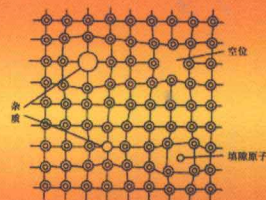
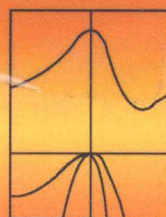
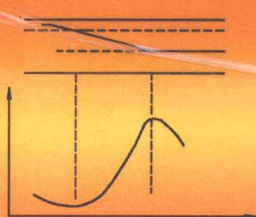
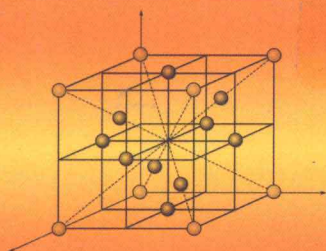
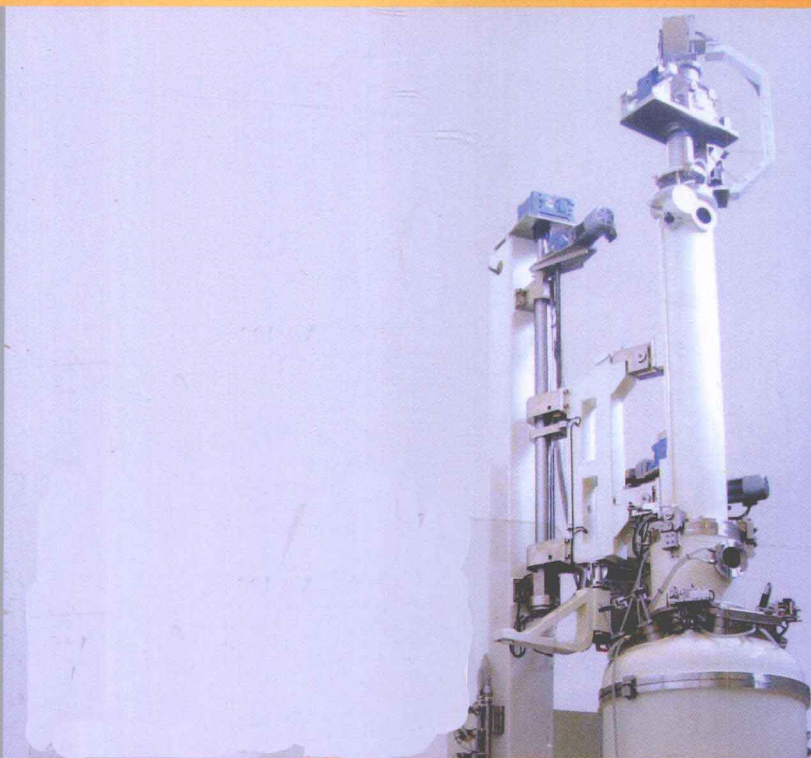


太阳能光伏产业——硅材料系列教材

半导体硅材料基础

尹建华 李志伟 主编

(第二版)



太阳能光伏产业——硅材料系列教材

半导体硅材料基础

(第二版)

尹建华 李志伟 主编
周应胜 潘家平 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分 12 章,较全面地讲述了有关硅材料的基本知识。内容包括硅材料的发展史与当前的市场状况;半导体材料的基本性质;晶体结构及其结构缺陷;能带理论的基本知识;p-n 结和金属-半导体接触的特性;硅材料的制备;化合物半导体材料的基本特性及用途;硅材料的加工。重点讲述了制备高纯多晶硅的三氯氢硅氢还原法,制备硅单晶的直拉法和浇铸多晶硅的制备方法以及杂质在硅中的特性;砷化镓材料的特性和制取方法。

本书易懂、实用,可作为本科和高职院校硅材料技术专业的教材和从事硅材料生产的技术工人的培训教材,也可供相关专业工程技术人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

半导体硅材料基础/尹建华,李志伟主编. —2 版. —北京:化学工业出版社,2011.11
太阳能光伏产业——硅材料系列教材
ISBN 978-7-122-12727-3

I. 半… II. ①尹…②李… III. 硅-半导体材料-教材
IV. TN304.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 236810 号

责任编辑:张建茹
责任校对:蒋 宇

文字编辑:孙凤英
装帧设计:韩 飞

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:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 10 1/4 字数 242 千字 2012 年 2 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 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:29.00 元

