

半导体手册
第2編



材料



科学出版社

73 67

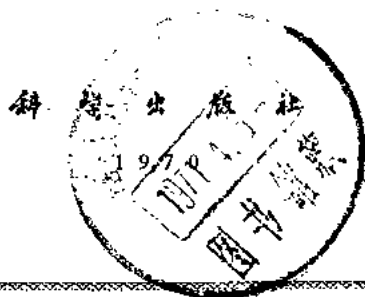
152

2

《半导体手册》第2編

材 料

《半导体手册》翻译组译



1102832

《半导体手册》第2编
材 料

《半导体手册》翻译组译

*

科学出版社出版

北京西直门外三里河路2号

北京市书刊出版业营业许可出字第061号

中国人民大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1970年12月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1970年12月第一次印刷 印张：5 3/8

字数：115,000

统一书号：15031·287

本社书号：3646·15—7

定 价：0.39 元

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

打破洋框框，走自己工业发展道路。

外国有的，我們要有，外国沒有的，我們也要有。

对于外国文化，排外主义的方針是錯誤的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借鏡；盲目搬用的方針也是錯誤的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

譯 者 的 話

本书是根据〔日〕半导体手册編委会編《半导体手册》1963年初版本译出。内容包括半导体物理学、半导体材料、晶体二极管和晶体三极管的工作原理、晶体二极管和晶体三极管、特种半导体器件、晶体二极管和晶体三极管特性、半导体电路理论、线性放大、振荡、调制与解调、脉冲电路、数字电路、电源、微波电路、参量放大器、数据等16編。

本书于1966年已全部译完，因工作量较大，未能及时出版。最近，我们征求读者意见，认为做为一般了解和查阅半导体电子技术的参考书，还应出版。我们遵照毛主席关于“洋为中用”的教导，为适应读者的要求，又继续进行审查校对，现将其单行出版。

本书主要特点是将半导体基础知识和应用技术综合汇编在一起的半导体电子技术的资料性参考书。书中在基础知识方面涉及的范围较为广泛、在应用技术方面介绍的比较全面，各編重点不一样，仅供读者参考。

原书中主要缺点表现在：有些編的内容尚有形式化的数学推导较多，物理分析较少；有些編在讲解概念和理论分析上有些模糊；有些編在文字和数字上有错误；有些編则为一些资产阶级学术权威和厂商吹嘘、捧场；有些編内容是从别的资料中传抄过来的，未经过实践验证。我们遵照伟大领袖毛主席“一切外国的东西，如同我们对于食物一样，必须经过自己的口腔咀嚼和胃肠运动，送进唾液胃液肠液，把它分解为精华和糟粕两部分，然后排泄其糟粕，吸收其精华，才能对我们的身体有益，决不能生吞活剥地毫无批判地吸收”的教导，加以删

节和校正。

本书在译校过程中，很多工厂、学校、科研单位给予了很大的支持和热情帮助，并提出不少宝贵意见，我们对这些单位表示衷心的感谢。

由于外文、专业知识的限制，在文字翻译及技术概念的表达上不免会有错误，又由于我们毛泽东思想学习的不够好，所以对原书中的其他错误观点及存在的问题，未能指出和很好的批判，恳切希望广大读者批评指正。

目 录

第一章 锗和硅的化学提纯	(1)
1.1 锗的提纯	(1)
1.1.1 概述	(1)
1.1.2 原料	(1)
1.1.3 制法	(1)
1.1.4 锗的性质	(8)
1.1.5 鉴定纯度的化学方法及其灵敏度	(9)
1.2 硅的提纯	(10)
1.2.1 概述	(10)
1.2.2 原料	(10)
1.2.3 制法	(10)
1.2.4 硅的性质	(16)
第二章 锗和硅的物理提纯	(18)
2.1 提纯原理	(18)
2.1.1 分凝系数	(18)
2.1.2 正常凝固法	(21)
2.1.3 区域熔炼法	(22)
2.2 锗	(27)
2.3 硅	(29)
第三章 单晶制备	(34)
3.1 概述	(34)
3.2 拉制法	(34)

3.2.1	设备装置	(34)
3.2.2	柑塼	(36)
3.2.3	控制速率	(36)
3.2.4	籽晶轴的旋转速率	(36)
3.2.5	保护气体	(36)
3.2.6	晶体中的应变	(37)
3.2.7	杂质分布	(37)
3.3	区域熔化法	(38)
3.3.1	设备装置	(39)
3.3.2	熔区的移动速度	(40)
3.3.3	杂质分布	(40)
3.3.4	实际方法	(41)
3.4	枝蔓晶体生长	(42)
3.4.1	控制方法	(42)
3.4.2	杂质分布	(43)
3.4.3	晶体中的位错	(43)
3.5	从气相中生长晶体	(44)
3.5.1	真空蒸发法	(44)
3.5.2	化学分解法	(44)
3.6	其他方法	(46)
3.6.1	布里奇曼法	(46)
3.6.2	从溶液中生长晶体	(46)
第四章	杂质扩散	(48)
4.1	扩散的基本概念	(48)
4.2	扩散技术	(49)
4.2.1	从固相或液相中扩散	(49)
4.2.2	从气相中扩散	(52)
4.3	扩散层的测量法	(54)
4.3.1	扩散深度	(54)
4.3.2	表面浓度的确定	(57)

4.4 扩散技术中存在的问题	(58)
4.4.1 平整的面	(58)
4.4.2 热处理引起的电阻率变化	(62)
4.4.3 表面浓度的控制	(64)
第五章 锗和硅的电学性质	(68)
5.1 能带结构	(68)
5.2 杂质效应	(70)
5.3 电学性质	(75)
5.4 光学性质	(79)
第六章 化合物半导体	(81)
6.1 概述	(81)
6.2 III-V 族化合物半导体	(83)
6.3 硫化物系半导体(硫化物、硒化物、碲化物)	(104)
6.4 氧化物半导体	(108)
6.5 碳化硅(SiC)和硅化物半导体	(109)
6.6 光电材料概述	(109)
6.6.1 光电导	(109)
6.6.2 光生伏特效应	(111)
6.6.3 电发光	(112)
6.6.4 电子照相	(112)
6.7 温差电材料概述	(113)
6.8 特殊半导体(含有过渡金属的氧化物)	(114)
6.9 特殊半导体(有机半导体)	(115)
第七章 晶格缺陷	(118)
7.1 空位、隙间原子	(119)
7.2 异质原子	(120)
7.2.1 异质原子掺入隙间位置	(120)
7.2.2 Si 中的氧	(120)
7.3 位错	(121)

7.3.1	金刚石类型晶格的位错	(121)
7.3.2	位错的检验	(121)
7.3.3	位错的产生和消灭	(123)
7.4	交界面	(125)
7.5	位错、交界面的电学性质	(128)
7.5.1	位错对载流子浓度、迁移率的影响	(128)
7.5.2	位错对载流子寿命的影响	(128)
7.5.3	交界面的电学性质	(129)
第八章	复合和陷阱	(131)
8.1	复合的形式	(131)
8.1.1	不通过俘获中心的复合	(131)
8.1.2	通过俘获中心的复合	(132)
8.2	辐射复合	(133)
8.2.1	辐射复合的寿命	(133)
8.2.2	辐射复合引起的发射光谱分布	(133)
8.3	晶体缺陷和复合	(136)
8.3.1	杂质效应	(136)
8.3.2	位错效应	(139)
8.3.3	其他缺陷的效应	(140)
8.4	寿命的温度特性	(141)
8.5	陷阱效应	(142)
第九章	半导体测量法	(143)
9.1	导电类型的测量法	(143)
9.1.1	根据温差电动势判断的方法	(143)
9.1.2	根据整流特性判断的方法	(143)
9.2	电阻率的测量法	(144)
9.2.1	二探针法	(144)
9.2.2	四探针法	(144)
9.2.3	高频法	(145)
9.3	寿命测量法	(147)

9.3.1	扩散长度法	(147)
9.3.2	光电导衰减法	(149)
9.3.3	光电导法	(149)
9.3.4	高频法	(149)
9.3.5	海因斯-肖克莱法	(150)
9.3.6	其他测量法	(151)
9.4	腐蚀坑的测量	(151)
9.5	根据腐蚀坑确定晶轴	(153)
参考资料		(154)

第一章 锗和硅的化学提纯

1-1 锗的提纯

1-1-1 概述 含锗(Ge)的矿石有锗石、硫银锗矿等^[1]。化学提纯的一般过程是: 首先将不纯的锗(Ge)氯化, 获得粗四氯化锗(GeCl_4), 接着加以蒸馏, 制成高纯度的 GeCl_4 ; 然后水解, 形成氧化锗(GeO_2), 再使氧化锗还原, 从而制取金属 Ge。

1-1-2 原料 以锗为主要成分的矿石(硫银锗矿、锗石、硫砷铜锗矿)产量很少, 此外, 闪锌矿、硫砷铜矿、黄铜矿、白铁矿以至冶炼厂的中间产品及副产品(矿渣等)中也含有微量的 Ge。有些煤、褐煤中含有相当数量的 Ge。表 2-1、表 2-2 示出了含锗物的分析例子^[1,3]。

表 2-1 硫银锗矿的分析实例^[1]

单位[%]

编号	Ag	Ge	S	Cu	Hg	Fe	Zn	Sn	As	H ₂ O
1	74.72	6.93	17.13	—	0.31	0.06	0.22	—	—	—
2	75.55	6.64	16.97	—	0.34	0.24	—	—	—	—
3	76.65	6.55	17.04	—	—	0.13	—	—	—	0.29
4	75.67	6.55	17.15	0.08	0.03	0.03	0.11	0.10	0.05	0.18

1-1-3 制法 半导体用的高纯度金属 Ge 的制取和提纯, 大致可以分为如下的过程: 由原料提取, 提取物 GeO_2 氯化, GeCl_4 的提纯, GeCl_4 的水解, 水解物 GeO_2 的氢还原, 金属

表 2.2 含锗物的分析实例^[3]

矿 物	Ge [%]	As [克/吨]	Ag [克/吨]	Fe [%]	Cu [%]	Zn [%]	Pb [%]	S [%]	SiO ₂ [%]
金银矿	0.018	486	5084	4.68	0.02	—	—	0.75	81.70
	0.005	170	4254	—	—	—	—	—	—
白铁矿	0.08	—	—	45.81	0.03	0.05	—	53.71	—
	0.013	—	—	33.46	0.18	—	0.34	35.92	22.07
黑柱石	0.012	—	—	30.39	—	—	—	—	—
铜铀矿	0.016	—	—	21.52	10.36	21.20	—	39.54	—
黑 矿	0.020	—	—	4.36	2.75	31.77	18.52	23.37	—

冶炼副产品	Ge[%]	Cd[%]	Cu[%]	Zn[%]	As[%]
锡 矿 渣	0.02—0.04	30—33	5—6	30—33	6—7
锡浸滤矿渣	0.02—0.04	1—4	28—29	2—4	15—16
海 棉 锡	0.10—0.12	45—50	0.7	8—10	2—4

其 他	Ge[%]	灰分1%]
褐 煤	0.015	15.4
	0.185	6.5

Ge 的物理提纯等。

[1] 由原料提取 提取法因原料的种类而异, 举几个典型例子如下:

(甲) 由硫银锗矿提取 Ge 的方法 图 2.1 的方法, 是从硫银锗矿中提取和分离出了 Ge, 这种方法应用了如下的原理: 硫锗石具有溶解性, 在它的溶液中添加大量盐酸时, Ge 便以硫化物的形态沉淀, 这是最初发现和证实 Ge 的存在的方法, 虽然具有历史意义, 但并不是目前主要的 Ge 提纯法。

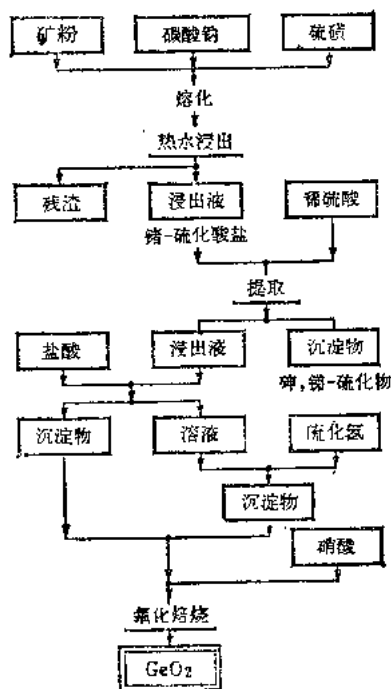


图 2·1 由硫锗矿提取锗的方法

(乙) 由锌矿提炼 Ge 的方法^[4-5] 自 1938 年开始研究从锌矿回收 Ge, 1941 年由实验工厂试制成功了 GeO_2 , 所采用的方法是: 从锌矿中选出锌精矿, 用焙烧炉焙烧成锌氧粉, 然后在烧矿中添加煤和工业盐, 在高温下烧结, 使 Ge 和 Cd 一道以硫化物的形态挥发, 自挥发物中将 Cd 分离出去, 然后把 Ge 改变成 GeCl_4 的形态, 再用蒸馏法加以提纯, 这种提炼方法的流程如图 2·2 所示,

(丙) 由锌净液渣回收锗的方法^[1] 回收过程大致可以分为提取浓缩工序和提纯工序两步, 如图 2·3 所示,

提取浓缩工序是将规定浓度的硫酸溶液放进提取槽里,

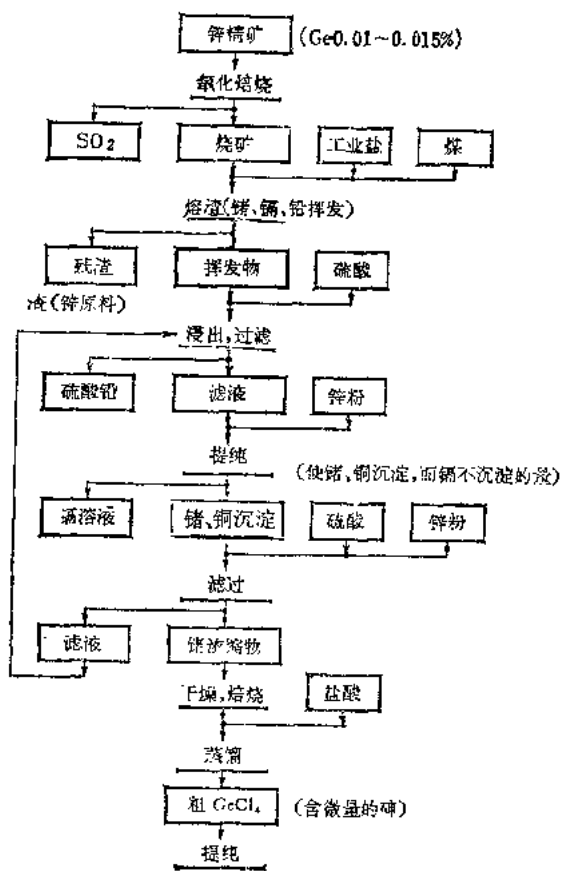


图 2.2 提炼 Ge 的流程图

使液温上升到规定的温度后, 加入含水率 50—60% 的净液渣, 搅拌数小时来提取 Ge, 这样, 可将 80% 以上的锗提取出来, 接着, 在提取液中加入 Ge 捕收剂, 获得含 Ge 沉淀物, 这种沉淀物的含 Ge 量为 1—2%, 提纯工序是在含 Ge 沉淀物中添加盐酸并加热, 这时 Ge 基本上全部变成 GeCl_4 蒸馏出去, 将 GeCl_4 引入冰水中水解, 收集 GeO_2 , 这时, GeO_2 量约为全部

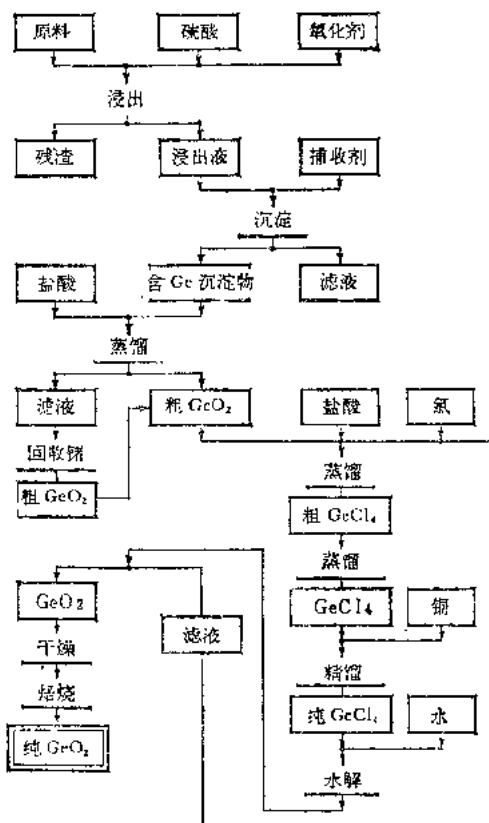


图 2-3 从废净液回收 Ge 的流程图

馏出量的 90%，至于留在水解液中的 Ge，则另行处理回收。经过这样处理获得的 GeO_2 ，含有以 As (砷) 为主 (约占 10%) 的杂质，所以必须再度溶解于盐酸中，在通入氯气的情况下蒸馏，以后反复提纯，最后通过精密分馏，进行极精密的提纯，取得纯 GeO_2 。

