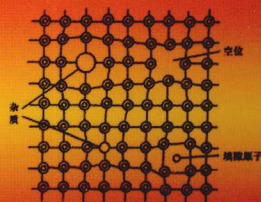
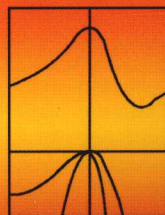
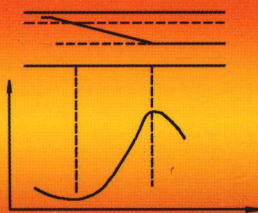
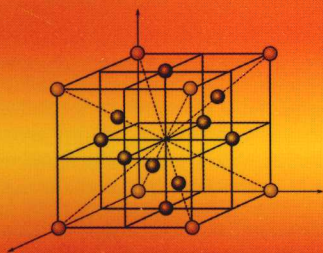


太阳能光伏产业——硅材料系列教材

半导体硅材料基础

尹建华 李志伟 主编



化学工业出版社

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
周应胜 潘家平 主审



化学工业出版社

·北京·

本书系统地介绍了半导体硅材料的基本性质、与半导体晶体材料相关的晶体几何学、能带理论、微电子学方面的基础理论知识,系统地介绍了作为光伏技术应用的硅材料的制备基础理论知识,为系统学习多晶硅生产技术和单晶硅及硅片加工技术奠定理论基础,是硅材料技术专业的核心教材。

本书可作为高职高专太阳能光伏产业硅材料技术专业的教材,同时也可作为中专、技校和从事单晶硅生产的企业员工的培训教材,还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. —北京:
化学工业出版社, 2009.7
太阳能光伏产业——硅材料系列教材
ISBN 978-7-122-05523-1

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(2009)第070620号

责任编辑: 张建茹
责任校对: 洪雅姝

文字编辑: 吴开亮
装帧设计: 郑小红

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 $\frac{1}{4}$ 字数232千字 2009年7月北京第1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

前 言

目前世界光伏产业以 31.2% 的年平均增长率高速发展，位于全球能源发电市场增长率的首位，预计到 2030 年光伏发电将占世界发电总量的 30% 以上，到 2050 年光伏发电将成为全球重要的能源支柱产业。各国根据这一趋势，纷纷出台有力政策或制订发展计划，使光伏市场呈现出蓬勃发展的格局。目前，中国已经有各种光伏企业超过 1000 家，中国已成为继日本、欧洲之后的太阳能电池生产大国。2008 年，可以说是中国光伏材料产业里程碑式的一年。由光伏产业热潮催生了上游原料企业的遍地开花。一批新兴光伏企业不断扩产，各地多晶硅、单晶硅项目纷纷上马，使得中国光伏产业呈现出繁华景象。

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。

本系列教材以光伏材料的主产业链为主线，涉及硅材料基础、硅材料的检测、多晶硅的生产、晶体硅的制取、硅片的加工与检测、光伏材料的生产设备、太阳能电池的生产技术、太阳能组件的生产技术等。

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。

本书主要讲述了半导体硅材料的基本性质与半导体晶体材料相关的晶体几何学、能带理论以及微电子学方面的基础理论知识，并简单介绍了硅材料的制备及其加工等内容。

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。

本书可作为高职高专太阳能光伏产业硅材料技术专业学生的教材，同时可作为企业对员工的岗位培训教材，也可作为相关专业的工程技术人员参考学习。

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。

教材的开发是一个循序渐进的过程，本系列教材只是一个起步，在编写过程中难免存在不足之处，恳请社会各界批评指正，编委会们将在今后的工作中不断修改和完善。我们相信，本系列教材的出版发行，将促进我国硅材料及光伏事业的进一步发展。