版权所有 违者必究

第一版前言

发展太阳能光伏产业，人才是实现产业可持续发展的关键。硅材料和光伏产业的快速发展与人才培养相对滞后的矛盾，造成了越来越多的硅材料及光伏生产企业人力资源的紧张；人才培养的基础是课程，而教材对支撑课程质量举足轻重。作为新开设的专业，没有现成的配套教材可资借鉴和参考，编委会根据硅技术专业岗位群的需要，依托多家硅材料企业，聘请企业的工程技术专家开发和编写出了硅材料和光伏行业的系列教材。

本系列教材在编写中,理论知识方面以够用实用为原则,浅显易懂,侧重实践技能的操作。

本书注重理论与实践的紧密结合,以职业岗位能力为主线贯穿全书,面向工作过程设计教学内容,突出应用性和实践性。

本书由尹建华、李志伟主编；参加编写的人员还有王丽、邓丰、乐栋贤、王晓忠；本书由周应胜、潘家平主审。参加审稿的老师提出了许多宝贵意见和建议，在此表示衷心的感谢。

教材编审编委会

2009 年 3 月

第二版前言

最主要的半导体材料硅，半个世纪以来，得到了非常广泛的应用，它是电子工业、新能源产业及现代科学技术和先进产业的主要基础材料。目前，电子工业的发达程度已是一个国家先进和强盛的标志之一。所以，硅材料的研究一直受到各国特别是发达国家的关注。近几年来，由于太阳能产业的迅猛发展，硅材料更加广泛地受到了人们的关注。

为适应教学和自学的需要，特组织编写了本书，书中较全面和系统地讲述了硅材料的基础知识。

本书突出基础性和实用性，深入浅出地讲述了有关硅材料的特性、制取和加工等各方面的基础知识，也介绍了一些化合物半导体材料的知识，全面易懂，可作为高等院校和自学者的参考教材。本书第一版自2009年7月首次发行以来，深得读者好评，同时也得到了有关学者和专家的指正，在此深表感谢！

本书再版，对原书中的错误文字、图表和符号进行了相应的更正。

在有关章节中增补了一些必要的基础知识。如对倒格子概念进行了补充，增加了自间隙原子和空位浓度的知识，增加了杂质在硅晶体中轴向分布的理论，增加了有关 B-O 复合体的知识，增加了中子活化分析的原理等。这些知识，对于从事硅材料生产人员和太阳能电池产业人员来说，都是必要的，也有利于读者深入学习半导体物理的有关知识。

本书再版后，其内容将更加丰富，更具实用性。尽管如此，再版后可能仍有不妥之处，敬请读者和专家指正。

本书的再版，得到了有关人士的帮助和支持，在此一并致谢。

编者

2011 年 10 月

录

第 1 章 概论	1
1.1 硅材料工业的发展	1
1.2 半导体市场及发展	2
1.3 中国新建、扩建多晶硅厂应注意的问题	3
本章小结	5
习题	6
第 2 章 半导体材料的基本性质	7
2.1 半导体材料的分类及性质	7
2.2 硅的物理化学性质	9
2.3 硅材料的纯度及多晶硅标准	11
本章小结	12
习题	13
第 3 章 晶体几何学基础	14
3.1 晶体结构	14
3.2 晶向指数	16
3.3 晶面指数	17
3.4 立方晶体	17
3.5 金刚石和硅晶体结构	19
3.6 倒格子	22
本章小结	23
习题	24
第 4 章 晶体缺陷	25
4.1 点缺陷	25
4.2 线缺陷	28
4.3 面缺陷	32
4.4 体缺陷	33
本章小结	34
习题	34
第 5 章 能带理论基础	35
5.1 能带理论的引入	35
5.2 半导体中的载流子	37
5.3 杂质能级	38
5.4 缺陷能级	40
5.5 直接能隙与间接能隙	40
5.6 热平衡下的载流子	41
本章小结	47
习题	47

第 6 章 p-n 结	49
6.1 p-n 结的形成	49
6.2 p-n 结的制备	50
6.3 p-n 结的能带结构	51
6.4 p-n 结的特性	52
本章小结	53
习题	53
第 7 章 金属-半导体接触和 MIS 结构	54
7.1 金属-半导体接触	54
7.2 欧姆接触	58
7.3 金属-绝缘层-半导体结构 (MIS)	59
本章小结	61
习题	62
第 8 章 多晶硅材料的制取	63
8.1 冶金级硅材料的制取	63
8.2 高纯多晶硅的制取	64
8.3 太阳能级多晶硅的制取	66
本章小结	67
习题	67
第 9 章 单晶硅的制备	68
9.1 结晶学基础	68
9.2 晶核的形成	70
9.3 区熔法	73
9.4 直拉法	77
9.5 杂质分凝和氧污染	85
9.6 直拉硅中的碳	90
9.7 直拉硅中的金属杂质	92
9.8 磁拉法	95
9.9 CCz 法	99
本章小结	103
习题	103
第 10 章 其他形态的硅材料	104
10.1 铸造多晶硅	104
10.2 带状硅材料	116
10.3 非晶硅薄膜	118
10.4 多晶硅薄膜	121
本章小结	124
习题	124
第 11 章 化合物半导体材料	125
11.1 化合物半导体材料特性	125
11.2 砷化镓 (GaAs)	126
本章小结	136