(丁) 从废料 Ge 中回收 Ge 在切削加工或研磨加工产生的废料 Ge，可用金属锗的形态直接卤化，也可以进行一次

氧化焙烧,制成 GeO_2 , 然后溶解于盐酸中,并在通入氯气的情况下蒸馏,得到 GeCl_4 。得到 GeCl_4 后,再用蒸馏法或溶剂处理法进行提纯,并按常法用纯水水解,制取 GeO_2 。

〔2〕对提取的 GeO_2 , GeCl_4 进行提纯 对 Ge 进行化学提纯时,所以要使用 GeCl_4 和 GeO_2 , 主要有以下几种原因:

(1) GeCl_4 在常温下是液体,它在常压下的沸点(83°C)比较低。

(2) 在 GeCl_4 的沸点温度下, Ge 中所含很多杂质元素氯化物的蒸气压很低。

(3) GeCl_4 不会和 AsCl_3 形成共沸混合物^[9]。

(4) 在 GeCl_4 、 H_2O 、 HCl 及 GeO_2 之间,存在着如下的平衡:



(5) GeO_2 在水中的溶解度比较小。

将经过上述工序获得的粗 GeO_2 溶解于盐酸中,在通入氯气的情况下加以蒸馏。所得的 GeCl_4 通常用精馏或溶剂处理等方法进一步提纯,并且在精馏的一定阶段中添加金属铜,以

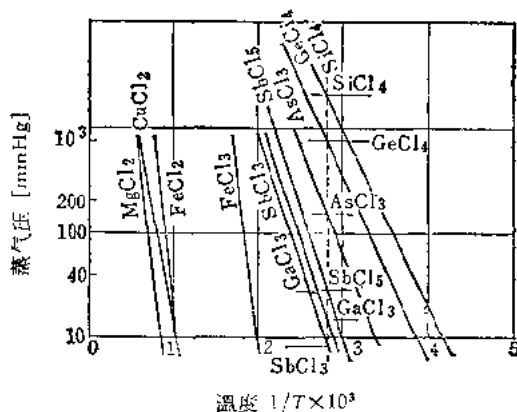


图 2-4 各种氯化物的蒸气压

消除痕量 $As^{[10]}$ 。图 2·4 示出各种氯化物的蒸气压, 图 2·5 示出 $GeCl_4$ 不和 $AsCl_3$ 形成共沸混合物的情形^[9]。

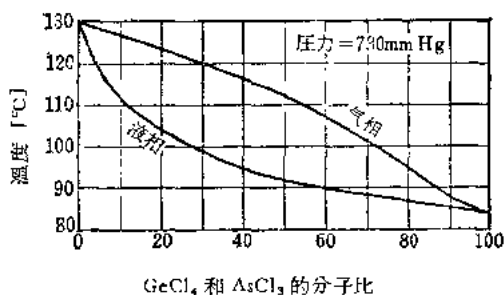


图 2·5 $GeCl_4$ 和 $AsCl_3$ 的温度和气液两相两种化合物的分子比的关系曲线

[3] $GeCl_4$ 的水解 高纯度 $GeCl_4$ 用冷却的纯水加以水解, 可得 GeO_2 。将 GeO_2 彻底洗净后, 在 $150^\circ C$ 下烘干, 再以 $850^\circ C$ 左右的温度灼烧几小时制取成品^[11]。这样获得的 GeO_2 用分光分析法基本上不会检查出杂质来。

[4] 水解得到的 GeO_2 的氢还原 将高纯 GeO_2 置于高纯氢气流中在 $550^\circ C$ 还原 1 小时, 然后再在 $700^\circ C$ 还原 2 小时左右, 就能还原为金属 Ge 。将还原得到的金属 Ge 加热到 $1000^\circ C$ 左右, 即可熔化成 Ge 块^[11];

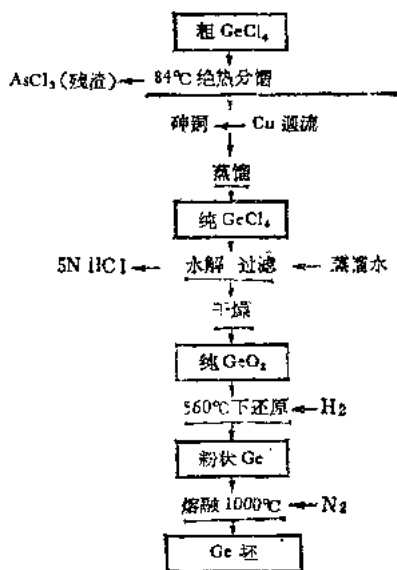
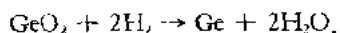


图 2-6 粗 $GeCl_4$ 的提纯



粗 GeCl_4 的提纯过程, 如图 2.6 所示。

[5] 金属 Ge 的物理提纯 将在本编第二章中详细讨论。

1.1.4 锗的性质

[1] 物理性质 Ge 的主要物理性质, 如表 2.3 所示^[11] (其他性质可参阅本编 5.4 节)。

表 2.3 Ge 的物理性质^[11]

原子序数	32	熔 化 热	8300 卡/克分子
原 子 量	72.60	气 化 热	119790 卡/克分子(近似值)
质量数及 出现频率	70: 20.4%	比 热	0.086 卡/克·°C(25°C)
	72: 27.4%	电 化 当 量	0.1881 毫克/库仑
	73: 7.8%	电 极 电 势	约 -0.15 ($\text{H}_2 = 0.0$ 伏)
	74: 36.6%	线 膨 胀 系 数	$6.1 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}(0-300^\circ\text{C})$
	76: 7.8%		$6.6 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}(300-650^\circ\text{C})$
颜 色	灰白色	热 导 率	0.14 卡/秒·厘米·°C(25°C)
晶体结构	金钢石晶格		~ 0.11 卡/秒·厘米·°C(100°C)
折 射 率	4.068—4.143	弹 性 常 数	$C_{11}: 12.98 \times 10^{11}$ 达因/厘米 ²
硬 度	6.25 莫氏硬度		$C_{12}: 4.88 \times 10^{11}$ 达因/厘米 ²
延 展 性	脆性		$C_{44}: 6.73 \times 10^{11}$ 达因/厘米 ²
比 重	5.323 克/毫升 (25°C)	体 积 压 缩 系 数	1.3×10^{-12} 厘米 ² /达因
体 积 度	0.188 毫升/克 (25°C)	介 电 常 数	16.1
熔 点	958.5°C	磁 化 率	$\sim 0.12 \times 10^{-6}$ 厘米·克·秒/电磁制
沸 点	2700°C (近似值)	德 拜 温 度	360°K

[2] 化学性质 金属 Ge 在空气中在常温下是稳定的, 但

至 600—700℃ 使氧化。Ge 的原子价有二价和四价两种，所以它的化合物也有二价化合物和四价化合物两种，四价化合物是稳定的，它容易同卤族元素结合，形成四卤化物 (GeCl_4 , GeBr_4 , GeI_4)。Ge 的氧化物有 GeO 和 GeO_2 ， GeO 容易挥发；Ge 的硫化物也是这样。 GeS_2 在空气中加热或在氧化剂的作用下，可转变成 GeO_2 。

1.1.5 鉴定纯度的化学方法及其灵敏度

Ge、Si 等高纯金属的纯度鉴定法，主要有以下几种：

- (1) 吸光光度法：比色分析
- (2) 发光分光分析法：铜极火花法、石墨极直流弧光法
- (3) 焰色分析法：火焰光度法
- (4) 放射化学分析法
- (5) 电流滴定法

此外还有极谱分析法、质谱分析法、X 射线分析法（荧光 X 射线分析法）、微量气体分析法等。

各种方法对于主要元素的检测灵敏度的比较如表 2.4 所示^[13-17]。

表 2.4 检测灵敏度的比较^[13-17]

单位：微克
误差：10%

原序 子数	元 素	放射化学 分析	铜极火 花法	石墨极直 流弧光法	火焰光 度法	比色分析	电流滴 定法
5	B	—	0.1	—	10	—	—
13	Al	0.00005	0.1	0.2	20	0.02	300
15	P	0.01	20	50	—	0.01	15
31	Ga	0.00035	1	—	1	—	—
33	As	0.0001	5	10	—	0.1	0.4
49	In	0.000005	1	—	1	0.2	100
51	Sb	0.0002	5	4	—	0.03	10

1.2 硅的提纯

1.2.1 概述 金属 Si 的资源丰富,在地壳中的分布度仅次于氧,现在用作主要原料的硅石,在世界各国都有出产。尽管如此,要制备高纯金属 Si 还是很不容易的,原因是与上述 Ge 相比,不论化学提纯或物理提纯,都格外困难。化学提纯一般是使用比较容易提纯的卤化物或氢化物,经还原或热分解,获得高纯金属 Si。Si 的熔点比 Ge 高,在熔化状态有很大化学活泼性,以致在物理提纯或制备单晶时,技术上也有很多困难。

1.2.2 原料 Si 的主要原矿是硅石。制备高纯 Si 所用的原料,除对硅石进行电弧还原而制取的工业 Si (97—98%) 外,有时也用钛工业的副产品四氯化硅 (SiCl_4)。表 2.5 示出工业用 Si 的成分,其中有时含 Al、Ca、Mg、B 等杂质。

表 2.5 工业用 Si 的成分

种 类		符 号	化 学 成 分 [%]				
			Si	C	P	S	Fe
金属Si	1 号	MSi 1	98.0以上	0.10以下	0.05以下	0.05以下	0.7以下
	2 号	MSi 2	97.0以上	0.10以下	0.05以下	0.05以下	1.0以下

1.2.3 制法 高纯度 Si 的制取法,大致分为如下过程:从原料 Si 制取卤化物或氢化物等、对获得的这些 Si 化物进行纯化、将高纯度 Si 化物加以热分解或还原、对金属 Si 进行物理提纯等。在任何情况下都必须注意的是,要获得稳定的产品,在提纯过程中应尽可能减少造成污染的因素,对于所用试剂、容器、设备器材等都要十分留意。

现将目前已经工业化的 Si 的化学提纯的典型方法列举

如下:

[1] **四氯化硅 (SiCl_4) 的锌还原法** 这种方法是 1951 年^[15-16]采用的。图 2-7 示出这种方法的过程。

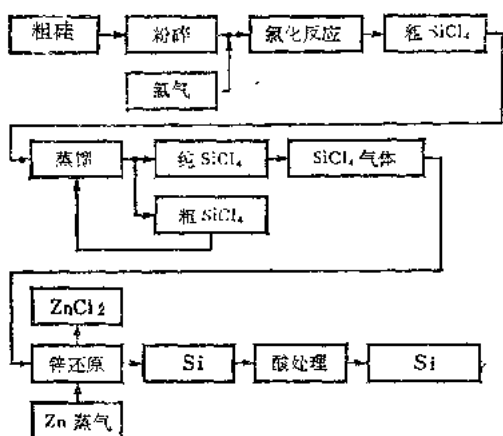
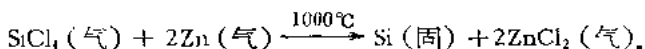


图 2-7 四氯化硅的生成及锌还原的流程图

SiCl_4 可以从钛冶炼工业的副产品中得到,也可以将工业用 Si (97—98%) 加以氯化制取。然后利用溶剂提取法(选用能使杂质比在 SiCl_4 中更易溶解的溶剂,将杂质提取到溶液里来,从而达到提纯目的的方法)、选择吸附法(采用不吸附 SiCl_4 , 而选择吸附杂质的吸附剂来清除杂质达到提纯目的的方法)、将杂质化合为络合物或复合物等方法,对 SiCl_4 重复提纯,最后经精馏得到纯 SiCl_4 。对于这种纯 SiCl_4 再通入锌 (Zn) 蒸气在 950—1000°C 的温度下还原。反应式如下:



这样获得的是针状结晶,一般都是经过酸处理后溶化成块状。这种方法由于还原所用的锌的纯度有一定极限,制取

99.99—99.999% 以上的高纯度 Si 似乎有困难。

[2] **SiCl₄ 的氢还原法**^[21] 这种方法优点之一，是以 H₂ 作还原剂，比用 Zn 容易提纯，也便于控制。图 2·8 举例示出这种方法的过程示意图。

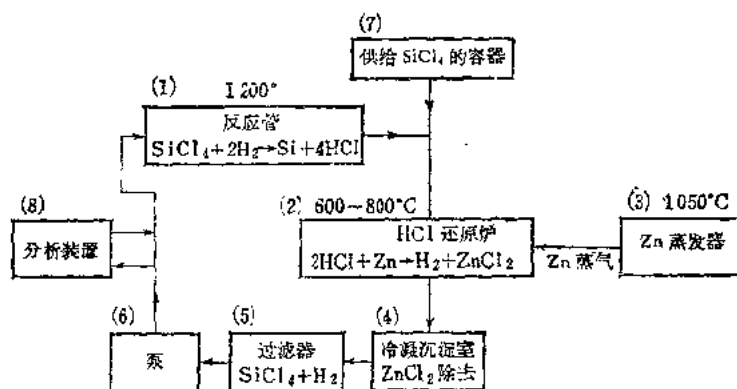
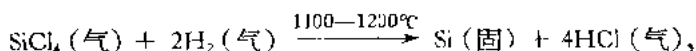


图 2·8 四氯化硅氢还原法的流程图

在 1100—1200°C 还原 SiCl₄ 时，一种方法是在钼丝或钼带上通以电流加热，使 Si 沉积，但产率很低。因此，一般采用的方法是将石英管外部加热，使 Si 还原沉积于石英管的内壁。这种方法的缺点也是反应速度很慢，非大大降低 SiCl₄ 与 H₂ 的混合比不可。反应式如下：

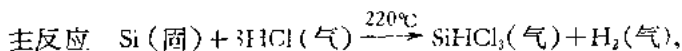


这样获得的是致密的片状结晶。

[3] 三氯氢硅 (SiHCl₃) 的热分解和氢还原^[22,23]

图 2·9 示出这种方法的流程图。

SiHCl₃ 可以利用干燥盐酸气 (HCl) 作用于工业用 Si，来进行制取，也可以使 SiCl₄ 部分还原而获得。



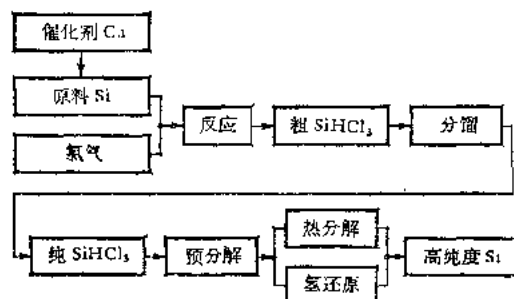
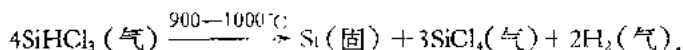


图 2·9 三氯氢硅的生成及热分解、氢还原的流程图

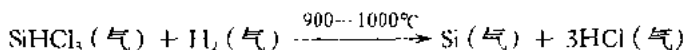
粗 SiHCl_3 主要是利用精馏提纯。通过精馏来除去粗 SiHCl_3 中的杂质,比除去 SiCl_4 的杂质容易,而且无论在热分解或氢还原时反应速度都比较快,反应产率也高。

热分解法是使 SiHCl_3 在 $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ 下热分解,这种热分解方式分两个阶段进行,第一阶段是加热到 850°C 的预分解过程,其特点是除去硼(B)等杂质。反应式如下:



使 Si 沉积于石英管内壁,便获得致密的片状结晶。

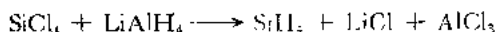
氢还原法是在 $900\text{—}1000^\circ\text{C}$ 下对 SiHCl_3 进行氢还原,反应式如下:



使 Si 沉积于细硅棒上,便获得致密的片状或颗粒状的结晶。

[4] 硅烷(SiH_4)的热分解法^[24-26] 图 2·10 示出这种方法的生产流程图。

原料 SiH_4 ,是用粗 SiCl_4 同氯化锂铝(LiAlH_4)反应得到的,反应式如下:



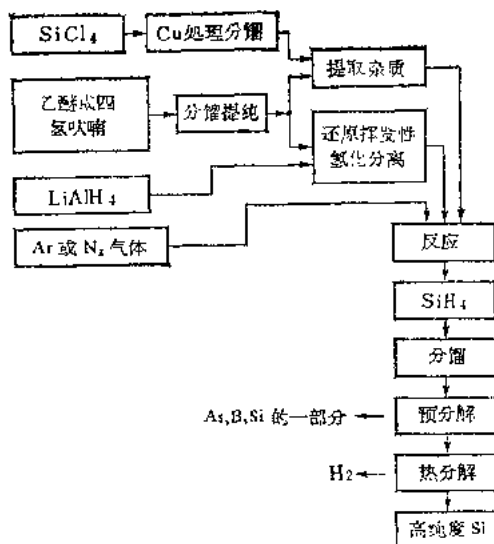
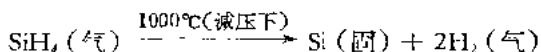


图 2·10 利用四氯化硅和氯化铝铝的
硅烷生成和热分解流程图

粗 SiH_4 主要是用分馏提纯,采用这种方法制取 SiH_4 成本很高,并且由于 SiH_4 的熔点为 -184°C 、沸点为 -112°C ,必须在低温下保藏在液态氮中;它与空气接触就会自然爆炸,由于这些缺点,这种方法在化学工业上还有很多问题需要解决,不过粗 SiH_4 没有腐蚀性,不用特别考虑反应容器等的材料,同时它还便于进行下面所说的热分解,这些是优点。

热分解从 500°C 左右开始,在工业上生产硅 SiH_4 ,一般采用减压的办法,在约 1000°C 下进行热分解,反应式如下:



使 Si 沉积于细硅棒上,可以获得致密的结晶。

[5] 四碘化硅 (SiI_4) 的热分解和氢还原法^[27-30] 将这种

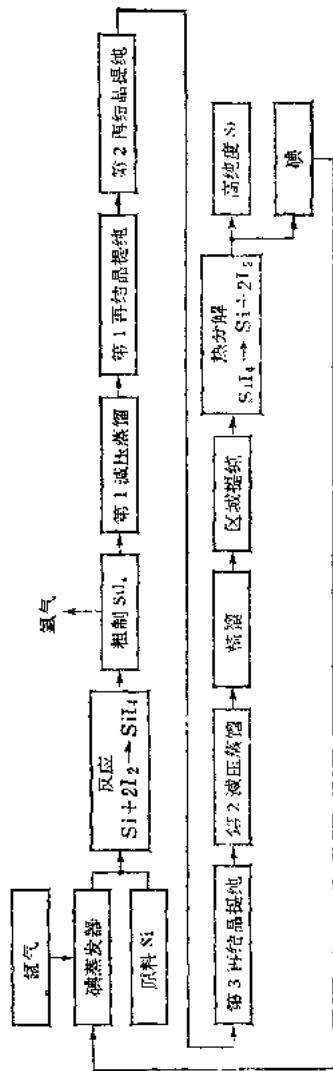


图 2-11 四碘化硅的生成和提纯的流程图

表 2-6 四碘化硅中所含杂质的有效分凝系数

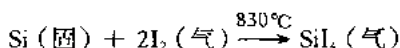
杂质	分凝系数
B	0.16
Al	0.70
Na	0.10
Mg	0.16
Cu	0.64
Fe	0.15
Ti	0.91
Mn	0.09

表 2-7 各种碘化物的蒸气压

化合物	沸点 [°C] (200 毫米汞柱)	蒸气压 [毫米汞柱] (238°C)
SiI ₄	238	200
BI ₃	157	1360
PI ₃	169	910
Gal ₃	299	36
Al ₂ I ₆	324	24
AsI ₃	336	24
SbI ₃	369	13
IOI ₃	414	11

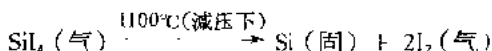
方法的流程图示于图 2·11。

SiI_4 可以用工业硅 (97—98%) 和碘 (I) 在 830°C 下直接反应得到, 而且产率很高。反应式如下:



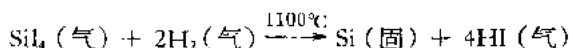
应用 SiI_4 来提纯 Si 的方法具有如下的特点: 和其他卤化物相比, SiI_4 在常温下为固体, 可以采取各种提纯方法; 容易进行热分解; 而且在热分解中回收的碘可以直接用于原料 Si 的碘化等。因而, SiI_4 可以通过再结晶、分级升华、区域提纯、分馏等很多提纯办法制成纯 SiI_4 。例如 B 在金属 Si 中的分凝系数 (参阅本编第二章) 是 0.88, 用金属 Si 的区域提纯很难除去, 但 B 在 SiI_4 中的分凝系数是 0.16, 因而用 SiI_4 的区域提纯可以除去。 SiI_4 中杂质的分凝系数如表 2·6 所示, 各种碘化物的蒸气压如表 2·7 所示。

用纯 SiI_4 进行热分解和氢还原可以得到高纯 Si。用减压的办法在 1100°C 下进行 SiI_4 的热分解时, 金属 Si 的产率相当高。反应式如下:



这时 Si 沉积于石英管内壁, 可以得到一层一层的致密结晶。

SiI_4 的氢还原在 1100°C 下进行, 反应式如下:



这样可以得到致密的结晶。

[6] 金属 Si 的物理提纯 将在本编第二章详细讨论。

1·2·4 硅的性质

[1] 物理性质 硅的主要物理性质如表 2·8 所示^[12] (其他参阅本编 5·4 节)。

表 2.8 硅的物理性质

原子序数	14	熔 化 热	9450 卡/克分子
原 子 量	28.08	气 化 热	44086 卡/克分子(近似值)
质量数及 出现频率	28: 89.6%	比 热	0.181 卡/克·°C(25°C)
	29: 6.2%	电 化 当 量	—
	30: 7.2%	电 极 电 势	—
颜 色	银白色	线膨胀系数	$4.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (10—50°C)
晶体结构	金刚石晶格	热 导 率	0.20 卡/秒·厘米·°C(20°C)
折 射 率	3.87	弹 性 常 数	$C_{11}: 16.704 \times 10^{11}$ 达因/厘米 ²
硬 度	6.25 莫氏硬度		$C_{12}: 6.523 \times 10^{11}$ 达因/厘米 ²
延 展 性	脆性		$C_{44}: 7.957 \times 10^{11}$ 达因/厘米 ²
比 重	2.328 克/毫升 (18°C)	体 积 压 缩 系 数	0.98×10^{-11} 厘米 ² /达因
体 积 度	0.429 毫升/克 (18°C)	电 容 率	12
熔 点	1410°C	磁 化 率	-0.13×10^{-6} 厘米-克-秒电磁制
沸 点	2600°C	德拜温度	650°K

[2] 化学性质 金属 Si 容易和卤族元素进行反应。它和氧可以在 400°C、和氮可以在 1000°C 进行反应。金属 Si 在常温下不容易受氢氟酸、盐酸的侵蚀,但可以受氧化剂与氢氟酸的混合物及碱的侵蚀。Si 的原子价分二价和四价两种,因而化合物也有二价化合物和四价化合物,以四价化合物比较稳定。Si 的氧化物有 SiO_2 和 SiO 、 SiO 的蒸气压较高。

第二章 鍺和硅的物理提純

2.1 提純原理

2.1.1 分凝系数 一般来说,经熔化后再凝固的合金系处在固、液两相平衡状态时,固、液两相中组元的成分是不相等的,依合金的种类而异,这种现象称为**分凝**。下面以图2-12

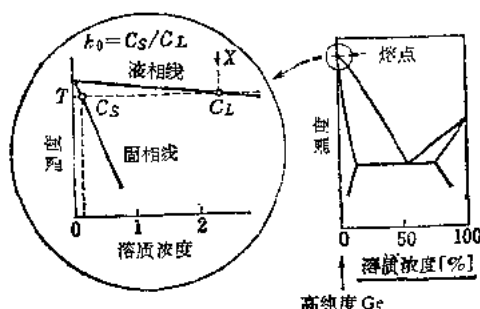


图 2-12 相图和分凝系数的关系

所示的 Ge 的二元系合金为例,研究一下把分凝应用于半导体提纯的情况。由于 Ge 的纯度很高,所以这里所设想的相图实际上只是表示溶质浓度几乎等于 0 的部分。在这个范围内,液相线和固相线可近似地用直线表示。当组成可以用图中的点 X 表示的溶液达到温度 T 时,固、液两相便同时共存。设处在固、液两相平衡状态时,固、液两相中的溶质浓度分别为 C_S 、 C_L , 则两者的浓度比

$$\frac{C_S}{C_L} \equiv k_0 \quad (2.1)$$

在溶质浓度低的范围内是固定的，这个 k_0 称为平衡分凝系数。但有时也把它称为平衡分布系数，而把 $1 - k_0$ 称为平衡分凝系数。实验中求出的各杂质元素在 Ge 和 Si 中的平衡分凝系数 k_0 ，如表 2.9 所示。

表 2.9 平衡分凝系数^[34, 35]

元 素	四价共价键 原子半径	$k_0 = C_S/C_L$	
		在 Ge 中	在 Si 中
B	0.88	>1	0.8—0.9
Al	1.26	0.073	0.0020
Ga	1.26	0.087	0.0080
In	1.44	0.001	4×10^{-4}
Tl	1.47	4×10^{-5}	—
P	1.10	0.08	0.35
As	1.18	0.02	0.3
Sb	1.36	0.003	0.023
Bi	1.46	4×10^{-5}	7×10^{-4}
Sn	1.40	0.02	0.02
Li	—	>0.01	0.01
Zn	1.31	4×10^{-4}	-1×10^{-5}
Cu	1.35	1.5×10^{-5}	4×10^{-4}
Ag	1.53	4×10^{-7}	—
Au	1.50	1.3×10^{-5}	2.5×10^{-5}
Ni	—	3×10^{-6}	2.5×10^{-5}
Co	—	10^{-6}	8×10^{-6}
Ta	—	5×10^{-6}	10^{-7}
Fe	—	3×10^{-5}	8×10^{-6}
O ₂	—	—	0.5

在实际提纯过程中，由液相凝固成晶体时，由于分凝作用，溶质很难进入固相中(就很多溶质来说， $k < 1$)，因而固、液两相界面附近的液相内的溶质浓度较其他液相部分升高。这种状态的溶质浓度分布可以用图 2.13 表示。设这时固、液

两相的溶质浓度分别为 C_s 、 C_L (平均), 则 $C_s/C_L \equiv k$ 称为有效分凝系数, 以便与平衡分凝系数相区别。

设晶体生长速率为 f , 有效扩散层的厚度为 δ (通常为 10^{-3} — 10^{-1} 厘米左右), 溶质的扩散系数为 D , 则有效分凝系

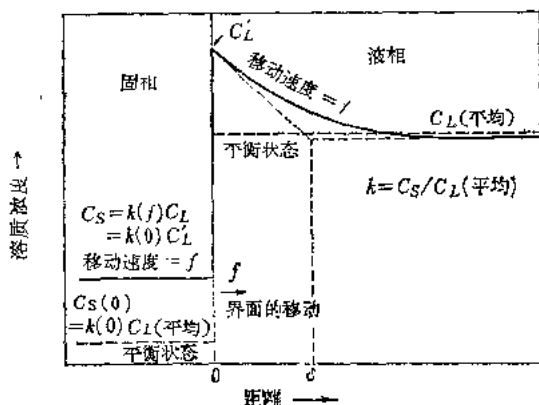


图 2-13 平衡状态和定态的溶质浓度分布的比较

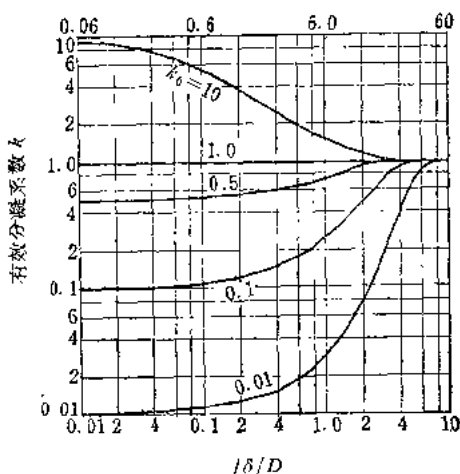


图 2-14 有效分凝系数与生长参量的关系

数 k 可表示为

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\Delta}}, \quad \Delta = \frac{l \cdot \delta}{D}, \quad (2.2)$$

k 和 Δ 的关系如图 2.14 所示。

2.1.2 正常凝固法 设有一整体完全熔融的合金，当用适当方法使这一熔融状态的合金由一部分开始凝固时，如果全部的凝固速度都很慢，溶质能在液相中充分扩散，液相中的溶质分布始终是均匀的，那么凝固结束后的固相中的溶质浓度可在如下假设下计算出来：(1)固、液两相经常处于平衡状态， k 是固定的；(2)液相中的溶质扩散进行得很快，溶质在液相中的分布是均匀的；(3)固相中的溶质扩散忽略不计。图 2.15 是正常凝固示意图，设想具有一定截面的样品，并且假定溶质在样品中的分布一开始就是均匀的，那么设溶质的浓度为 C_0 ，已凝固部分的固体内的溶质浓度为 C_x ，则 C_x 可以式 (2.3) 给出：

$$C_x = k \cdot \frac{C_0 L - \int_0^x C_x dx}{L - x}, \quad (2.3)$$

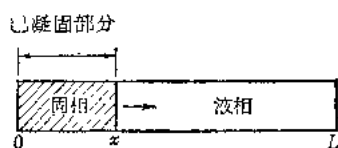


图 2.15 正常凝固法的示意图

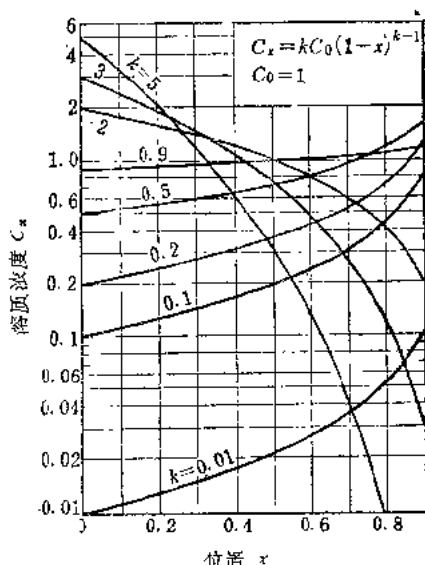


图 2.16 正常凝固中不同 k 值溶质的浓度分布曲线

(式中 L 是试锭的总长)

设 L 为 1, x 为在总长中所占的比率, 则

$$C_x = kC_0(1-x)^{k-1},$$

C_x 与 x 的关系如图 2·16 所示, 图中假设 $C_0=1$, $k=0.01-5$. 从图中可以看出, $k > 1$ 的溶质集聚在开始凝固的左端, $k < 1$ 的溶质则集聚在尾端.

重复正常凝固过程来达到提纯的目的时, 如果液相的溶质浓度 C_0 不在每次凝固中减小, 就毫无意义, 所以在每次凝固结束时, 应将溶质集聚的部分截去.

2·1·3 区域熔炼法 区域熔炼法是提纯效果高于正常

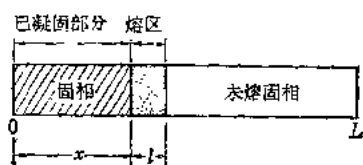


图 2·17 区域熔炼法的示意图

凝固法的一种提纯方法.