教材编审编委会

2009 年 3 月

太阳能光伏产业——硅材料系列教材 编审委员会

主任：陈元进

副主任：周应胜

委员：（按汉语拼音排序）

陈元进 邓 丰 邓永智 何 燕 黄刚娅

黄 玫 黄有志 康伟超 乐栋贤 李志伟

刘 斌 刘秀琼 潘家平 唐正林 王 丽

王晓忠 巫显会 徐筱跃 杨 岍 易正义

尹建华 张和平 张 怡 周应胜

目 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 中国扩建新建多晶硅厂应注意的问题	3
本章小结	5
习题	5
第 2 章 半导体材料基本性质	6
2.1 半导体材料的分类及性质	6
2.2 硅的物理化学性质	8
2.3 硅材料的纯度及多晶硅标准	10
本章小结	11
习题	12
第 3 章 晶体几何学基础	13
3.1 晶体结构	13
3.2 晶向指数	16
3.3 晶面指数	16
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	22
习题	23
第 4 章 晶体缺陷	24
4.1 点缺陷	24
4.2 线缺陷	26
4.3 面缺陷	30
4.4 体缺陷	31
本章小结	32
习题	32
第 5 章 能带理论基础	33
5.1 能带理论的引入	33
5.2 半导体中的载流子	35
5.3 杂质能级	36
5.4 缺陷能级	38
5.5 直接能隙与间接能隙	38
5.6 热平衡下的载流子	39
本章小结	45
习题	45

第 6 章 p-n 结	46
6.1 p-n 结的形成	46
6.2 p-n 结的制备	47
6.3 p-n 结的能带结构	48
6.4 p-n 结的特性	49
本章小结	50
习题	50
第 7 章 金属-半导体接触和 MIS 结构	51
7.1 金属-半导体接触	51
7.2 欧姆接触	55
7.3 金属-绝缘层-半导体结构 (MIS)	56
本章小结	57
习题	57
第 8 章 多晶硅材料的制取	58
8.1 冶金级硅材料的制取	58
8.2 高纯多晶硅的制取	59
8.3 太阳能级多晶硅的制取	61
本章小结	62
习题	62
第 9 章 单晶硅的制备	63
9.1 结晶学基础	63
9.2 晶核的形成	65
9.3 区熔法	69
9.4 直拉法	72
9.5 杂质分凝和氧污染	80
9.6 直拉硅中的碳	85
9.7 直拉硅中的金属杂质	86
9.8 磁拉法 (MCz)	89
9.9 CCz 法 (连续加料法)	93
本章小结	96
习题	97
第 10 章 其他形态的硅材料	98
10.1 铸造多晶硅	98
10.2 带状硅材料	110
10.3 非晶硅薄膜	112
10.4 多晶硅薄膜	116
本章小结	118
习题	119
第 11 章 化合物半导体材料	120
11.1 化合物半导体材料特性	120
11.2 砷化镓 (GaAs)	122
本章小结	131

习题	131
第 12 章 硅材料的加工	132
12.1 切去头尾	132
12.2 外径滚磨	133
12.3 磨定位面（槽）	134
12.4 切片	136
12.5 倒角（或称圆边）	139
12.6 研磨	140
12.7 腐蚀	142
12.8 抛光	144
12.9 清洗	148
本章小结	150
习题	151
附录	152
附录 1 常用物理量	152
附录 2 一些杂质元素在硅中的平衡分凝系数、溶解度	152
参考文献	153

..... 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第一只硅单晶晶体管，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，进而发展到超大规模。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。硅片加工技术也相应得到了发展，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 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。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。在这年,中国也开始了小规模集成电路的生产。

1972年,四川××所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,于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200mm硅单晶研制成功。1997年,直径300mm硅单晶研制成功。2001年2月第一条直径200mm硅片抛光线正式运行。同年10月研制出了第一批直径300mm抛光片。2003年开展了满足线宽 $0.13\sim 0.10\mu\text{m}$ 的直径300mm硅单晶、抛光片及外延片的研制。目前直径300mm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,已成为了中国国民经济和社会发展的支柱产业。中国拥有30多条IC芯片生产线,其中直径200mm硅片线12条,直径300mm硅片线2条。

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300mm硅片生产线46条,其中美国13条,日本6条,中国台湾11条,韩国4条。