习题	136
第 12 章 硅材料的加工	137
12.1 切去头尾	137
12.2 外径滚磨	139
12.3 磨定位面（槽）	140
12.4 切片	141
12.5 倒角（或称圆边）	144
12.6 研磨	145
12.7 腐蚀	147
12.8 抛光	148
12.9 清洗	152
本章小结	154
习题	155
附录	156
附录 A 常用物理量	156
附录 B 一些杂质元素在硅中的平衡分凝系数、溶解度	156
附录 C 真空中清洁表面的金属功函数与原子序数的关系	157
附录 D 主要半导体材料的二元相图	157

..... 第1章 概 论

学习 目标

- ① 了解硅材料工业的发展。
- ② 了解现今半导体硅材料的市场及发展。
- ③ 掌握新建多晶硅厂应注意的问题。

1.1 硅材料工业的发展

硅在自然界中通常以化合物形态存在，直到 20 世纪，人们才发现硅具有半导体性质。

1917 年切克劳斯基 (Czochraski) 发明了拉晶方法，于 1950 年被蒂尔 (Teal) 和里特尔 (Little) 两人应用于拉制锗单晶及硅单晶，这就是目前应用广泛的直拉法即 Cz 法。1952 年普凡 (Pfann) 发明了区熔法 (Float-Zone Technique) 即 Fz 法。

1947 年 12 月巴第恩 (Bardeen) 等人发明了晶体管 (Transistor)，正式拉开了半导体时代的序幕。1954 年，蒂尔成功地研制出了世界上第一支硅单晶晶体管，1958 年，基尔比 (Killby) 发明了集成电路 (IC)，揭开了半导体时代新的一页，奠定了信息时代的基础。此后，半导体工业得到了迅速发展，电路的集成度越来越高，集成电路从小规模发展到中规模、大规模、进而到超大规模。目前，已能在一个芯片上集成 $10^8 \sim 10^9$ 个晶体管，其特征工艺线宽已达到几十纳米级。

硅材料是信息产业的重要基础材料，全世界半导体器件中有 95% 是用硅材料制成的，其中 85% 的集成电路是由硅材料制成的。随着集成电路的迅速发展，硅材料的研制也得到了迅速发展，其纯度越来越高，对金属杂质而言，已达到 10~11 个“9”；结构越来越完美，从有位错单晶发展到无位错单晶，进而对减少晶体中的微缺陷也进行了广泛而深入的研究，并成功地得到了控制。硅单晶的直径也越来越大，目前，直径为 300mm 的用于制作集成电路的硅单晶也已商品化，直径为 450mm 的硅单晶正处于研制阶段。硅片加工技术也得到了相应的发展，加工精度也越来越高。

在国内，1957 年北京××研究总院开始从事半导体硅材料的研究工作。1958 年 10 月在北京××研究总院成立了中国第一个硅材料研究室，系统地开展了对多晶硅、单晶硅的研制及硅材料性能的研究工作，并研制出了中国第一支直拉硅单晶。

1959 年，中国对多晶硅的研制工作取得了可喜成绩，利用 SiCl_4 氢还原法获得了直径为 30mm 的多晶硅棒。

1960 年，中国科学院在北京建立了半导体材料研究所。

1961年,北京××研究总院研制出了中国第一支区熔硅单晶。

1962年,在天津成功地研制出了化合物半导体材料砷化镓(GaAs)单晶。

1964年,利用中国自己的技术成果,由北京××研究总院硅材料研究室整体内迁,在四川峨眉,建立了中国第一个从事硅材料、化合物半导体材料及高纯金属研究和生产的厂、所结合的半导体基地。设计规模为多晶硅800kg/年,单晶硅200kg/年。这就是现在的峨嵋半导体材料厂和峨嵋半导体材料研究所。