这一方法的原理如图 2·17 所示. 最简单的情形是, 首先制备具有一定截面的溶质浓度均匀的试锭, 并

把锭的一部分熔化成一长度为 l 的熔区, 然后用适当的方法把熔区从试锭的左端缓缓移动到右端. 试锭左端最初凝固的固相中的溶质浓度为 kC_0 (设 $k < 1$), 由于 $kC_0 < C_0$ 的关系, 熔区中的溶质浓度随着熔区的移动而增加. 当溶质浓度达到 C_0/k 时, 由熔区进出的溶质数量便相等, 因此,

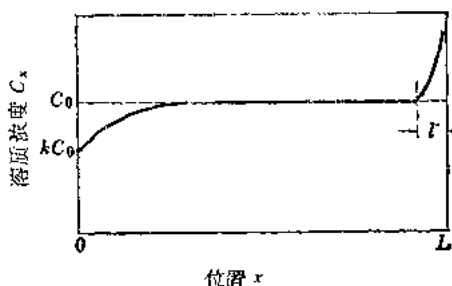


图 2·18 熔区通过后的溶质浓度分布图

以后凝固的固相, 其 C_0 和最初的浓度分布完全一样, 而且, 在最后 $x = L - l$ 处变为正常凝固过程, 浓度急剧增加, 于是凝固结束. 这种情况如图 2·18 所示, x 处的溶质浓度

$C(x)$ 可用如下的一般式表示:

$$\frac{l}{k} dC(x) = [C_0(x+l) - C(x)] dx \quad (2.4)$$

解出上式, 就得

$$\frac{C(x)}{C_0} = 1 - (1-k)e^{-kx/l} \quad (2.5)$$

图 2.19 设 $C_0 = 1$, $k = 0.01-5$ 示出了第一次提纯后的浓度分布曲线。

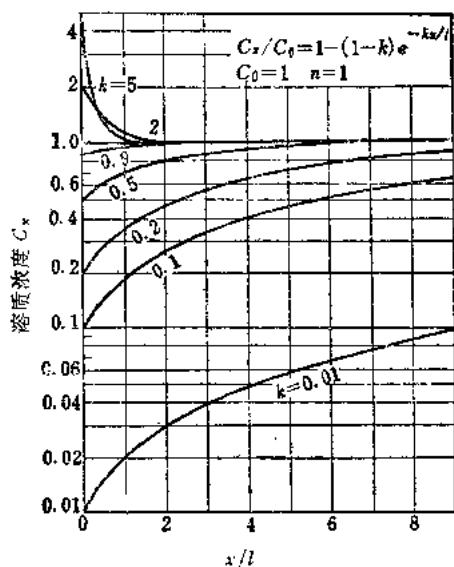


图 2.19 区域熔炼中不同 k 值溶质的浓度分布曲线

区域熔炼法的特点是, 可以使熔区一次又一次地通过试锭。现在假设已经通过 $n-1$ 次, 那么当第 n 次熔区开始移动时, 在 $x=0$ 处的熔区中的溶质的量可以用下式

$$\int_0^l C_{n-1}(x) dx \quad (2.6)$$

表示, 由于溶区移动到 x 处时的溶质数量等于熔化到熔区中

来的数量和分凝到固相中去的数量之差,所以可用下式表示:

$$\int_0^{x+l} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \quad (2.7)$$

由此可见,在位置 x 固相所含的溶质浓度则如下式所示:

$$C_n(x) = \frac{k}{l} \left[\int_0^{x+l} C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right] \quad (0 \leq x \leq L-l) \quad (2.8)$$

在尾端熔区 l 会变为正常凝固过程,所以溶质浓度可和式 (2.3) 一样表示,即:

$$C_n(x) = \frac{k}{L-x} \left[\int_0^L C_{n-1}(x) dx - \int_0^x C_n(x) dx \right] \quad (L-l \leq x \leq L) \quad (2.9)$$

将起始浓度 $C_0 = 1$, 总长 $L = 1$ 代入上述各式,并将不同的值代入 k, l , 求浓度变化的结果如图 2.20 和图 2.23 所示。

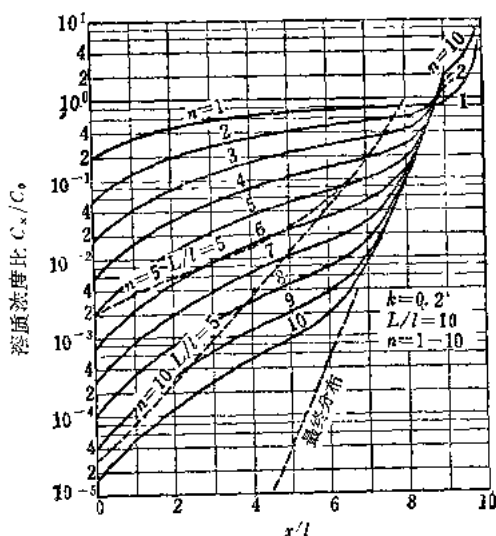


图 2.20 区域熔炼的次数和浓度分布的变化

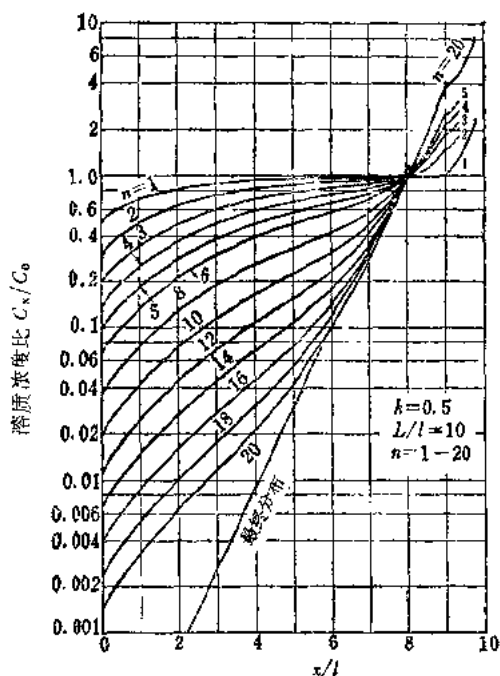


图 2-21 区域煤条的个数和浓度分布的变化

为了供实际计算之用,还导出了如下的简化式:

$$\frac{C_n(a)}{C_0} = 1 - (1 - k)e^{-ka} \left[n - \sum_{s=1}^{n-1} (n-s)k^{s-1}e^{+k} \frac{(s+a)^{s-2}}{s!} \{a(s-1) + (1 - ka)(s+a)\} \right] \quad (2.10)$$

(式中 $a = x/l$, $0 < a < L - nl$)

根据式(2.8),令 $C_n(x) = C_{n-1}(x)$,就得到最终浓度分布的公式:

$$C(x) = A \exp(B \cdot x) \quad (2.11)$$

$$A = \frac{C_0 I B}{e^{I B} - 1}, \quad k = \frac{B l}{e^{B l} - 1} \quad (2.12)$$

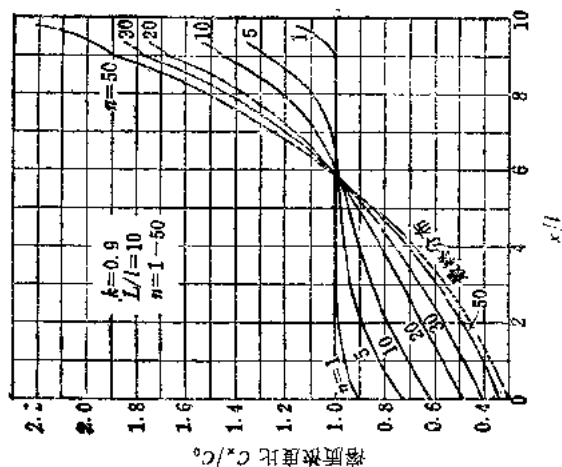


图 2.22 区域熔炼的次数和浓度分布的变化

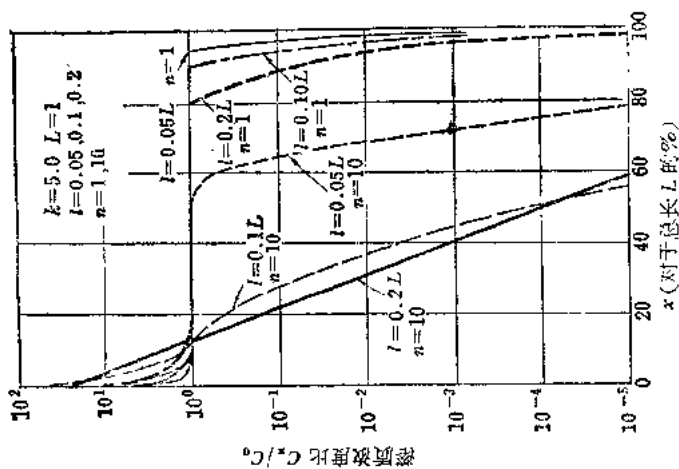


图 2.23 区域熔炼时熔区长度的影响

由此令 $L = 10, l = 1$, 对不同 k 值的溶质求最终浓度分布, 则如图 2·24 所示。

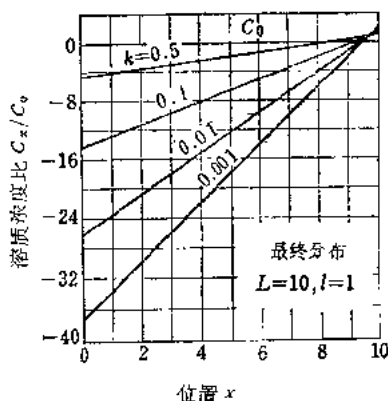


图 2·24 不同 k 值溶质的最后浓度分布

2.2 鍺

目前, 除去为了特殊目的而外, 锗 (Ge) 的物理提纯全部采用区域熔炼法。区域提纯的装置略图如图 2·25 所示, 在透明石英管中通入 N_2 或 Ar 等惰性气体, 管中有进行区域熔炼的石墨船, 石墨船与用来移动船的石英杆连结在一起, 石英管的外部有 6 个高频加热线圈, 这些线圈和 10 千瓦、450 千赫的高频感应发生器连接在一起。这种装置的特点是, 在石墨船上可以同时产生 6 个熔区, 大大提高了提纯效率。图 2·26 是用下述条件进行区域提纯的结果: 所用 Ge 锭的起始电阻率为 0.3—7 欧·厘米, 长度为 30 厘米, 熔区长度为 2.5 厘米, 石英船的移动速度为 4 毫米/分。一般来说, 区域熔炼后的电阻率在尾端附近急遽减小, 所以尾部大都要回收另行提纯。图 2·27 是把尾端电阻率为 0.05—0.5 欧/厘米和 0.5—20 欧/厘

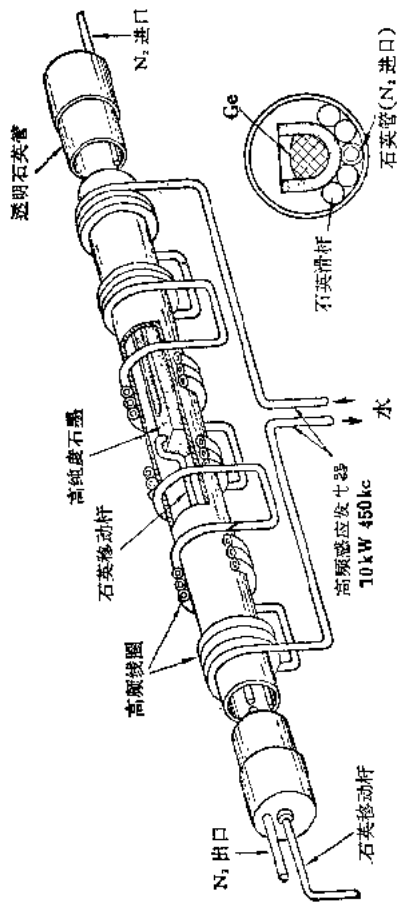


图 2.25 Ge 的区域熔炼装置示意图

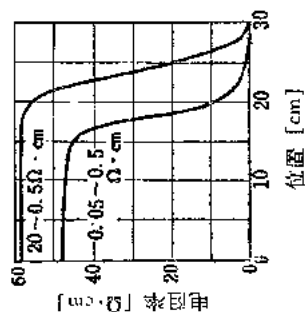


图 2.27 再提纯的效果

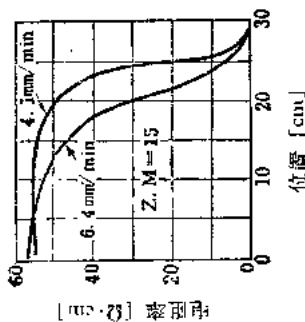


图 2.28 熔区移动速度对提纯效果的影响

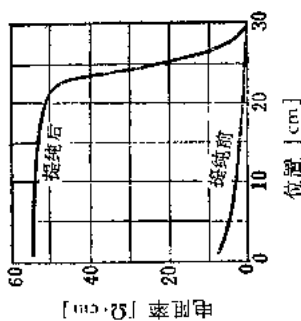


图 2.26 Ge 的区域提纯结果

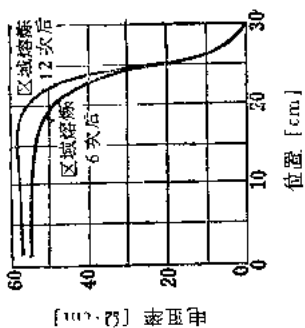


图 2.29 提纯次数的效果

米的两种的 Ge 加以回收后重新提纯的结果。

熔区移动速度的影响和提纯次数的效果分别如图 2·28 和图 2·29 所示。

2.3 硅

Si 的物理提纯,也可以和 Ge 一样采用区域熔炼法,不过, Si 的熔点为 1420°C ,比 Ge 高得多,而且熔融状态的 Si 又会使船等容器受到腐蚀,导致在熔 Si 中引进杂质。因此,在提纯 Si 时,特别要注意选用适当的材料做船。目前,要算用石英做船最为合适,但仍然无法避免它与熔 Si 发生作用。特别是石英中所含 B 的污染是提纯 Si 时最严重问题。

用石英船进行区域提纯,可以在品位比较低的 Si 的纯化方面取得相当效果。这时,一般使用壁厚约 0.2—0.3 毫米的石英船。提纯装置的构造与图 2·25 所示 Ge 的提纯装置相似。举一个测量提纯结果的例子示于表 2·10,这是对 Si 进行五次区域提纯后拉制成单晶,测量电阻率和寿命的结果,从表中可以看出,从开始熔融的头端算起,位于总长的约 40—60% 之间的硅纯度最高。

石英船受腐蚀时的损失重如图 2·30 所示,设单位接触面积在单位时间内的损失重为 $5 \text{ 毫克} \cdot \text{厘米}^{-2}$,则由此造成的污染量等于把 10^{14} 厘米⁻³ 的 B 引进了经过区域提纯的 Si 中。

为了解决上述问题,不使用容器的区域提纯法,这种方

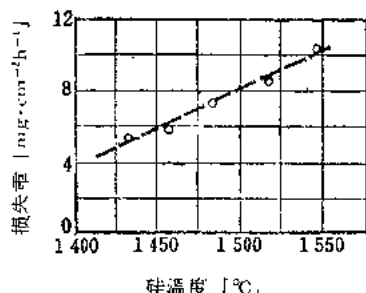


图 2·30 熔硅与石英船的反应

表 2·10 硅单晶的电阻率^[13]

熔炼批次	提纯位置	单晶的电阻率 [欧·厘米]			单晶的寿命 [微秒]			备 考
		10%	40%	80%	10%	40%	80%	
S-6114 N	10%	180	105	42	—	—	—	光电性 P 型
	60%	108	60	30	2000	800	300	P 型
S-619 N	10%	275	160	85	—	300	—	P 型
	40%	600	1100	1500	—	—	—	P 型 补偿型
	60%	300	900	125	—	50	—	P 型, 强补偿型
S-6205 N	10%	225	240	205	200		100	P 型, 弱补偿型
	40%	140	95	45	1000		300	P 型
	60%	190	1450	55	—	—	—	P 型, 补偿型
S-6337 N	10%	165	130	98	—	—	—	P 型
	40%	75	57	25	800	600	300	P 型
	60%	120	108	60	—	—600	—	P 型

(注) 提纯位置和测量电阻率的位置是用对于总长的百分率[%]表示的

法称为无坩埚区域(悬浮溶区)提纯法,是目前 Si 的物理提纯及制备单晶的最重要方法。无坩埚区域提纯法的原理如图 2·31 的示意图所示, Si 棒用上下夹头保持垂直,在真空或通有惰性气体的石英圆筒中用高频加热线圈加热,俟硅棒上有一部熔化,形成主要靠表面张力保持稳定的熔区后,便徐徐使 Si 棒由下向上移动。高频感应发生器一般使用 2—4 千赫,输出 10—15 千瓦的电源。这种方法的特点是, Si 的熔区完全不和其他物质接触,因此不怕受容器的沾染。应用这种提纯法的实验例子表明:在氢气中使熔区通过 10 次后,大致可以纯化到 B 以外的杂质含量在 1×10^{12} 厘米⁻³ 以下。如表 2·9 所示, B 的分凝系数 $k_0 \approx 1$, 几乎没有分凝作用,所以残存的杂质几乎只是 B。要提高提纯效率, B 的浓度低是一个首