(1) 消费类产品将成为市场的主流

据预测,在2007~2010年的半导体终端产品市场中,PC机年增长率约为10%,手机增长率约为13%,数码相机增长率约为9%,数字电视增长率约为25%,MP3增长率约为52%。从2006年以来,全球的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进行一轮新的调整,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（80%）和氦（19%）组成的，一个炽热（中心温度 10^7K ，表面温度 8500K ）的、巨大（直径约 $1.39 \times 10^9\text{m}$ ，为地球的 10^9 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 $925\text{W}/\text{m}^2$ ，按照目前太阳质量损耗的速率来看，其热核反应可进行 600 亿年。这对于人类来说，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两类。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则是太阳能电池。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 3739 吨，其中光伏产业用硅达 3188 吨，其余的用于电子产品。而中国 2006 年多晶硅生产只有 300 吨左右，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 177.6%，2007 年的产出为 927.6MW，比 2006 年增长 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，能源的压力很大，由此将进一步促使太阳能电池产业的加速发展。

依据目前的制作工艺，制作 1MW 太阳能电池，需用硅材料约 8~9 吨。这就使得对太阳能电池片的需求量急剧增长，由此，对硅材料的需求量也会急剧增长。近两年来，中国多晶硅材料严重缺货，价格飞涨，利润丰厚，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。

1.3 中国扩建新建多晶硅厂应注意的问题

目前，中国多晶硅严重短缺，扩建或新建一些多晶硅生产基地是必要的，那么，在建设多晶硅生产基地时，应注意考虑哪些问题呢？

(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材料的质量要求不是很高，当然并不是一点要求都没有。为了满足光伏产业市场的需

要, 生产一定量的太阳能级的硅是必要的, 但不能忽略电子产品的需求。必须指出, 制作太阳能电池的多晶硅, 人们正在寻求比改良西门子法更简易的方法, 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, 还应生产部分高质量的硅材料以满足电子工业的需要。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, 而电子级硅材料的质量要求是很高的。现将电子级多晶硅纯度列于表 1-1 中。

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)	Max 150ppta	Max 150ppta
	受主(B, Al)	Max 50ppta	Max 50ppta
	碳	Max 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} 。

(2) 注意控制成本

目前, 降低生产成本最主要的有两个方面: 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, 多晶硅的一次转化率仅为 8%~12%, 而在还原尾气中会有大量的三氯氢硅 (SiHCl_3) 存在, 并且还有大量的三氯氢硅 (SiHCl_3) 的热分解物四氯化硅 (SiCl_4) 存在, 如何回收利用尾气中的三氯氢硅 (SiHCl_3) 和四氯化硅 (SiCl_4), 是降低生产成本的重要途径。所以, 如何回收还原尾气, 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 SiCl_4 转化为 SiHCl_3 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 SiCl_4 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 SiCl_4 。大量的 SiCl_4 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/时, 6 台炉子就达到年产 1000 吨以上。

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, 在低技术水平上的重复建设是不可取的。

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,电子工业以奇迹般的速度发展。现在它已成为一个国家国力的标志。世界各国都在发展包括太阳能在内的新能源,并大力发展光伏产业。

2. 目前半导体市场有以下几个特点。

① 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。

② 产业正向亚洲发展中国家转移。

③ 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、扩建多晶硅厂应注意些什么?

••••• 第2章 半导体材料基本性质 •••••

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。若按其结构来分，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。若定性地讲良导体的导电性能好，绝缘体几乎不导电，而半导体的导电性能则介于良导体和绝缘体之间。若定量的科学地讲：良导体的电阻率应小于或等于 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ （即 $R \leq 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ），绝缘体的电阻率应大于或等于 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ （即 $R \geq 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ），而半导体的电阻率则介于良导体和绝缘体之间，（即 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm} < R < 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ）。

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，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，才显现半导体性质。在这12种单质半导体材料中，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，并且以硅材料为最多。原因是硅与其他的单质半导体材料相比，极易提纯，纯度也可达到很高，而且在地球上的含量又最丰，其丰度高达27%左右。硅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-V族化合物、II-VI族化合物、IV-IV族化合物、三种或三种以上的元素化合物、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 ，其相应的电阻率为 $2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ （即 $230000 \Omega \cdot \text{cm}$ ）。通常为了制作电子器件的需要，在其高纯度的硅中，还应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V