同年又从日本引进并建成第二个硅材料厂,即洛阳单晶硅厂。在这一年,中国也开始了小规模集成电路的生产。

1972年,四川××所采用峨嵋半导体材料厂(所)的单晶硅研制出了中国第一块PMOS型大规模集成电路。“六五”、“七五”和“八五”期间,在国务院的领导下,进行了多项攻关工程,在1999年2月,其IC特征尺寸线宽为 $0.35\mu\text{m}$ 的主导产品64MB同步动态存储器(S-DRAM)正式投产,标志着中国已拥有了深亚微米超大规模集成电路的芯片生产线。

1992年,北京××研究总院研制出了中国第一根直径为150mm的硅单晶。1995年建成了中国第一条150mm的抛光线,能满足 $1.2\sim 0.8\mu\text{m}$ 线宽IC工艺的需求。同年,直径为200mm硅单晶研制成功。1997年,直径为300mm的硅单晶研制成功。2001年2月第一条直径为200mm的硅片抛光线正式运行,同年10月研制出了第一批直径为300mm的抛光片。2003年开展了满足线宽 $0.13\sim 0.10\mu\text{m}$ 的直径为300mm的硅单晶、抛光片及外延片的研制。目前直径为300mm的硅单晶、抛光片已能批量生产。

目前直径小于100mm的硅单晶抛光片主要用于特征尺寸线宽 $5.0\sim 3.0\mu\text{m}$ 的电路芯片工艺;直径为125mm的硅单晶抛光片主要用于线宽 $3.0\sim 1.2\mu\text{m}$ 的芯片工艺;直径为150mm的硅单晶抛光片主要用于线宽 $1.2\sim 0.5\mu\text{m}$ 的芯片工艺;直径为200mm的硅单晶抛光片主要用于线宽 $0.25\sim 0.13\mu\text{m}$ 的芯片工艺,此工艺为深亚微米技术;直径为300mm的硅单晶抛光片,将用于线宽为 $0.13\sim 0.1\mu\text{m}$ 或线宽更小的纳米电子技术中。

目前中国的电子产业已有了一定的规模,已成为中国国民经济和社会发展的支柱产业之一。中国拥有30多条IC芯片线,其中直径200mm的硅片线12条,直径300mm的硅片线2条。

目前中国电子产业虽然有了很大发展,且具有一定的规模,但规模尚小。2006年,中国硅单晶抛光片仅占世界产量的4.1%,硅外延片产量仅占世界产量的3.3%。这表明与世界先进国家相比,差距还较大。

1.2 半导体市场及发展

全球进入信息时代以来,IC工业得到了迅速发展,至2005年底,全球已有直径为300mm的硅片线46条,其中中国台湾省11条,美国13条,日本6条,韩国4条。2008年增至90条,目前已成为主打工艺。

(1) 消费类产品将成为市场的主流

在2007~2010年的半导体终端产品市场中,PC年增长率约为10%,手机年增长率约为13%,数码相机年增长率约为9%,数字电视年增长率约为25%,MP3年增长率约

为52%。从2006年起,全球半导体市场已发生了很大变化,消费类产品正逐步成为市场的主流,成为驱动市场发展的最大推动力。

(2) 集成电路和半导体产业正在向发展中国家转移

为适应经济全球化的大趋势,世界范围的产业结构也正在一轮新的调整,集成电路和半导体产业正在向亚洲和发展中国家转移。中国政府也出台了一系列发展半导体产业的优惠政策,并加大了投资力度。集成电路和半导体产业的发展,使硅材料的需求量迅速增长。

(3) 光伏产业迅速兴起

由于石油、煤等能源储量越来越少,它们总有一天会被耗尽,加之这些能源又会对环境造成污染,人类不得不寻求新的能源。太阳能是人类最理想的能源,它蕴藏量巨大,又无污染。太阳是距离地球最近的恒星,为人类和人类生存的空间提供光和热,它主要由氢(约占80%)和氦(约占19%)组成,是一个炽热(中心温度 10^7K ,表面温度 8500K)的、巨大(直径约 $1.39\times 10^9\text{m}$,为地球直径的109倍)的热核反应堆,其巨大的核能向宇宙辐射,约有22亿分之一的能量辐射到地球,经过大气的反射、散射和吸收,约损失掉30%,余下的70%的能量辐射到地面。在太阳光垂直入射的情况下,入射到地面的功率约为 $925\text{W}/\text{m}^2$,按太阳目前损耗的速率来看,其热核反应可进行600亿年。这对人类来说,可以认为是一种取之不尽、用之不竭的清洁能源。