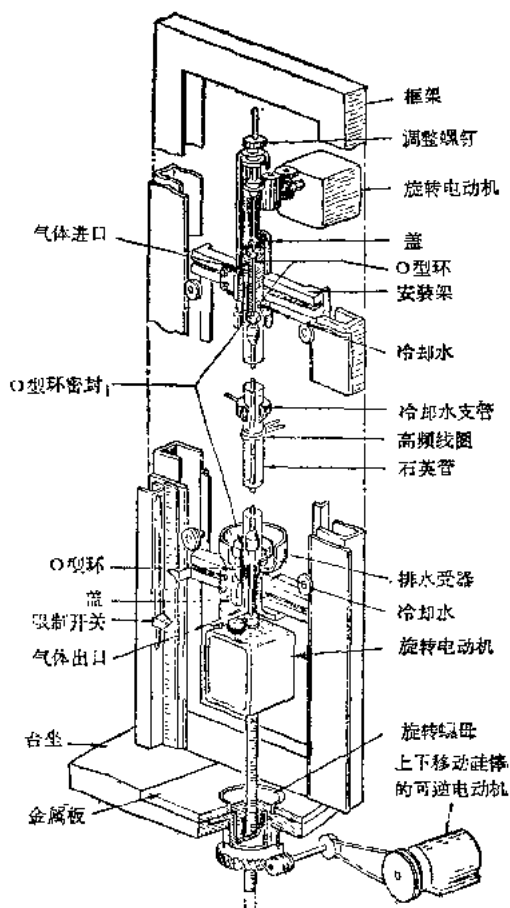


图 2-31 无坩埚区域提纯装置略图

要条件。提纯结果如表 2-11 所示。对强补偿型的硅重复 100 次无坩埚区域提纯后测量的电阻率分布曲线的变化如图 2-32 所示。

Si 中所含的 B 应该在化学提纯阶段加以除去，提出了许多化学除硼的方法。要在区域提纯阶段除硼时，可在引进了水气的氢气氛中进行区域熔炼。B 在这时会被水气所氧化，

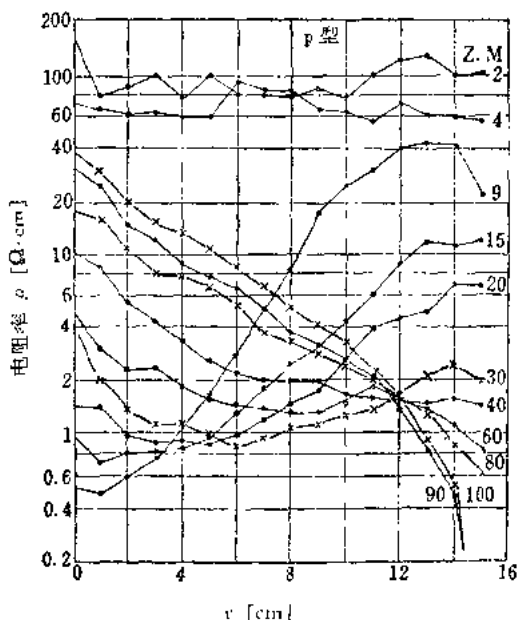


图 2-32 对 Si 进行 100 步提纯后的电阻率分布曲线

表 2-11

批 次	抗制后的电阻率 [欧·厘米]	熔区通过 10 次后 的电阻率 [欧·厘米]	B 的 浓 度 [厘米 ⁻³]
1	20—100 p 型	40—20 p 型	5×10^{14}
2	100—200 n-p 型	90 p	1.5×10^{14}

变成容易蒸发的氧化物或硼酸,从 Si 中蒸发掉。

Si 的无坩埚区域提纯装置目前正向自动化方向过渡,有的能够自动控制 Si 棒的直径,使其保持不变。要想在时间上提高提纯效率,可以象使用石英船进行区域提纯时那样,使用一个以上的高频加热线圈,同时熔成几个熔区。如图 2-33 所

示,在几个熔区中,只使一个熔区完全熔化到 Si 棒的中心,其他加热线圈则只使 Si 棒熔化一圈,中心留有未熔化部分。设

熔区的数目为 n ,则提纯时间可以比只有一个熔区时缩短为 $1/n$ 。

关于 Si 棒的粗细和熔区的稳定性问题,已做了理论研究,但由于确定边界条件的方法很复杂,这个问题还不能很简单地加以解决。要提高熔

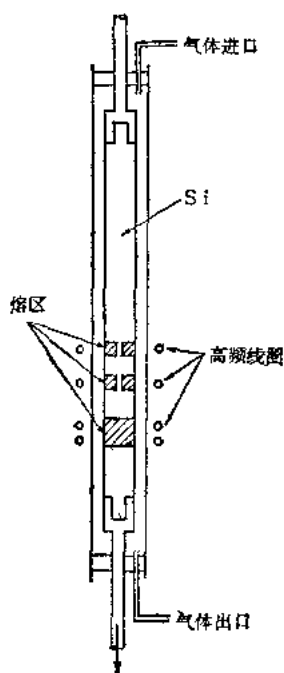
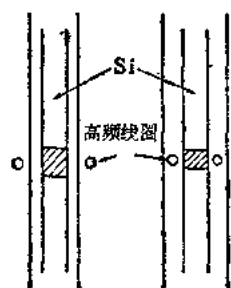


图 2·33 形成几个熔区的情况



(a) 外热方式 (b) 内热方式

图 2·34 熔融方法的比较

区的稳定性,必须尽量缩小熔区的长度,这就需要使高频加热线圈的磁通量集中地照射在 Si 棒上。以往所用的无坩埚区域提纯法如图 2·34 (a)所示,采用由石英管外部用高频加热线圈熔化 Si 棒的方法,但这种方法很难使直径 20 毫米的 Si 棒熔化。如果象同图 2·34 (b)所示,把高频加热线圈放在石英管内部进行加热,就有可能熔化直径大于 30 毫米的 Si 棒。无坩埚区域提纯除上述垂直保持 Si 棒的方法外,还有水平保持 Si 棒,通上大电流,然后用电磁的方法保持熔区稳定的方法,以及不用高频加热,而用电子轰击炉来熔化 Si 棒的方法。

第三章 单晶制备

3.1 概 述

半导体的电学性质在很大程度上取决于晶体内的杂质和晶格缺陷。例如,就 Ge、Si 来说,室温下的载流子浓度通常取决于晶体中所含 III、V 族杂质元素的浓度。此外,当晶体中存在位错或晶界时,载流子寿命和迁移率就降低。因此,在制备半导体单晶时需要控制杂质和晶格缺陷。

晶体制备法是有很多的,例如拉制法、区域熔化法、布里奇曼法、枝蔓晶体生长法、从气相中生长晶体方法、从溶液中生长晶体的方法等。在这些方法中,究竟用哪一种方法,视半导体的种类和制备单晶目的而定。就 Ge 和 Si 来说,要制备大单晶,可以采用拉制法和区域熔化法。

3.2 拉 制 法^[40-43]

如图 2·35 所示,用高频加热或电阻加热方法熔化坩埚中的半导体材料,把熔液保持在比熔点稍高一点的温度下,把籽晶夹在籽晶轴头上的籽晶夹里,使籽晶同熔融半导体接触。等籽晶与熔液完全吻合后,缓缓降低温度,然后一面旋转籽晶轴,一面慢慢向上拉,这样就能获得图 2·36 所示的单晶。

3·2·1 设备装置 拉制单晶的装置一般由电源、拉制机、调温装置、程序设计器、通气系统等部分组成。图 2·37 是

装置的外观。电源依加热方式而异，采用高频加热时需要输出功率 10 千瓦、频率 450 千赫的感应发生器；采用电阻加热时，如果用螺旋状石墨作发热器，需要 5 伏、1000 安左右的变

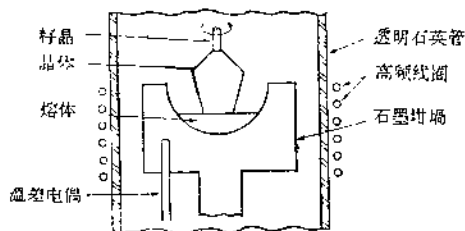


图 2.35 单晶炉装置的剖面图

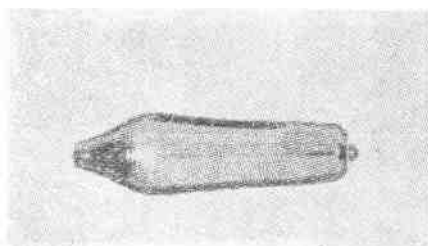


图 2.36 控制法生长出的 Si 单晶

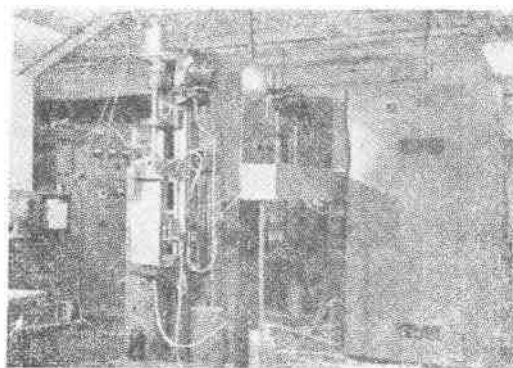


图 2.37 控制装置的全景

压器。炉子的温度用温差电偶或辐射测热器进行检测，采用高频加热时，要用铝管把温差电偶屏蔽起来，以防发生高频感应。程序设计器可以按照预定的程序改变拉制速率和炉温，控制晶体的形状和杂质的分布。

3·2·2 坩埚 拉制 Ge 单晶时，一般使用石墨坩埚，由于 Si 在高温下会和石墨发生化学作用，所以在石墨坩埚中套上石英坩埚使用。必须使用高纯度的坩埚。

3·2·3 拉制速率 拉制速率通常以 10^{-4} — 3×10^{-2} 厘米·秒⁻¹ 左右为适当。由于炉温经常有微细的变化，所以生长出的晶体的尖端即和熔液接触的部分，不断以 10^{-4} 厘米·秒⁻¹ 左右的速度熔化或凝固，因而拉制速率如果低于这一速度便起不到拉制的作用。相反，拉制速率过快也不能拉出单晶体。

3·2·4 籽晶轴的旋转速率 在拉制晶体的过程中，要常常转动籽晶轴，目的是使坩埚内的温度分布在籽晶周围保持对称，并且可以搅拌熔液使杂质均匀。就 Ge 来说，旋转速度以 60 转/分为适当。在拉制 Si 单晶时，熔 Si 和石英坩埚发生化学作用，会把石英成分的氧和石英中的杂质硼引进熔 Si 中。因此，籽晶轴转速越快，引进的杂质就越多。所以在制备 Si 单晶时，转速普通为 1 转/分。有时使坩埚和籽晶轴以相同的速率朝相同的方向旋转，目的是在使坩埚内的温度分布保持对称，同时不使氧和硼混入熔硅中。

3·2·5 保护气体 在拉制单晶的过程中，为了防止熔融半导体氧化，常常单独地或混合地向炉内通入氢、氮、氩、氦等气体。保护气体中的微量氧和水分必须预先完全除去。氮在高频放电下会变得活泼起来，同熔 Si 发生化学反应^[49]。如果采用电阻加热方式，即使在拉制 Si 单晶时也可以使用氮气。有时不通入保护气体，而在真空中进行拉制。

3.2.6 晶体中的应变 当固相和液相如图 2·38 那样形成弯曲的交界面时, 晶体内部就会产生很大的应变^[50, 51]。图 2·39 是对产生了应变的晶体进行化学腐蚀后的情况, 可以看出, 腐蚀坑是按星状排列的^[51]。如果使用后退热器, 使热不致于从晶体表面很快逸散, 交界面就会变得平坦, 晶体中的应变也可以减小。

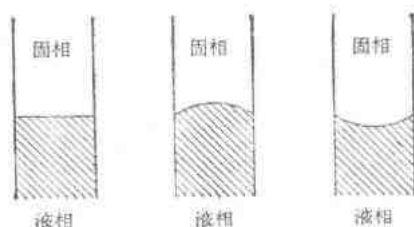


图 2-38 固液两相交界面的形状

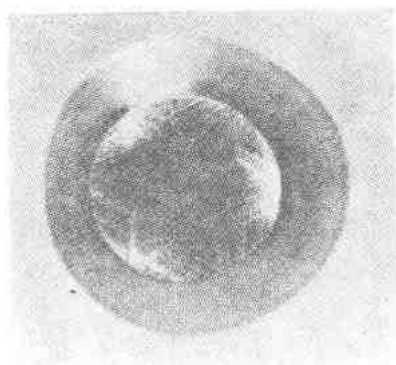


图 2-39 产生了应变的 Ge 片的腐蚀坑分布

3.2.7 杂质分布 Ge 和 Si 中杂质的分凝系数大部分小于 1, 因此, 当熔液凝固成晶体时, 杂质就从固相跑到液相中去。这就使液相中的杂质浓度不均匀, 固相和液相的交界面附近的浓度要比离开交界面处的浓度值为高。在交界面附近熔液不流动时, 有效分凝系数 k 可以由下式给出:

$$k = k_0 / [k_0 + (1 - k_0) \exp(-f\delta/D)] \quad (2.13)$$

式中 k_0 是热平衡分凝系数, f 是拉制速率, D 是杂质扩散系数, δ 是有效扩散长度。当籽晶轴旋转起来带动界面附近的熔液流动时, 杂质浓度就变得均匀起来, 于是 k 就接近 k_0 。拉制速率、转数和 k 的关系如图 2.40 所示^[52]。

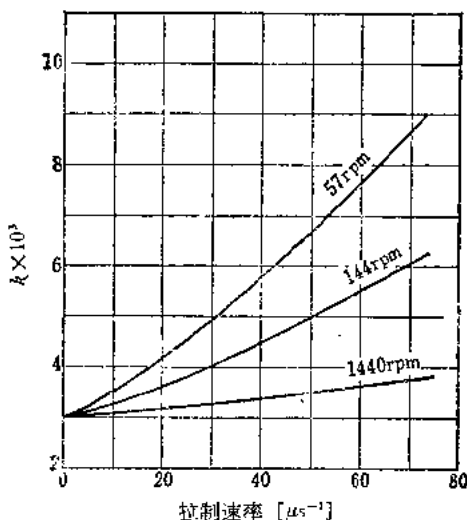


图 2.40 Sb 在 Ge 中的有效分凝系数

3.3 区域熔化法

如图 2.41 所示, 使棒状的多晶半导体和籽单晶发生接触, 然后在接触部分添加适当的杂质, 并在这一部分熔成适当长度的熔区。移动容器, 或者移动加热线圈, 使熔区从多晶棒的一端移动到另一端。熔区通过后, 多晶就变成单晶, 而且杂质沿晶锭纵向分布均匀。图 2.42 所示是采用区域熔化法制备的单晶的外观。

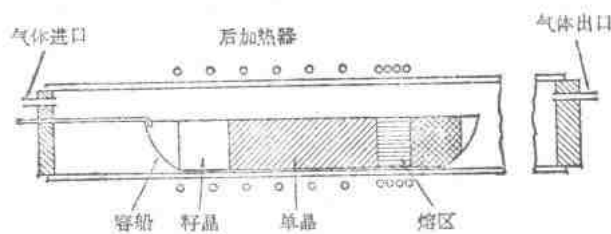


图 2-41 区域熔化炉的剖面图

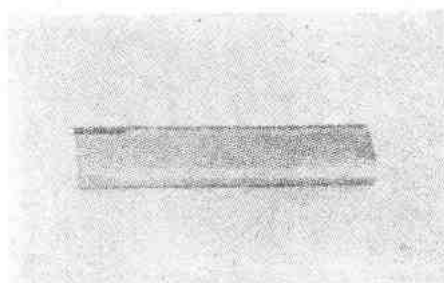


图 2-42 用区域熔化法制备的 Ge 单晶

3.3.1 设备装置 区域熔化的装置如图 2-43 所示。这种装置既可以采用高频加热,也可以采用电阻加热,不过,采用电阻加热时,装置可以比较简单,这是它的优点。但高频加

