据需定向晶体的晶体结构和所需定向晶面的晶面指数，利用式 (1-2) 和式 (1-3) 分别算出该晶面的面间距和布拉格衍射角  $\theta$ ，或从有关资料查出。

(2) 按照定向仪使用要求校准  $\theta$  角。

(3) 在定向仪的  $2\theta$  位置处放置计数管。

(4) 将待测晶片吸附在样品台上，样品上可用十字线标记四个方位。

(5) 转动定向仪的主轴即  $\theta$  角，使计数管的衍射强度指示达到极大值，此时记录转角  $\delta_1$ ，求得水平偏离角  $\alpha_1 = \delta_1 - \theta$ 。将样品方位转动  $180^\circ$  后，按照相同的方法求得水平偏离角  $\alpha_2 = \delta_2 - \theta$ 。由两次测量结果，求得水平偏离角平均值

$$\alpha = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2) \quad (1-5)$$

(6) 将样品方位转动  $90^\circ$ ，按照和第 (5) 步相同的方法，即转动定向仪的  $\theta$  角，使计数管的衍射强度指示达到极大值，此时记录转角  $\delta_1$ ，求得垂直偏离角  $\beta_1 = \delta_1 - \theta$ 。将样品方位转动  $180^\circ$  后，按照相同的方法求得垂直偏离角  $\beta_2 = \delta_2 - \theta$ 。由两次测量结果，求得垂直偏离角平均值

$$\beta = \frac{1}{2}(\beta_1 + \beta_2) \quad (1-6)$$

(7) 按照式 (1-4) 计算晶向偏离角。

## 五、注意事项

1. 激光管的正、负极不能接反，激光管电流应在规定的电流下工作（一般小于 5mA），否则容易损坏激光管或缩短其使用寿命。

2. 腐蚀好的样品应具有许多光洁明亮的小坑。如果表面发暗，小坑不明显，可能被氧化了，须重新处理。

3. 实验样品轻拿轻放，严防损坏。

4. 仔细阅读仪器说明书，严格按照使用说明操作，确保人身和设备安全。

## 六、数据记录及处理

1. 采用光学反射图像定向法测定硅单晶端面的晶向偏离度，记下 (111)、(110)、(100) 三晶面特征光圈方位的相互关系，标出所有光斑对应的反射晶面的面指数。

2. 采用 X 射线衍射定向法测定硅晶片的晶向偏离度。

## 七、思考题

1. 腐蚀时间过长或腐蚀时间反射光圈会出现什么情况？
2. 解理法得到的特征光图中反射光斑对应什么晶面？(111)、(110)、(100) 晶面的三个特征光图之间的相互方位如何？

# 实验 2 半导体材料的缺陷显示及观察

## 一、实验目的

1. 掌握半导体的缺陷显示技术、金相观察技术。
2. 了解缺陷显示原理，位错的各晶面上的腐蚀图像的几何特性。
3. 了解层错和位错的测试方法。
4. 学习晶体缺陷的腐蚀图像与腐蚀条件之间的关系，根据缺陷形态判断晶体的晶面。
5. 掌握晶体各向异性的特点、晶体不同晶面的差别、不同晶面上显现缺陷的腐蚀条件。
6. 掌握位错缺陷的特点和位错缺陷密度的测量方法。