人类对太阳能的利用可以分为间接利用和直接利用。光合作用、风能、水能等为间接利用,太阳能发电则为直接利用,而将太阳能(光能)转换为电能的核心器件就是太阳能电池。目前制作太阳能电池的主要材料就是硅。2005年以来,光伏产业的兴起,对硅材料的需求急剧增加。中国2006年需用单晶硅3739t,其中光伏产业用硅达3188t,其余的用于电子产品。而中国2006年多晶硅生产只有300t左右,缺口很大,大量依靠进口,2007年此种局面也未得到改善。据《2007年中国太阳能硅产业研究报告》的数据,2006年中国生产太阳能电池硅片399.4MW,比2005年的143.9MW增长了177.6%,2007年产出为927.6MW,比2006年增长了132.2%。人们预测,在今后半个世纪内,太阳能电池产业的发展将持续以30%以上的速率增长,将对硅材料的需求与发展形成持久的巨大的拉动力。

中国现已成为世界第二大石油进口国,能源压力大,大力发展太阳能电池产业已成为当务之急。

依据目前的制作工艺,制作1MW太阳能电池需用硅材料约7t。对太阳能电池片的需求的急剧增长,也是对硅材料的需求的急剧增长。2005~2009年间,多晶硅严重缺货,价格飞涨,利润丰厚,中国出现了“千军万马上多晶硅”的局面。除已建成的新光硅业科技有限公司、洛阳中硅高科技公司及峨眉半导体材料厂均在扩产外,四川眉山等许多省(市)也都在新建或筹建多晶硅生产基地。目前,有些项目已陆续投产,硅材料的供需矛盾已稍有缓解,价格也日趋合理,但其利润还是可观的。

1.3 中国新建、扩建多晶硅厂应注意的问题

目前多晶硅严重短缺,扩建或新建一些多晶硅生产基地是必要的,在建设多晶硅生产

基地中，以下几个方面是应当注意的。

(1) 必须重视产品质量

产品质量是一个企业存活的基础。目前，中国新建、扩建的多晶硅项目，其技术基本上属于改良西门子法，大部分项目都将质量目标瞄准太阳能级硅材料。原因是太阳能电池对硅的质量要求不是很高，投资见效快，必须指出，就太阳能电池而言，对硅材料的质量也是有要求的，如对氧、碳和金属杂质含量的要求，特别是金属杂质对太阳能电池的转换效率影响很大。目前，在中国一般认为金属杂质含量应小于 1ppma^①，实际上这个指标是偏低的。有专家解析过×国的电池片，其硅材料的纯度为 8 个“9”。他们提出，制作一般民用太阳能电池，应使用 7 个“9”的硅材料，而制作航天用的太阳能电池应使用 8 个“9”的硅材料，才能制作出转换效率高、性能稳定的太阳能电池，这一认识可从图 1-1 中得到证实。

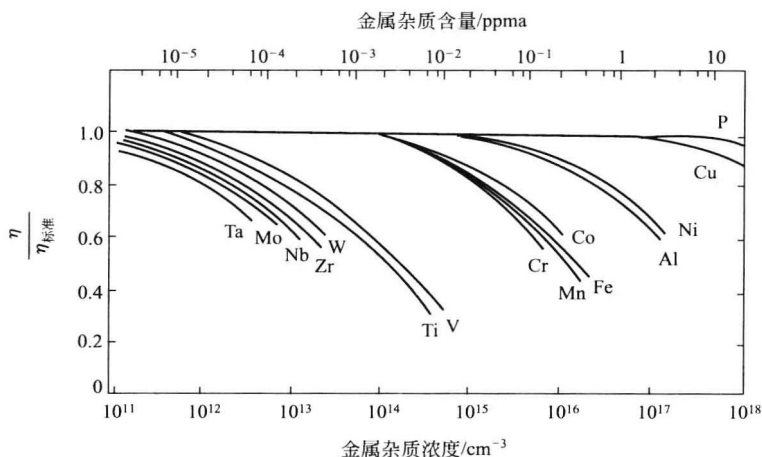


图 1-1 硅中金属杂质浓度对太阳能电池效率的影响

为了满足光伏产业市场需要，生产一定量的太阳能级硅是必要的，但不能忽略电子产品的需求。必须指出，人们正在寻求比目前改良西门子法更简易的制作太阳能电池的多晶硅的方法，以便降低成本，相信不久将会取得成功。所以新建的多晶硅生产基地，其产品质量不仅要满足太阳能电池的需要，还应能生产部分高质量硅材料以满足电子工业的需要，中国 IC 产业过分依赖进口材料的局面必须尽快得到改变。随着电子技术的发展，电子级硅材料的需求量将会越来越大，有资料报道，2008 年，电子工业用硅就达到了 2500t。而电子级硅材料的质量要求是很高的，其中重金属杂质含量不得大于 0.5ppbw^②。现将电子级多晶硅纯度列于表 1-1 中。