族元素（磷、砷、锑等），可制成 N 型硅单晶，掺入 III 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}cm^{-3} 级，相应的电阻率达 $20 \text{万} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。而在 500°C 时，其载流子浓度可达 10^{17}cm^{-3} ，相应的电阻率只有百分之几个 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。温度变化 20 倍左右，而电阻率变化却达百万倍以上。图 2-1 示出砷化镓（GaAs）、硅（Si）、锗（Ge）能隙与载流子浓度随温度的变化情况。

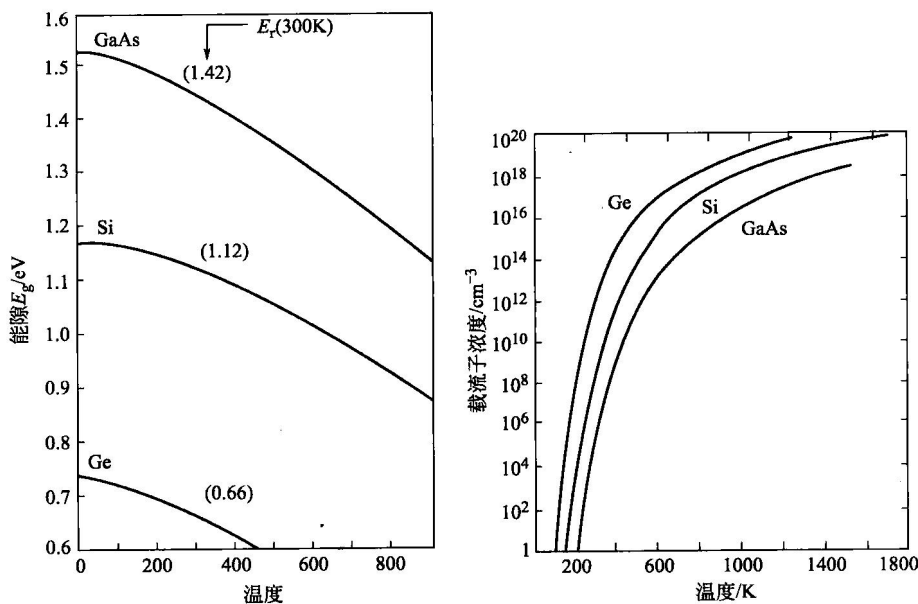


图 2-1 GaAs、Si、Ge 能隙与载流子浓度随温度的变化

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 具有压阻效应 对半导体施加应力时，除产生形变外，能带结构也要发生相应的变化，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。

⑤ 对磁敏感 半导体在磁场中会发生霍尔效应、磁阻效应等。

⑥ 具有热电效应 所谓热电效应是把热能转换为电能的过程，其中最重要的是温差电现象。半导体的温差电动势比金属大得多，且热能与电能的转换效率也较高，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。