## 二、实验原理

### 1. 半导体的位错

半导体晶体在其生长过程或器件制作过程中都会产生许多晶体结构缺陷，缺陷的存在直接影响着晶体的物理性质及电学性能，晶体缺陷的研究在半导体技术上有着重要的意义。

半导体晶体的缺陷可以分为宏观缺陷和微观缺陷，微观缺陷又分点缺陷、线缺陷和面缺陷。位错是半导体中的主要缺陷，属于线缺陷；层错是面缺陷。

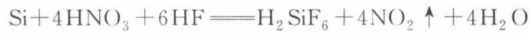
在晶体中，由于部分原子滑移的结果，造成晶格排列的“错乱”，因而产生位错。所谓“位错线”，就是晶体中的滑移区与未滑移区的交界线，但并不是几何学上定义的线，而近乎是有一定宽度的“管道”。位错线只能终止在晶体表面或晶粒间界上，不能终止在晶粒内部。位错的存在意味着晶体的晶格受到破坏，晶体中原子的排列在位错处已失去原有的周期性，其平均能量比其他区域的原子能量大，原子不再是稳定的，所以在位错线附近不仅是高应力区，同时也是杂质的富集区。因而，位错区就较晶格完整区对化学腐蚀剂的作用灵敏些，也就是说，位错区的腐蚀速率大于非位错区的腐蚀速率，这样就可通过腐蚀坑的图像来显示位错。

位错的显示一般都是利用校验过的化学显示腐蚀剂来完成。用作腐蚀显示的腐蚀剂按作用不同大体可分为两大类。一类是非择优腐蚀剂，它主要用于晶体表面的化学抛光，目的在于达到清洁处理，去除机械损伤层和获得一个光亮的表面；另一类是择优腐蚀剂，用来揭示

缺陷。一般腐蚀速率越快则择优性越差，而对择优腐蚀剂则要求缺陷坑的出现率高、特征性强、再现性好和腐蚀时间短。

通常用的非择优腐蚀剂的配方为  $\text{HF} (40\% \sim 42\%) : \text{HNO}_3 (65\%) = 1 : 2.5$ 。

它们的化学反应过程为



通常用的择优腐蚀剂主要有以下二种。

(1) 希尔腐蚀液（铬酸腐蚀液）先用  $\text{CrO}_3$  与去离子水配成标准液，标准液为  $50\text{g CrO}_3 + 100\text{g H}_2\text{O}$ ，然后配成下列几种腐蚀液：

- A. 标准液： $\text{HF} (40\% \sim 42\%) = 2 : 1$ （慢速液）；
- B. 标准液： $\text{HF} (40\% \sim 42\%) = 3 : 2$ （中速液）；
- C. 标准液： $\text{HF} (40\% \sim 42\%) = 1 : 1$ （快速液）；
- D. 标准液： $\text{HF} (40\% \sim 42\%) = 1 : 2$ （快速液）。

一般常用的为配方 C 液。它们的化学反应过程为： $\text{Si} + \text{CrO}_3 + 8\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{CrF}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 达希腐蚀液 达希 (Dash) 腐蚀液的配方为：



硅单晶中不同种类的缺陷选用上述不同配方，采用不同的腐蚀工艺。

位错腐蚀坑的形状与腐蚀表面的晶向有关，与腐蚀剂的成分、腐蚀条件有关，与样品的性质也有关，影响腐蚀的因素相当繁杂，需要实践和熟悉的过程，以硅为例，图 2-1 显示了硅中位错在各种界面上的腐蚀图像。


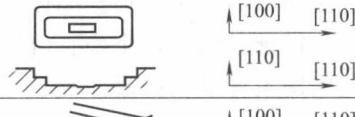


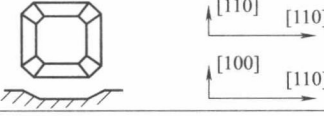
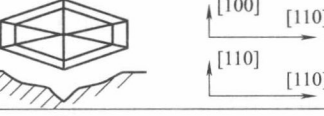
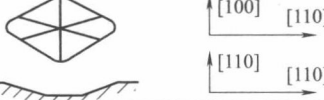


晶面	形态	腐蚀坑的形状和取向	晶面	形态	腐蚀坑的形状和取向
{100}	1		{110}	3	
	2			4	
	3			{111}	1
{110}	1				2
	2		3		
			4		

图 2-1 硅中位错在各种晶面上的腐蚀图像

当腐蚀条件为铬酸腐蚀剂时， $\{100\}$  晶面上呈正方形蚀坑， $\{110\}$  晶面上呈菱形或矩形蚀坑， $\{111\}$  晶面上呈正三角形蚀坑（见图 2-2）。