(2) 注意控制成本

目前，降低生产成本最主要的两个方面：一是充分利用原料；二是降低电耗。在原料的充分利用方面，技术先进完备的生产企业均有完善的还原尾气回收处理系统和综合利用技术。利用三氯氢硅 ($SiHCl_3$) 闭环生产多晶硅时，一次转化率仅为 8%~12%，还原尾

① 按原子密度计算的含量，即每百万个硅原子有几个杂质原子。下同。

② 按质量计算的含量，十亿分之一。下同。

表 1-1 电子级多晶硅杂质浓度

项 目		免 洗 料	酸 洗 料
纯 度	施主(P,As,Sb)	≤150ppta	≤150ppta
	受主(B,Al)	≤50ppta	≤50ppta
	碳	≤100ppba	≤100ppba
	重金属总量 (Fe,Cu,Ni,Cr,Zn)	≤500pptw	≤500pptw
表 面 金 属	Fe	≤5000pptw	≤500pptw/250ppta
	Cu	≤1000pptw	≤50pptw/25ppta
	Ni	≤1000pptw	≤100pptw/50ppta
	Cr	≤1000pptw	≤100pptw/55ppta
	Zn	≤1000pptw	≤100pptw/130ppta
	Na	≤5000pptw	≤800pptw/980ppta

注：1ppb=1×10⁻⁹；1ppt=1×10⁻¹²。下同。

气中会有大量的三氯氢硅（SiHCl₃）存在，并且还有大量的三氯氢硅（SiHCl₃）热分解物四氯化硅（SiCl₄）存在，如何回收利用尾气中的三氯氢硅（SiHCl₃）和四氯化硅（SiCl₄）是降低生产成本的重要途径。所以，如何回收和利用还原尾气，便成为了重要技术课题，也是目前多晶硅生产的技术诀窍。干法回收还原尾气和使四氯化硅（SiCl₄）转化为三氯氢硅（SiHCl₃）的氢化技术，已成为科研技术人员攻关的重要技术课题。在这方面，目前中国新建和扩建的多晶硅生产企业，也各具特色，技术被国外垄断的时日不会太长了。在综合利用方面，如将 SiCl₄ 提纯用于光纤的生产，或开发相关的有机硅生产链等。在多晶硅生产中，每生产 1kg 硅，要产生 12kg 以上的 SiCl₄。大量的 SiCl₄ 如不能及时得到处理，多晶硅产业将很难得到持续发展。

在节能方面，一般采用多对棒的大还原炉，现代大还原炉可安装 50 对长 2.5m 的硅芯，一台炉子的平均沉积速率可达 37kg/h，6 台炉子就达到年产 1000t 以上。

中国目前的生产工艺与国际上先进的生产企业相比较，还较为落后，其产品不但质量较低，而且生产单耗也高，因而成本也较高，一般为国外先进生产企业的 3~4 倍。因此，中国多晶硅生产技术亟待提高，在低技术水平上重复建设是不可取的。

为了提高产品质量和降低生产成本，今后除继续在 SiHCl₃ 提纯效率上进行研究外，还应着重对还原工艺技术和尾气回收工艺技术进行研究，这才是改良西门子法的技术关键所在。

本章小结

① 硅材料是电子工业和太阳能光伏产业最重要的基础材料。半个世纪以来，硅材料得到了突飞猛进的发展，电子工业也以奇迹般的速度发展。现在它已成为一个国家国力的标志之一。世界各国都在发展包括太阳能在内的新能源，掌握能源方面的主动权，以便使经济得到持续发展。

② 目前半导体市场有以下几个特点。

- 产品向消费市场转化。MP3、数字电视、手机、数码相机及个人电脑等将成为主流市场。

- 产业正向亚洲发展中国家转移。

- 光伏产业的兴起，给硅材料产业提供了很好的发展机遇。卖方市场不会太久，经营将回到正常轨道上来。

③ 发展硅材料产业，必须重视质量，重视降耗，重视综合利用。

习 题

1-1 简述硅材料的发展。

1-2 简述硅材料的最新市场状况。

1-3 新建、扩建多晶硅企业应注意些什么？

..... 第2章 半导体材料的基本性质

学习 目标

- ① 掌握半导体材料的分类及性质。
- ② 理解硅的物理化学性质。
- ③ 掌握硅材料纯度的表示方法。
- ④ 了解多晶硅的标准。

2.1 半导体材料的分类及性质

(1) 半导体材料的分类

物质的分类有各种方法，若按结构来分，可分为晶体和非晶体；若按其导电性能来分，可分为良导体、绝缘体和半导体。若定性来讲，良导体导电性能好，绝缘体几乎不导电，半导体的导电性能介于良导体和绝缘体之间。若定量地科学地讲：良导体的电阻率小于或等于 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ （即 $\rho \leq 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ），绝缘体的电阻率大于或等于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ （即 $\rho \geq 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ），而半导体的电阻率则介于良导体和绝缘体之间（即 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} < \rho < 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ）。