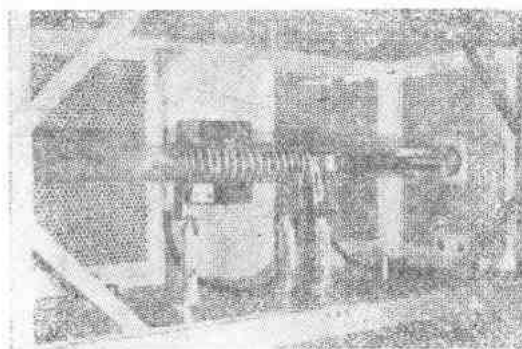


图 2-43 区域熔化装置

热可以对熔态半导体起到很好的搅拌作用,适于区域熔化法。在熔炼 Ge 时,常常把石英船内表面涂上一层炭黑,或者使用石墨船。由于 Si 没有适当的容船,可以象图 2·44 那样,不用船,仅仅靠表面张力来保持熔区^[54]。熔区通过后变成单晶的部分如果骤然冷却,晶体内部会产生应变,因此设有后加热器徐徐冷却。

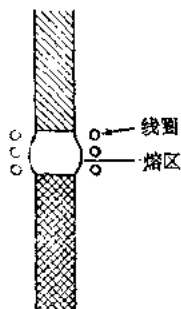


图 2·44 无坩埚区域熔炼

移动速度过大时,则熔区变长,有效分凝系数增大,从而降低杂质分布的均匀性。

3.3.3 杂质分布 采用熔化法制备晶体时,杂质沿晶锭纵向的分布在理论上可以由下式给出:

$$C_x = k C_i e^{-kx/l}$$

式中 k 是有效分凝系数, C_i 是熔区开始移动时的区内杂质浓度, l 是熔区长度, x 是单晶化部分的长度。图 2·45 示出 C_x 和 x/l 的关系。杂质的 k

3.3.2 熔区的移动速度 熔区的

移动速度以 6×10^{-3} 厘米·秒⁻¹ 为适当。

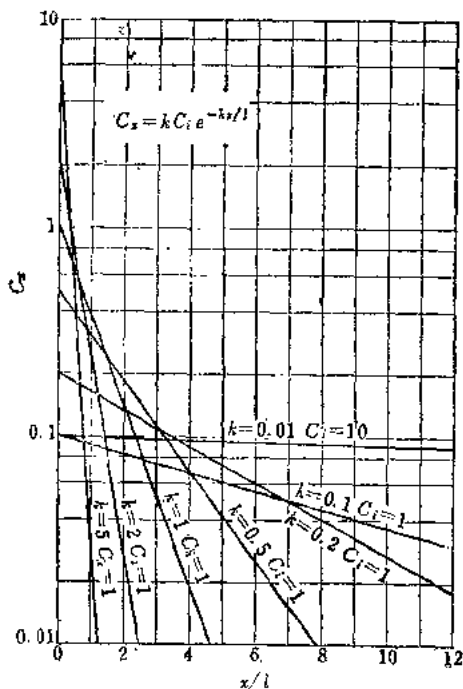


图 2·45 用区域熔化法制备的单晶的杂质分布

值越小,区域熔化的效果越大,就 Ge 来说,可以用锑(Sb)做施主,用铟(In)做受主。当熔区长度变化时,杂质分布会受到扰乱,应极力避免熔区长度的变化。

3.3.4 实际方法

腐蚀坑密度和晶体生长速率及有无后加热器有关。表 2.12 示出它们的关系。可以把晶体截面内的电阻率分布控制在 $\pm 3\%$ 以内,此外,沿晶锭纵向的电阻率分布,也可以在总长的 50% 范围内控制在 $\pm 7\%$ 以内。图 2.46 按晶锭纵向示出载流子寿命的变化,可以看出,

使用后加热器时,最初单晶化部分的载流子寿命会缩短。这是因为长时间暴露于高温下受到沾染的缘故,熔化法的特点在于能够大量生产电阻率均匀的晶体,但腐蚀坑的密度一般要比拉制法高一些。

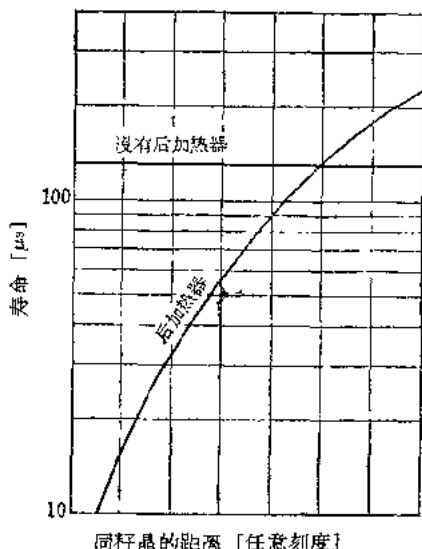


图 2.46 用区域熔化法制备的 Ge 单晶的寿命

表 2.12 用区域熔化法制备的 Ge 单晶中的腐蚀坑密度^[41]

有无后加热器	晶体生长速率 [微米·秒 ⁻¹]	腐蚀坑平均密度 $\bar{s}$ [厘米 ⁻²]	均 方 差 σ	锭 数
12 时后加热器	2.25	1560	770	39
5 时后加热器	2.25	3800	1600	3
	22.5	7000	1900	3
没有后加热器	22.5	11000	6600	5

3.4 枝蔓晶体生长^[55,56]

用这种方法生成的晶体如图 2-47 所示,是宽 2—3 毫米、厚 0.1—0.2 毫米的带状晶体,外观和拉制法、区域熔化法制备

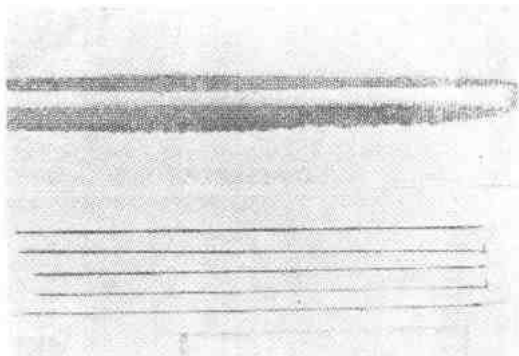


图 2-47 Ge 枝蔓晶体

的晶体完全不同。枝蔓晶体的长度受拉制装置的结构限制。枝蔓晶体不是单晶,如图 2-48 所示,它具有两个以上的双晶面^[57]。

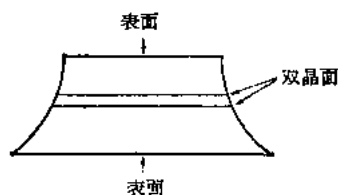


图 2-48 Ge 枝蔓晶体的截面

3.4.1 拉制方法

用长为 30 毫米左右的具有开双晶面的枝蔓晶体做籽晶。籽晶有容易生长枝蔓晶体的方向 ($[2\bar{1}\bar{1}]$ 方向) 和不容易生长枝蔓晶体的方向 ($[\bar{2}11]$ 方向), 所以要把容易生长的方向朝下夹在籽晶夹里。最初使籽晶以高于熔点 2—3℃ 的温度与熔 Ge 相接触, 在籽晶与熔 Ge 完成吻合以后, 以 $0.5—1^{\circ}\text{C} \cdot \text{秒}^{-1}$ 的速度骤然降低熔 Ge 的温度, 使之处于 10—20℃ 的过冷状态。在这种状态下, 开始以每分钟

数毫米到数十毫米的速度将籽晶往上拉。拉制条件因坩埚的形状有很大变化。

3.4.2 杂质分布 枝蔓晶体截面内的杂质分布是不均匀的,图 2·49 所示就是一个实例^[58]。杂质的这种分布和枝蔓晶体的生长机构有密切关系,这是因为杂质浓度高的部分要比浓度低的部分结晶得晚。由于拉制速率很快,杂质的分凝系数如 2·13 表所示,和热平衡时的值大不相同。一般来说,分凝系数有接近于 1 的倾向,因此沿晶锭纵向的杂质分布相当均匀。

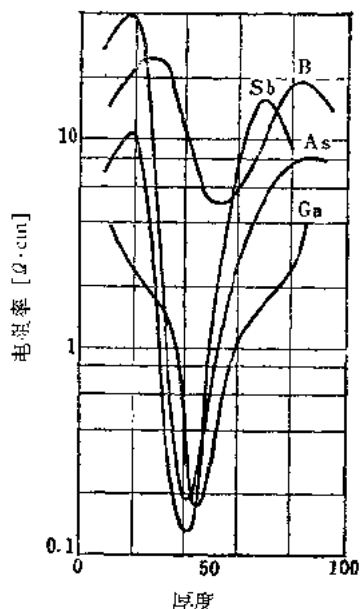


图 2·49 Ge 枝蔓晶体的厚度方向电阻率分布

3.4.3 晶体中的位错
如图 2·50 所示,晶体表面的

表 2·13 枝蔓晶体中的杂质分布^[59]

杂 质	假定没有分凝时的 电阻率预计值 [欧·厘米]	电 阻 率 [欧·厘米]	表观分凝系数	热平衡时的 分凝系数
In	20	4	5	0.001
In	2.5	7	0.4	0.001
Al	20	11	2	0.1
Al	2.5	27	0.1	0.1
Sb	20	15	1.3	0.005
Sb	2.5	12	0.2	0.005
As	20	11	2	0.06
As	2.5	0.7	4	0.06

腐蚀坑集中在中央一带。晶体具有双晶面，但寿命通常是80--100微秒左右。

3.5 从气相中生长晶体

这是从气相中使半导体淀积于衬底上的方法。就 Ge 和 Si 来说，可以用这种方法来研究薄膜，制造 pn 结；制造高纯原料等。这种方法大致可以分为真空蒸发法和化学分解法两种。

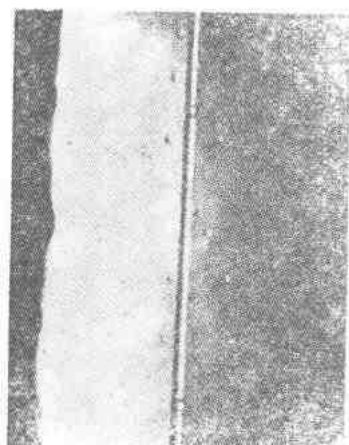


图 2-50 枝蔓晶体表面的腐蚀坑分布

3.5.1 真空蒸发法^[59]

在真空中把单晶 Ge 加热到 750°C — 800°C ，然后把 Ge 原料蒸发在上面，就可以得到厚为 10—20 微米的单晶薄膜。这样获得的薄膜，电阻率一般为 0.02 欧·厘米左右，电导类型为 P 型，这是因为薄膜内具有晶格缺陷。除 Ge 以外，石盐、硫化锌、氟化钙等也可以用作衬底。

3.5.2 化学分解法 对 Ge 和 Si 的卤化物或氢化物进行热分解，或者利用非平衡反应，可以在衬底上生成晶体。这种方法的特点是在比较低的温度下生长晶体。

[1] 热分解法 在加热到约 350°C 的 Ge 衬底上对 GeI_4 进行热分解，可以制成厚为 5×10^{-5} 厘米的单晶层^[60]。这种单晶层为 n 型，电阻率为 1—2 欧·厘米。如在 500°C 进行处理，则单晶层变成 P 型。对 GeH_4 进行热分解时，必须加热到

800℃^[61]。SiH₄ 在 500℃ 左右就进行热分解,所以可用这种方法来制取高纯 Si 原料^[62]。这样获得的晶体为多晶,可用拉制法、区域夷平法等制成单晶。

[2] 利用非平衡反应的方法

利用 $2\text{GeI}_2 \rightleftharpoons \text{GeI}_4 + \text{Ge}$ 这一非平衡反应可以在衬底上造成电导类型和电阻率各不相同的若干层 Ge 层^[63]。用这种方法来制造 pn 结时,可以象图 2·51 那样安排材料源和籽

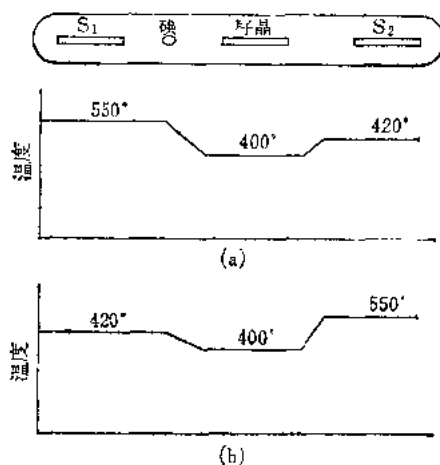


图 2·51 利用非平衡反应从气相中生长 Ge 晶体

晶。应用材料源 S₁ 时制成的为 n 型 Ge, 应用材料源 S₂ 时制成的为 p 型 Ge。如果造成图(a)所示的温度分布,可以在籽晶上生长 n 型 Ge,而造成图(b)的温度分布时,则可以在籽晶上生长 p 型 Ge。生长速率一般是 10 微米·小时⁻¹。材料源中的杂质浓度和生长层中的杂质浓度之比是,当杂质为施主时比值接近于 1,当杂质为受主时,则比 1 小得多。籽晶和材料源不必用相同的半导体,也可以使用晶格常数接近的物质,例如可以在 GaAs 上生长 Ge。

3.6 其他方法

3.6.1 布里奇曼法^[64-67]

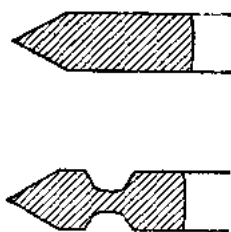


图 2.52 布里奇曼法所用的容器

这种方法是首先在密封容器内熔化半导体材料。所用的是图2.52所示的一头尖的容器。从尖头开始缓慢冷却时，则在尖头部分产生一个结晶中心，由此长成单晶。这种方法和拉制法一起，是很早以来就应用的方法，特别适于制取容易热分解的化合物半导体。用这种方法来制取 Ge 单晶的情形是很少见的，对 Si 来说，由于

没有适当的容器，也不能适用。布里奇曼法的缺点在于：液固两相以及液固两相的交界面都与器壁相接触，所以液相容易由容器受到沾染，固相容易受器壁的约束而受到很大应力作用，而且在与容器相接触的那一部分界面上，还可能产生新的结晶中心而变成多晶。为了避免这种缺点，最好不使熔制的半导体沾在器壁上，并且采用热膨胀系数和晶体差不多的容器，但是目前还很难找到能够满足这种条件的容器。一般最常用的是石英容器，采用热导率低于晶体的容器时，器壁的温度可以高于晶体中心部分的温度，从而可以防止由器壁产生结晶中心，但这样做固相的界面会发生弯曲，使晶体受到很大应力作用。

3.6.2 从溶液中生长晶体 应用拉制法和区域夷平法时，液相和固相中组元的成分是相同的。但是，即使液相和固相中的成分不相同，也可以生长晶体，例如，从水溶液中生长晶体就是这样。用这种方法制备 Si 和 Ge 的单晶时，可以使用图 2.53 所示的装置。这种装置和区域夷平法的装置一样，

所不同的是,区域夷平法是在半导体本身产生溶区,而从溶液中生长晶体时,溶区是 Au, Al 等溶剂把多晶半导体溶解在溶剂里,这种半导体便在溶剂中扩散而淀积在籽晶上,和区域

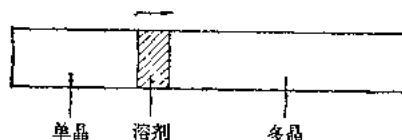


图 2-53 从溶液中生长晶体

夷平时一样,只要移动溶剂的溶区,就可以获得单晶。因为必须使溶质在溶剂中扩散,所以晶体生长速率比其他方法慢,约为 3×10^{-3} 厘米·小时⁻¹。对 Ge 来说,可以使用 Au、Sn、Pb、Zn、Ga、In 等作溶剂,对 Si 来说,可以使用 Au、Al 等作溶剂^[68,69]。在制取 Si 单晶时,如果用 Au 作溶剂,可以在 370°C 这样非常低的温度下得到单晶。但是,用这种方法制取的晶体中含有大量溶剂,所以不适于制造高纯度的半导体,但是,对于某些半导体来说,这是很出色的制取单晶的方法。例如,以求做溶剂可以从溶液中制取二氧化锡的单晶^[70]。

第四章 杂质扩散

4.1 扩散的基本概念

半导体中的杂质扩散可以用斐克定律来描述。也就是说，扩散的原子流与该位置的原子的浓度梯度成正比。这个比例系数就是扩散系数 D 。在通常情况下，对于扩散可做一维的考虑，而且只要杂质浓度不超过扩散温度下的载流子的固有浓度，就可以认为扩散系数是固定不变的。这时，扩散运动可用如下的微分方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