为获得较完整晶体和满足半导体器件的某些要求，通常硅单晶都选择  $(111)$  方向为生

长方向, 硅的四个  $\{111\}$  晶面围成一正四面体, 当在金相显微镜下观察  $\{111\}$  晶面的位错蚀坑形态时, 皆呈黑褐色有立体感且规则的形态。图 2-2 (a) 是在朝籽晶方向的  $\{111\}$  晶面上获得的刃形位错蚀坑形状, 呈金字塔顶式, 即正四面体的顶视图形态。

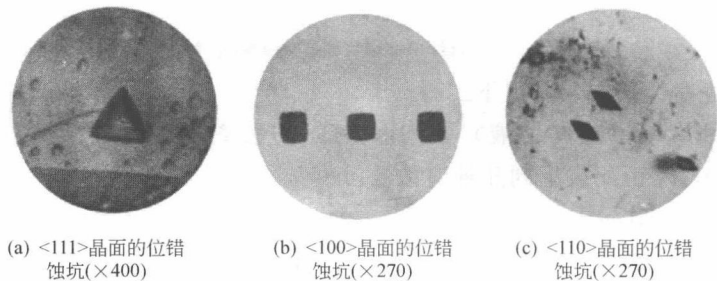


图 2-2 硅中位错蚀坑的形状

位错的面密度——穿过单位截面积的位错线数, 用  $\rho_s$  表示

$$\rho_s = \frac{N}{S} \quad (2-1)$$

式中,  $S$  为单晶截面积;  $N$  为穿过截面积  $S$  的位错线数。

位错的面密度在金相显微镜下测定, 金相显微镜是专门用来研究金属组织结构的光学显微镜。金相技术在半导体材料和器件的生产工艺中有着极其广泛的应用; 它直观、简单, 是进行其他研究的基础, 也是研究晶体缺陷的有力工具。

用金相显微镜来测定位错的面密度, 显微镜视场面积应计算得准确, 否则将引起不允许的误差。实验中金相显微镜配以测微目镜, 用刻度精确的石英测微尺来定标, 测量视场面积。

视场面积的大小需根据晶体中位错密度的大小来决定, 一般位错密度大时, 放大倍数也应大些, 即视场面积选小些、位错密度小时, 放大倍数则应小些。

我国国家标准《硅晶体完整性化学择优腐蚀检测方法》(GB/T 1554—2009) 中规定: 位错密度在  $10$  个/ $\text{cm}^2$  以下者, 采用  $1\text{mm}^2$  视场面积, 位错密度  $10^4$  个/ $\text{cm}^2$  以上者采用  $2\text{mm}^2$  视场面积, 并规定取距边缘  $2\text{mm}^2$  的区域以内的最大密度作为出厂依据, 为了粗略反映位错的分布情况还应加测中心点。

## 2. 半导体的层错

在晶体密堆积结构中正常层序发生破坏的区域被称为堆积层错或堆垛层错, 简称层错, 层错属于面缺陷。

图 2-3 画出了面心立方结构中原子分布的不同类型, AA 方向就是  $(111)$  晶向, 外延层通常是沿此方向生长的。

从  $(111)$  方向看去, 原子都分布在一系列相互平行的  $\{111\}$  面上。把这些不同层的原子, 分别标成 A、B、C。在晶体的其他部分的原子, 都是按照 ABCABC……这样的层序重复排列的, 直到晶体表面。

如果把这些原子画成立体排列的形式 [取  $(111)$  晶面向上], 则每个原子都和它上面一层最近邻的三个原子组成一正四面体。完整的晶体可认为是这些正四面体在空间有规则重复地排列所构成的, 如图 2-4 所示。在实际的外延生长过程中, 发现硅原子并不完全按照 ABCABC……这样的层序排列, 而可能出现缺陷, 层错就是最常见的一种。所谓层错, 就是在晶体的生长过程中, 某些地方的硅原子, 按层排列的次序发生了混乱。例如, 相对于正常排列