半导体材料也可作多种形式的分类。按结构来分，可分为晶体半导体和非晶体半导体等。按照成分从大的方面来分，可分为有机半导体和无机半导体。有机半导体又分为有机化合物（如酞菁、聚乙炔等）和分子络合物（如四甲基对苯二胺等），其中聚丙烯腈等有机高分子半导体又称塑料半导体。而无机半导体又分为单质半导体（如硅、锗、硒等）和化合物半导体（如砷化镓、磷化铟、锑化铟等）。

单质半导体材料有 12 种，包括硅、锗、硼、碳、灰锡、磷、灰砷、灰锑、硫、硒、碲和碘。其中锡、锑和砷只有在特定的固相时，才显半导体性质。除硅、锗、硒外，一般要制取高纯度的单质半导体材料都比较困难，所以，硅、锗、硒是应用得最多的单质半导体材料，而又以硅为最多。硅与其他单质半导体材料相比，极易提纯，纯度可达到很高，而且在地壳中含量又最丰，其丰度高达 27% 左右。它有三种稳定的同位素，其中 ^{28}Si 占 92.23%， ^{29}Si 占 4.67%， ^{30}Si 占 3.1%。

化合物半导体材料种类十分繁多，大体可分为 III A-V A 族化合物、II A-VI A 族化合物、IV A-IV A 族化合物、三种或三种以上元素化合物、氧化物、硫化物、稀土化合物半导体材料等。

硅的本征载流子浓度在常温下为 1.5×10^{10} 个/ cm^3 ，相应的电阻率为 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

cm。通常为了制作电子元件的需要,在高纯度的硅中,按需要掺入一定量的某种特定的杂质元素,制成具有一定电学性能的硅单晶。如掺入ⅤA族元素(磷、砷、锑等),可制成n型硅单晶,掺入ⅢA族元素(硼、铝、镓等),可制成p型硅单晶。

(2) 半导体材料的性质

半导体材料虽然种类很多,然而它们都具有一些相同的性质,即共同性。

① 对热很敏感 如高纯度的本征硅在室温下载流子浓度为 10^{10} 个/ cm^3 ,相应的电阻率达 $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。而在 500°C 时,其载流子浓度可达 10^{17} 个/ cm^3 ,相应的电阻率只有 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。温度变化 20 倍左右,而电阻率变化却达百万倍以上。图 2-1 示出 GaAs、Si、Ge 能隙和载流子浓度随温度的变化情况。

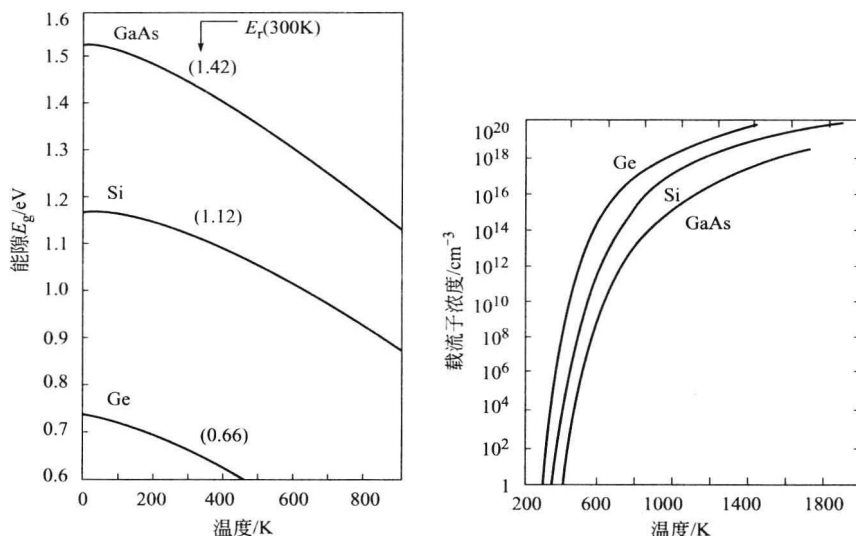


图 2-1 GaAs、Si、Ge 能隙和载流子浓度随温度的变化

② 电阻率随温度变化与金属材料相反 半导体的电阻率随温度的升高而迅速下降,这和金属材料的性质正好相反,金属材料的电阻率随温度的升高而增大。

③ 具有光电效应 光电效应,即在光的照射下,电路中产生电流或电流变化。半导体材料光电效应可分为两类:一是在光照下能使物体的电阻值改变,称为“内光电效应”或“光导效应”;二是在光照下能够产生一定方向的电动势,称为“阻挡层光电效应”或“光伏效应”。