描述，式中 C 是杂质浓度， x 是位置， t 是时间。对此方程可以规定起始条件和边界条件来求解^[71]，下面举一些例子。

(1) 半导体表面的杂质浓度（表面浓度）固定不变的情形：

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2.15)$$

（式中 C_0 是表面浓度， erfc 是补余误差函数）

$$\operatorname{erfc} y = 1 - \operatorname{erf} y = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_y^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi \quad (2.16)$$

这是在一定蒸气压的气相内进行扩散的情形。

(2) 半导体表面上最初给定一定量 Q 的杂质的情形：

$$C = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_t}\right) \quad (2.17)$$

这是高斯分布。

(3) 表面浓度虽然一定，但半导体以一定速率蒸发的情形：在 $t > D/v^2$ 的定态，杂质分布遵从指数函数分布。

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{vx}{D}\right) \quad (2.18)$$

(式中 v 是蒸发速率， C_0 是表面浓度)

研究真空中 Si 中的扩散时，需要考虑 Si 的蒸发。

(4) 表面浓度随时间变化的情形，表面浓度按指数函数变化时，存在如下的解(a 是参数)：

$$C_0 = \exp(Da^2t)$$

$$C = C_0 \exp(-ax) = \exp(-ax + Da^2t) \quad (2.19)$$

扩散系数 D 对温度的依赖性可用下式表示：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{kT}\right) \quad (2.20)$$

(式中 ΔQ 是扩散的激活能，它和 D_0 都是依物质而定的常数请参阅表 2.14)

扩散系数对温度的依赖性如图 2.54 和图 2.55 所示，在 Ge 中 n 型杂质比 p 型杂质扩散得快，在 Si 中则与此相反。

4.2 扩散技术

4.2.1 从固相或液相中扩散^[72] 可以利用杂质的扩散制造 pn 结。这是所叙述的是利用 p 型和 n 型杂质的扩散系数之差，经晶体生长或合金结制造过程来制造 pnp 或 npn 等晶体结构等方法。

[1] 生长扩散法 首先控制相当于集电极区的单晶，然

表 2-14 Si 和 Ge 中的杂质扩散系数^[73]

扩散 元素	在 Ge 中			在 Si 中		
	D_0 [厘米 ² ·秒 ⁻¹]*	ΔQ [千卡]*	电导 类型	D_0 [厘米 ² ·秒 ⁻¹]	ΔQ [千卡]	电导 类型
B	1.8×10^9	105	p	10.5	85	p
Al	—	—	p	8.0	80	p
Ga	20.0	71	p	3.6	81	p
In	0.45	62	p	16.5	90	p
Tl	0.06	(62)	p	16.5	90	p
P	12.3	59	n	10.5	85	n
As	12.7	53	n	0.32	82	n
Sb	6.9	57	n	5.6	91	n
Bi	6.9	57	n	1033	107	n
Li	25×10^{-4}	11.8	n	23×10^{-4}	15.2	n
Mn	—	—	p	$D > 2 \times 10^{-7}$ 厘米 ² ·秒 ⁻¹ (1200°C)	—	n
Fe	—	—	p	6.2×10^{-8}	20	—
Au	12.6	52	n, p	1.1×10^{-8}	25.8	n, p
Ni	$D = 3-5 \times 10^{-5}$ 厘米 ² ·秒 ⁻¹ (800°C)	—	p	—	—	—
Cu	$D = 3-5 \times 10^{-5}$ 厘米 ² ·秒 ⁻¹ (800°C)	<5	p	$D = 10^{-5}$ 厘米 ² ·秒 ⁻¹ (1200°C)	<5	p
Zn	3.6	63	p	$D = 10^{-6}$ 厘米 ² ·秒 ⁻¹ (1350°C)	—	p
Ge	87	73.5	—	—	—	—
酸素	0.17**	46.6**	—	135 ^[74]	81	—
水 素 ^[75]	—	—	—	9.4×10^{-3}	11	—
He ^[75]	6.1×10^{-8}	16	—	0.11	29	—

* $D = D_0 \exp(-\Delta Q/kT)$, 23.06 kcal=1eV, ** 计算值^[76]

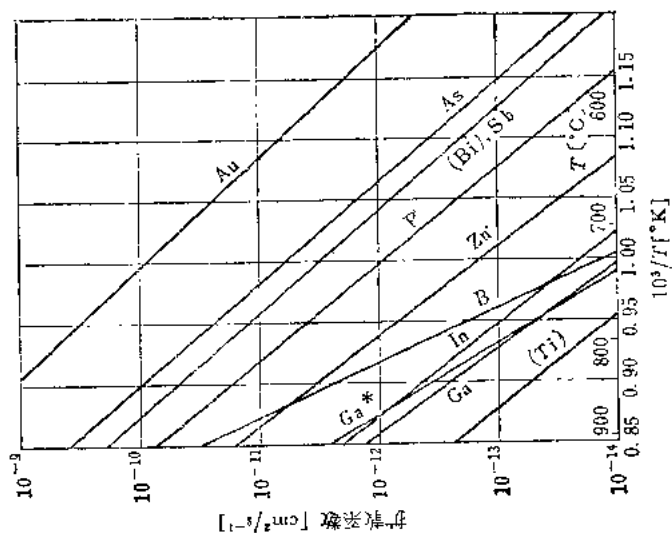


图 2.54 Ga 中施主和受主元素的扩散

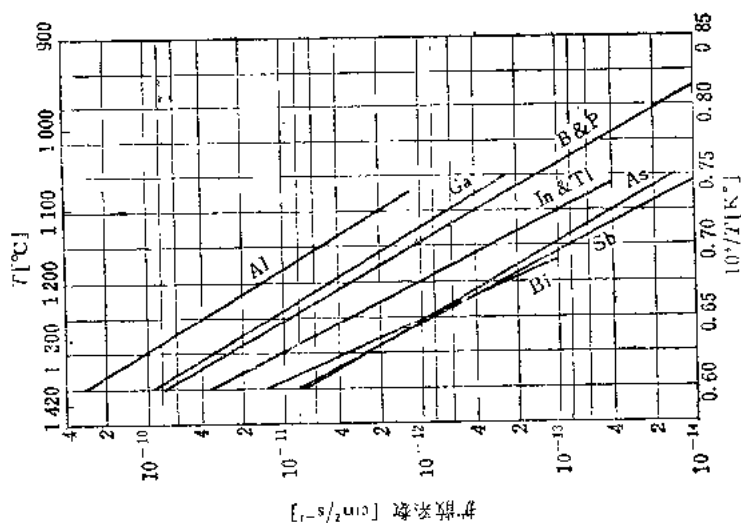


图 2.55 Si 中施主和受主元素的扩散

后在熔 Ge 中同时添加生长基极区和发射基区的杂质,使其继续(拉制)。在生长发射极区的过程中,基极用的杂质便向集电极区扩散,形成很窄的基极区。基极用的杂质的扩散系数必须大于发射极用的杂质,对 Ge 来说,这就必然形成 pnp 结构。

[2] 回熔扩散法(拉制) 先添加 n 和 P 两种类型的杂质来生长均匀的 P 型低电阻 Ge 晶体,然后再使这种单晶棒部分熔化重新凝固。由于杂质溶解度在固相中小于液相中,所以如图 2-56(a) 所示,杂质浓度在再熔融部分急剧降低,最后在高温下保持一定时间,杂质便开始扩散,根据扩散速度不同,便获得该图(b)所示的 pnp 结构。

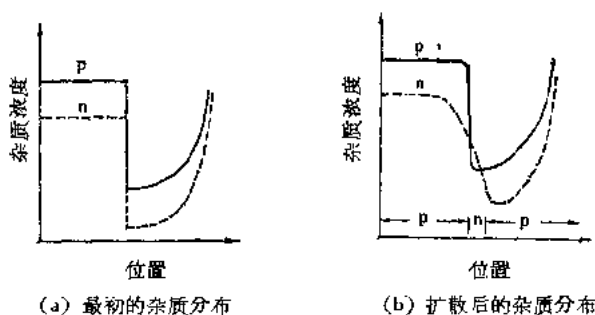


图 2-56 回熔法(Ge 的例子)

[3] 合金扩散法 在 P 型 Ge 中熔入 In + As 来制造合金型晶体管时,可以在构成合金后提高扩散温度来使 As 从 In-Ge 合金的液相中扩散,形成 n 型基极层。

[4] 外扩散法 这是利用 Ge 中杂质蒸发的方法,先添加 In 和 Sb,制成全体为 n 型的 Ge,然后放在高温和高真空中进行热处理,这时容易蒸发的 Sb 便先蒸发,在表面形成 P 型层。

4.2.2 从气相中扩散 把半导体放在杂质蒸气中用高温进行热处理时,杂质便在表面浓度保持不变的条件下进行

扩散,因此,只要控制杂质蒸气压,便能够获得所需要的表面浓度。为此,可使用两个电炉,分别加热杂质源和半导体,通过控制杂质温度获得所需要的表面浓度,并且通过控制半导体的温度获得所需要的扩散层深度(参阅图 2·57^[77,78])。至于保护气体,可以在石英管中通以气体或抽成真空进行扩散处理,在真空中进行处理时,有时可以用两头封死的管。为了防止材料的氧化,真空度需要达到 5×10^{-5} 毫米汞柱以上,还可以把掺入所需杂质的半导体作杂质源,降低杂质的蒸气压,然后在进行扩散的半导体表面造成与此相平衡的杂质浓度。

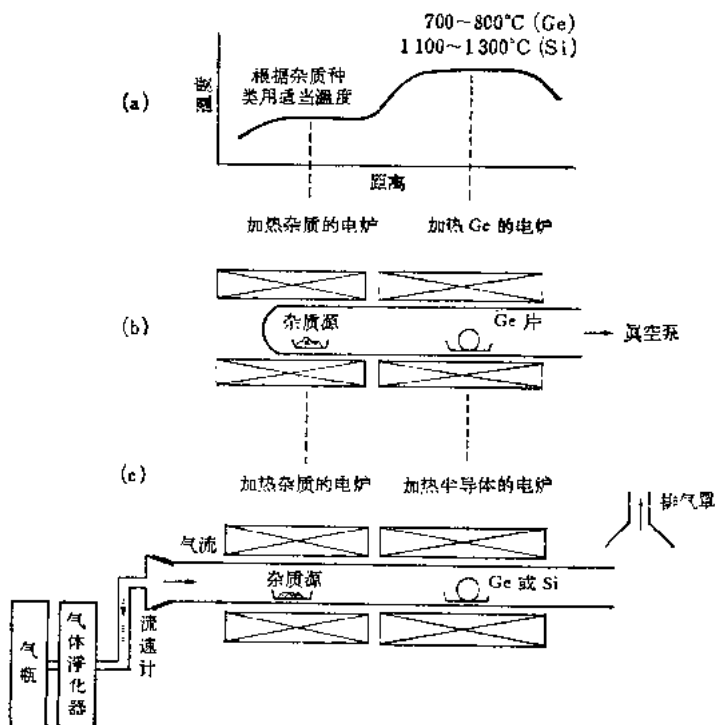


图 2-57 在气相中进行杂质扩散的装置

由于 Si 中的扩散温度高达 1000°C 以上,所以在真空中进行扩散时,必须用高频感应发生器加热,而不是用电炉加热, Si 的真空扩散装置的实例如图 2·8 所示^[80]。如果在携带气体中进行扩散,往往需要除去气体中的氧和水气,除去氧时,可以使携带气体通过 500°C 的铜纱或 750°C 的海棉钛,再不然就在携带气体中混入少量的氢,然后使气体通过 Pd 石棉,经催化作用,把氢变成水气,然后用干燥剂除去。

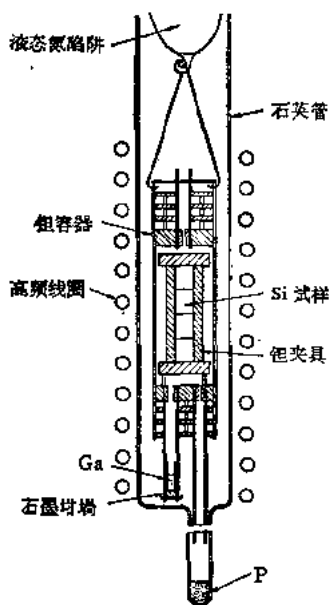


图 2·58 Si 的真空扩散装置

水气可以用适当的干燥剂除去,应用液态氧或液态氮陷阱的方法最为可靠,表 2·15 示出干燥剂的比较结果。

表 2·15 干燥剂的比较^[81]

干 燥 剂	升空气中的残留量 (毫克)
液态空气冷却	1.6×10^{-23}
五氧化二磷	2×10^{-5}
高氯酸镁	5×10^{-4}
氧化铝	0.03
氯化钙	0.14—0.25
浓硫酸	0.003

4.3 扩散层的测量法

4.3.1 扩散深度 当半导体中原来添加的杂质所形成的电导类型和扩散杂质所形成的电导类型不同时,经杂质扩散会在半导体内部形成 pn 结,可以利用这一点来确定杂质的

扩散深度。

测量微米级的深度时，可以采用对样品进行斜研磨和用干涉显微镜观察的方法^[82]。对于斜研磨的角度 1° ，深度可以在水平方向放大 50 倍（参阅图 2·59），从这种干涉条纹在样

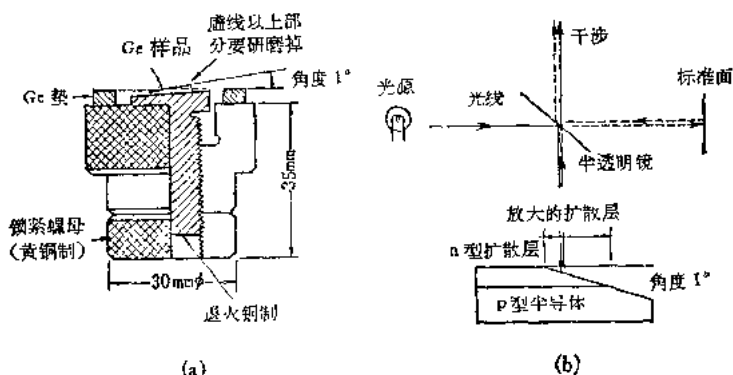


图 2·59 斜研磨用的夹具(a)和研磨好的样品及干涉显微镜的原理(b)

品面上形成部面图，求从表面到出现在斜面上的 pn 结位置的条纹数 Δn ，扩散深度 x_j 可以用下式

$$x_j = \Delta n \frac{\lambda}{2}$$

确定。式中 λ 是所用的光的波长（在钠灯为 0.5893 微米）。测量扩散深度的实例如图 2·60 所示。

应用上述方法时，必须用金刚石研磨剂对样品面进行镜面研磨，制成在光学上平整的没有反射的光制面。

确定 pn 结位置的方法有以下几种：

(a) 温差电法(热探针法) (图 2·61) 用加热器加热钢探针或钨探针，然后使探针在斜面上滑动来测量温差电电压，当热探针通过 pn 结时，电压符号便反转，利用这个原理可以确定结的位置。

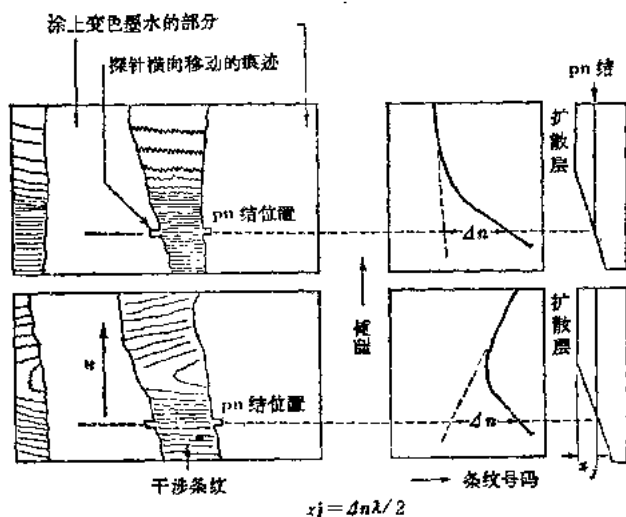


图 2-60 用斜研磨面的干涉条纹确定 pn 结的位置

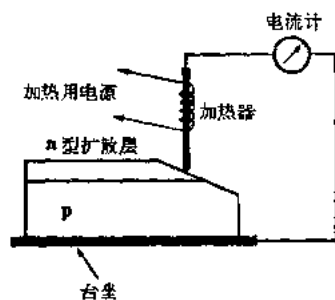


图 2-61 用热探针来确定 pn 结的位置

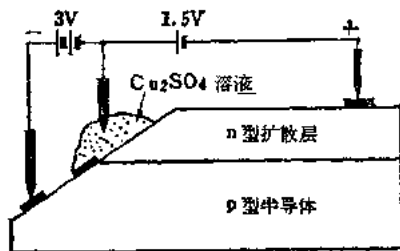


图 2-62 在 pn 结的 p 型一边镀铜的方法

(b) **整流法** 使探针轻轻触在样品表面滑动，然后在示波器上观察探针对样品的整流特性，当探针通过结的位置时整流特性便反转，利用这一点可以确定结的位置。

(c) **光电法** 在样品上的一个电极和探针之间联接高阻抗电压表，然后用强光照射样品，同时使探针在样品斜面上移

动,那么当探针通过结的位置时,便可以观察到光电电压的变化。

(d) 电压分布法 在pn结通以反向电流,然后用可动探针测量样品面上的电压分布,这时,显示不连续的地方便是结的位置。

(e) 染色法 用图2·62的方法,可以在稀硫酸铜溶液中只对Ge和Si的P型层部分镀铜^[82]。此外,对Si来说,还有用无电极法在结的一边染色的方法。在稀硫酸铜液50毫升中滴入几滴氢氟酸(HF),这种液体在强光下可以使铜沉积于n型层上。另外HF和HNO₃(硝酸)之比为100:0.5—0.1的溶液可以把P型层染成黑色。使照片上显出pn结的一个实例如图2·63所示。