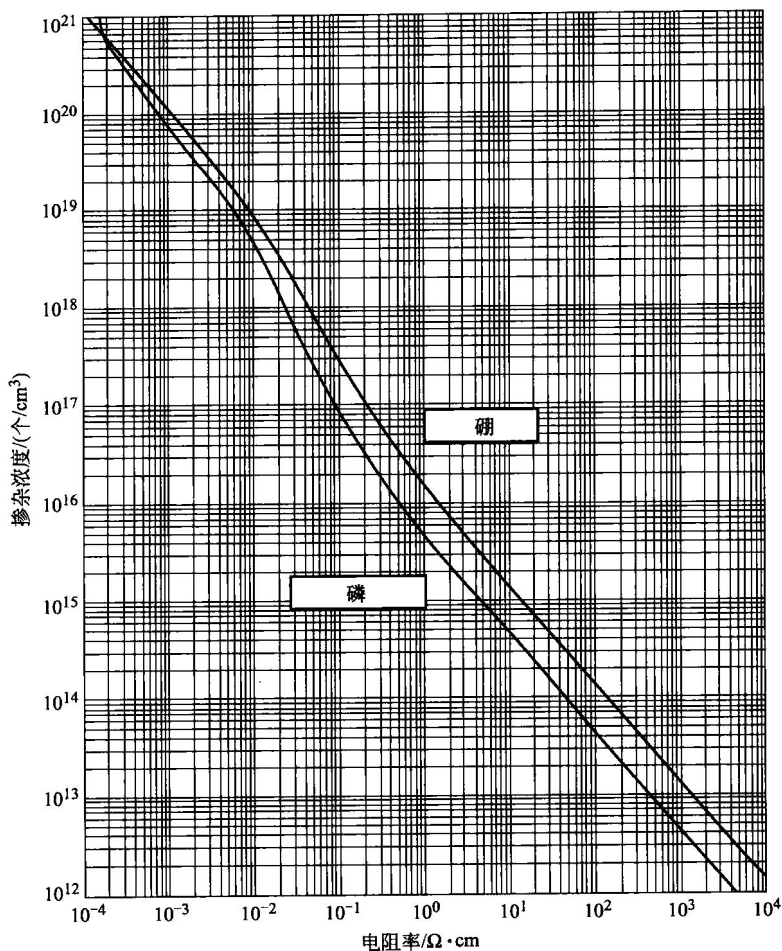


图 2-2 载流子浓度与电阻率的关系

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第四族，是第十四号元素。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，固态的硅，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

表 2-1 晶体硅的部分物理性质

原子量	28.86	晶格常数	5.42Å
原子密度	4.99×10^{22} 个/cm ³	禁带宽度(300K)	1.115±0.008eV
密度(固态)	2.33g/cm ³	电子迁移率	1350±100cm ² /V·s
本征载流子浓度	1.5×10^{10} 个/cm ³	空穴迁移率	480±15cm ² /V·s
单晶本征电阻率	230000Ω·cm	熔解热	12.1kcal/mol
介电常数	11.7±0.2	蒸发热	71kcal/mol
熔点	1416±4℃	热传导系数	0.3cal/s
沸点	3145℃	表面张力	720dyn/cm
比热容	0.219cal/g·K	硬度	7.0 莫氏硬度
线性热膨胀系数	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$ /K	折射率	3.42

注: 1cal=4.1868J; 1dyn=10⁻⁵N。

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。

(2) 硅的热学性质

硅是具有明显的热传导及热膨胀性质的材料。当硅熔化时其体积缩小, 凝固时体积膨胀。由于硅具有较大的表面张力系数(熔点时为 720dyn/cm)和较小的密度(液态时为 2.533g/cm³), 可以用悬浮区熔法生长单晶体。

(3) 硅的力学性质

在室温下硅是无延展性的, 但在温度高于 800℃时, 就有了明显的塑性。在应力的作用下会发生塑性形变。硅的抗拉力远远大于抗剪应力, 在加工过程中容易产生弯曲和翘曲。

2.2.2 硅的化学性质

硅原子的最外层电子为 4, 一般以共价键形式与其他原子结合, 呈 4 价, 其正电性较金属低。在某些化合物中硅呈阴离子状态。硅在常温下其化学性质十分稳定, 但在高温时化学性质很活泼, 在直拉硅单晶的生长中, 熔硅能与石英(SiO₂)反应生成 SiO。

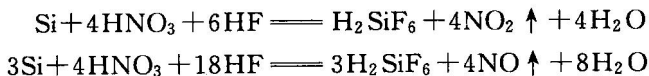
硅的许多化合物及在许多化学反应中, 其行为与磷相似。由于硅氧键很稳定, 在自然界中硅无自由态存在, 主要以 SiO₂ 及硅酸盐的形式存在。

硅与卤素化合物, 生成 SiX₄ 型的化合物, 如 $\text{Si} + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{SiCl}_4$ 。

硅在 400℃温度下与氧反应生成 SiO₂。

硅在 1000℃以上与氮反应, 生成氮化硅。

晶体硅在常温下很稳定, 不溶于所有的酸(包括 HF), 但能溶于 HNO₃ 与 HF 的混合溶液中, 其综合反应于下:



硅和烧碱反应生成偏硅酸钠和氢, 其反应式为