④ 具有压电性 对半导体施加应力时,它的能带结构会发生相应的变化,因而,半导体的电阻率(或电导率)就要发生改变,这种由于应力的作用使电阻率(或电导率)发生改变的现象,称为压阻效应。可用于制作半导体应变计、压敏二极管、压敏晶体管等。

⑤ 对磁敏感 半导体在磁场中会发生霍尔效应、磁阻效应等,可用于制作磁敏元件。

⑥ 具有热电效应 所谓热电效应是把热能转换成电能的过程,其中最重要的是温差电现象。半导体的温差电动势比金属的大得多,且热能与电能转换效率也较高,因此在温差发电机(塞贝克效应)、半导体致冷器(珀尔帖效应)等方面得到应用。

⑦ 导电特性 半导体的导电,同时具有两种载流子,即电子和空穴,电子为负电荷

载流子，空穴为正电荷载流子。两者对导电同时都有贡献，而金属就只有电子导电。图 2-2 示出了载流子浓度与电阻率的关系。

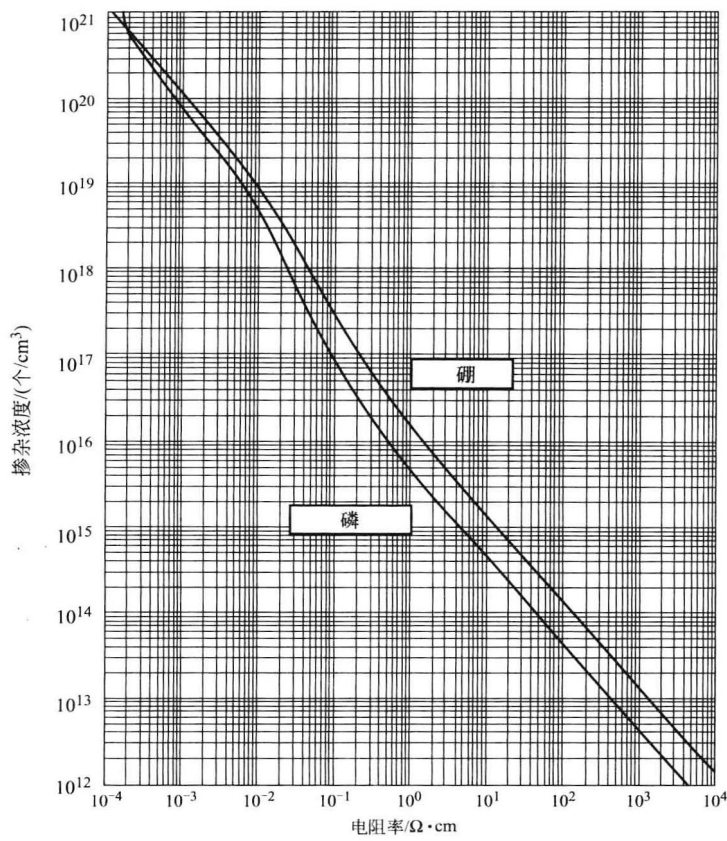


图 2-2 载流子浓度与电阻率的关系

2.2 硅的物理化学性质

2.2.1 硅的物理性质

硅在元素周期表中处于第三周期ⅣA族，是第14号元素。硅原子的最外电子层按 $3s^2 3p^2$ 排列，因此与其他元素化合时特征价态为4价。在常温下，固态硅以无定形和结晶形两种形态存在，无定形硅的原子无序不规则排列，晶体硅显银灰色，有金属光泽，硬而脆，具有金刚石晶体结构，固体的体积比液体高出9%左右。表2-1列出了晶体硅的部分物理性质。

(1) 硅的光学性质

硅在常温下的禁带宽度为1.12eV，对光的吸收处于红外波段。虽然硅在可见光谱范围是不透明的，但可透过近红外光谱频率的光线。它是一种具有高折射率和高反射率的材料，因此，硅被广泛应用于制作接近红外光谱频率的光学元件、红外及 γ 射线的探测器、太阳能电池等方面。