的层序 ABCABC……少了一层，成为 ABCACABC……或者多出一层，成为 ABCACBC……在晶体中某处发生错乱的排列后，随外延生长，逐渐传播开来，直到晶体的表面，成为区域性的缺陷。

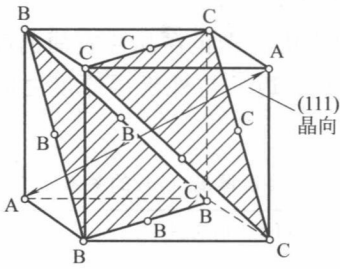


图 2-3 面心立方结构中原子分布的不同类型

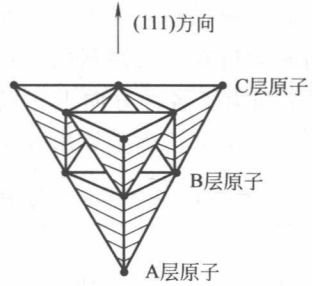


图 2-4 面心立方结构中原子排列的层序和四面体结构

在外延生长过程中，层错的形成和传播如图 2-5 所示。假定衬底表面层的原子是按 A 型排列的，即按正常生长层序，外延生长的第一层应为 B 型排列。但由于某种原因，使得表面的某一区域出现反常情况而成 C 型排列，即按 ABCACABC……（抽出 B 层）排列。它向上发展，并逐层扩大，最终沿三个 {111} 面发育成为一倒立的四面体（见图 2-6）。

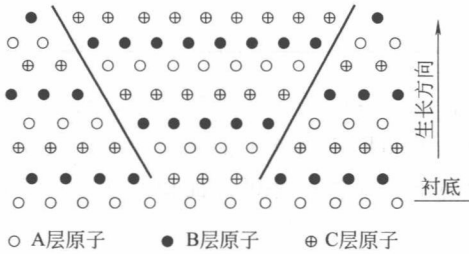


图 2-5 层错的形成和传播示意图

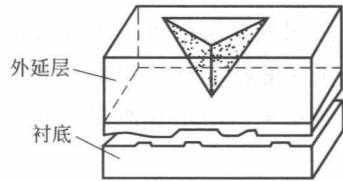


图 2-6 层错示意图

这个四面体相当于前述的许多小正四面体堆积起来的。由于此四面体是由错配的晶核发育而成的，因此，在它与正常生长的晶体的界面两侧，原子是失配的。也就是说，晶格的完整性在这些界面附近受到破坏，但在层错的内部，晶格仍是完整的。

由错配的晶核为起源的层错，并不一定都能沿三个 {111} 面发展到表面，即在表面并不都呈三角形。在外延生长过程中，形成层错的机理较复杂。在某些情况下，层错周围的正常生长可能很快，抢先占据了上面的自由空间，因而使得层错不能充分发育。这表现在层错的腐蚀图形不是完整的三角形，而可能是一条直线，或者为一角，如图 2-7 所示。

以上讨论的是沿 (111) 晶向生长的情况，发育完全的层错在 {111} 面上的边界是正三角形。当沿其他晶向生长时，层错的边界线便是生长面与层错四面体的交线。在不同的生长面上，层错的边界形状也不相同。在外延生长时，引起表面某一区域排列反常的原因，主要是衬底表面的结构缺陷、衬底面上的外来杂质或生长过程中出现的晶体内部的局部应力等。因此，层错一般起始于外延层和衬底的交界面，有时也发生在外延生长过程中。

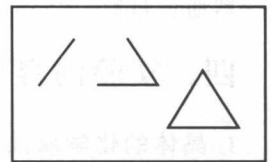


图 2-7 层错在 {111} 面上的边界的几种形状