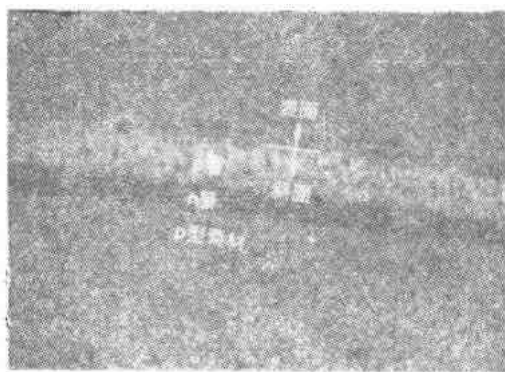


图2·63 用铜对n层染色的pnp结构的照片

在上述方法中,温差电法和染色法比较简单,最常使用。

4·3·2 表面浓度的确定 在保持表面浓度不变的条件下进行扩散时,半导体中的扩散杂质分布为(参阅本编4·1节):

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_j}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

设最初添加在半导体中的杂质浓度为 C_B ，由于 $C = C_B$ 的位置就是结的位置 x_j ，所以

$$C_B = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x_j}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

C_B 可以由电阻率 ρ 的测量中作为 $C_B = 1/q\mu\rho$ (其中 μ 是载

流子迁移率)求出，根据扩散条件， D 和 t 是已知的，由此可见，根据扩散层深度 x_j 的测量值，应用上式可以把表面浓度 C_0 计算出来。

对于其他扩散条件，也可以应用

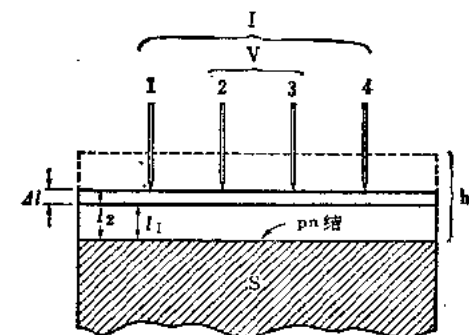


图 2-64 用四探针法测量表面电阻

本编 4.1 节所叙述的式子求出表面浓度。

用探针法测量扩散层表面的电阻(参阅图 2.64)，再以下式

$$\rho_s = \frac{V}{I} \cdot \frac{\pi}{I_n 2} = 4.5324 \frac{V}{I}$$

求出表面电阻 ρ_s ，那么和上述扩散层深度 x_j 的测量值结合起来，就可以从图中求出表面浓度(图 2.65—图 2.68)^[33,84]。图中仅示出遵从补余误差函数分布的情形。

4.4 扩散技术中存在的问题

4.4.1 平整的面 在扩散中，表面的凹凸会直接成为结面的凹凸，要想改善结的电学特性，必须制成平整的表面。

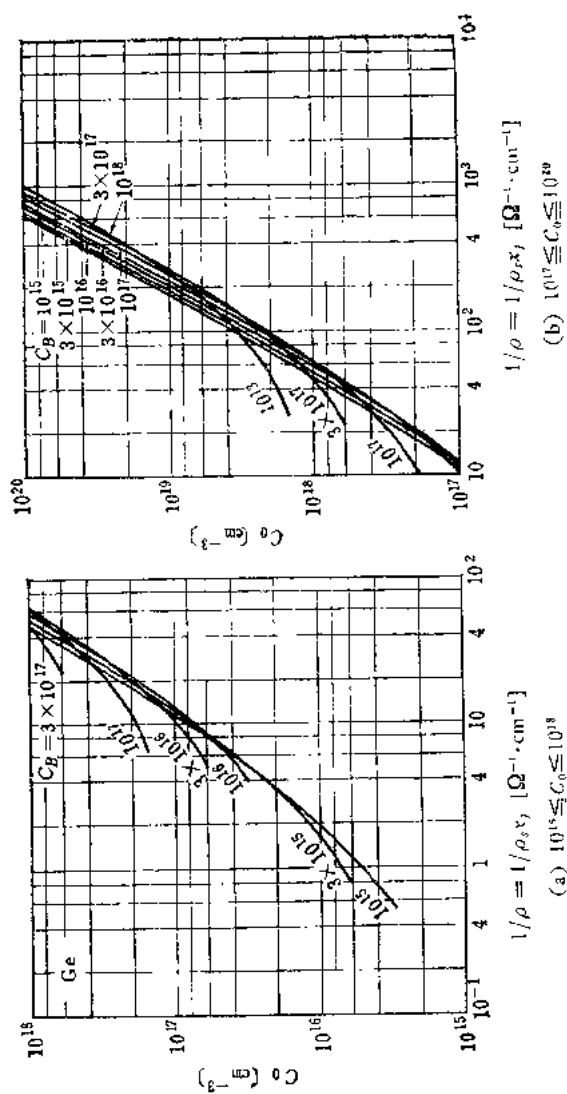


图 2.65 表面浓度和表面电势关系图, Ge 中的 Δ 型扩散层, 补充函数分布

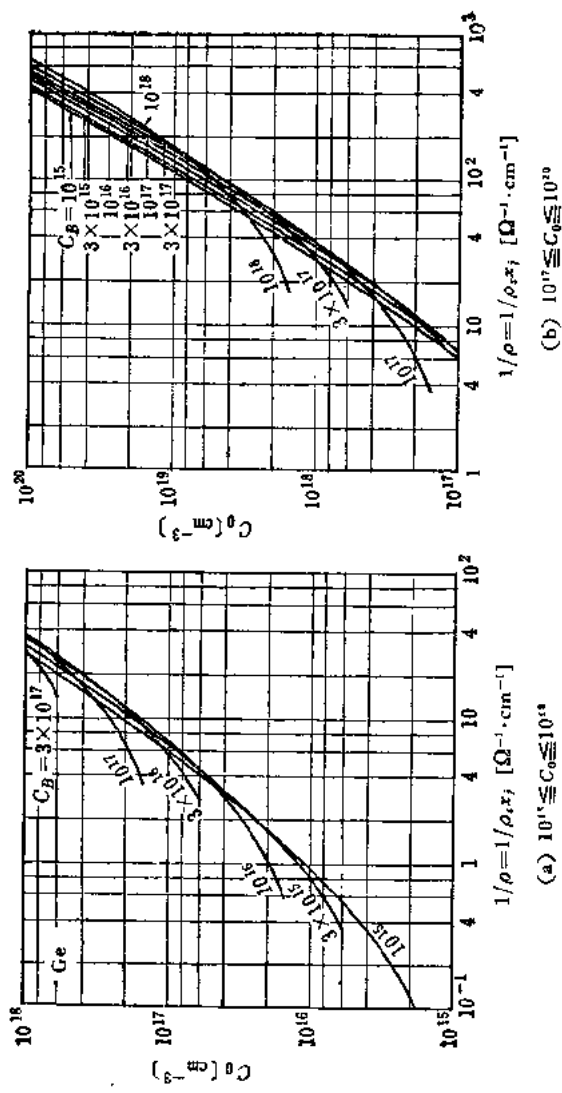


图 2-66 表面浓度和表面电导率关系图, Ge 中的 p 型扩散层, 补余误差函数分布

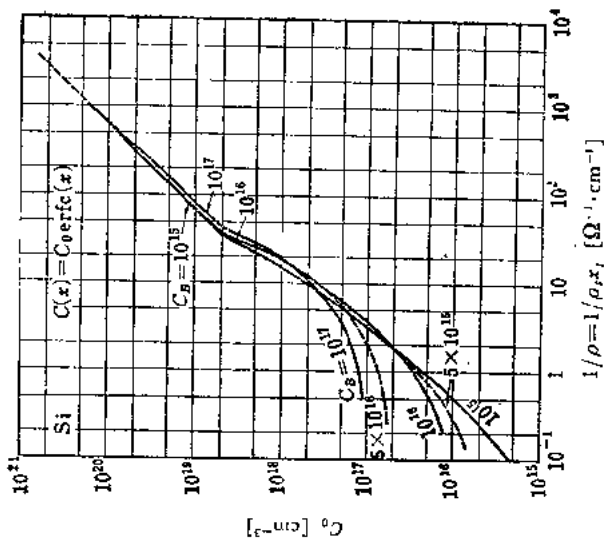


图 2.67 表面浓度和表面电导率关系图, Si 中的 n 型扩散层, 补充误差函数分布

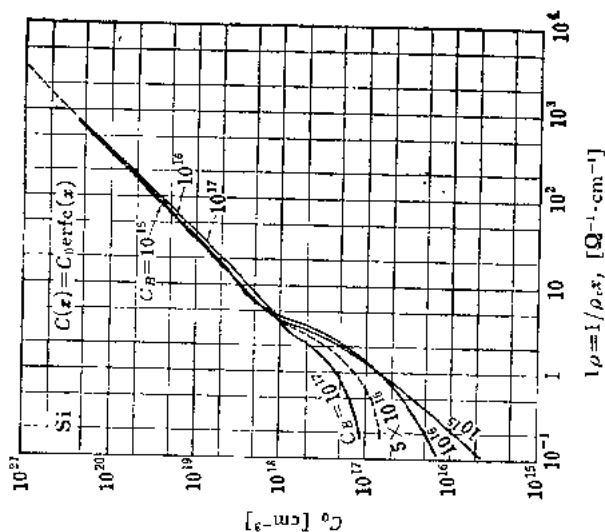


图 2.68 表面浓度和表面电导率关系图, Si 中的 p 型扩散层, 补充误差函数分布

此外,在测量扩散层深度时,也必须象本编 4·3·1 节所述的那样,把样品研磨成镜面。

把样品研磨成镜面,有机械的方法和化学的方法。前者是用金刚石研磨剂或氧化铝粉在软布上进行研磨的方法,在进行扩散前为了保持表面的清洁可进行几秒钟的腐蚀,并注意不要弄糙所获得的镜面。对于 Ge 可使用 2 号液;对于 Si 可使用 CP-4 液的改良液。

化学的方法是只依靠腐蚀液在样品上造成镜面,所以使用的腐蚀液必须不致使样品因位错而产生腐蚀坑,能够获得平整的表面。对 Ge 来说,可以使用 CPD-2 液^[85],对 Si 来说可以使用从 CP-4 液中除去溴 (Br_2) 的腐蚀液。

用机械的方法研磨镜面时,表面上会留下切断和研磨中所加上的应力,所以作为制造半导体器件的扩散样品来说,应该采用化学研磨的方法。只要除去 50—100 微米的表面层,就可以得到完整的单晶面。用电子衍射法观测的切割和研磨引起的应变层的厚度如图 2·69 所示^[86]。上述腐蚀液的组成如表 2·16 所示。

表 2·16 腐蚀液的组成(容量比)

成 分 \ 腐蚀液	2 号液 ^[87]	CPD-2 液 ^[85]	CP-4 液 ^[87]	Si 用的 CP-4 液
硝 酸 HNO_3	1	15	5	5
氢氟酸 HF	1	15	3	3
醋 酸 CH_3COOH	—	—	3	3
溴 Br_2	—	0.02	0.6	—
水 H_2O	4	—	—	—

4·4·2 热处理引起的电阻率变化^[88,89] 扩散等于同时进行高温热处理,所以这时电阻和寿命的变化便成为值得考虑的问题。就 Ge 来说,铜的扩散会引起受主的增加现象,通

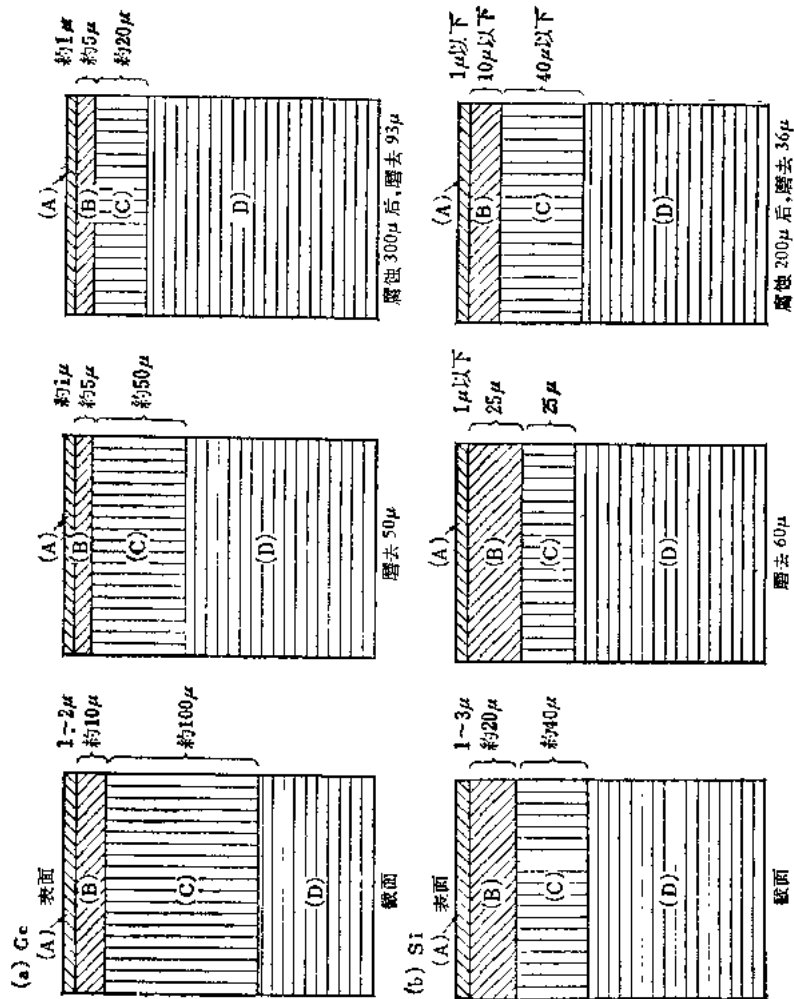


图 2-69 Ge 或 Si 单晶的加工应变(A)多晶层(B)块状结构(C)应变层(D)完美晶体

常其浓度为 10^{14} — 10^{17} 厘米⁻³ 左右,使用电阻率大致在 10 欧·厘米以上的样品时会受到很大影响,但如采取适当的措施,就可以基本上消除这种影响。例如用下述的方法可以把沾染控制在 10^{13} 厘米⁻³ 以下,这些方法是:充分考虑扩散处理时所用石英管的材料,用酸进行洗涤,在 900℃ 进行几小时的热处理,使用将脱离子水再蒸馏后获得的水,使用强腐蚀液 (CPD-2 液或 CP-4 液) 等。

据报告,除去铜时可以采用如下的方法: (1)浸渍于浓氰化钾溶液中。 (2)在 900℃ 左右的真空中长时间加热,把铜蒸发掉。 (3)利用铁、黄金、铅等金属的吸收作用。 (4)在添加水气的氧中以 500℃ 左右的温度进行热处理。

Si 中含有氧,在热处理时会引入附加的施主 (参阅本编 7·2·2 节)。在 1000℃ 以上进行热处理时,还会观察到不是起因于氧的电阻率变化 (引入 10^{14} 厘米⁻³ 左右的附加受主)^[90]。据估计,这是铁引入的附加施主^[90]。附加受主的浓度取决于冷却速度和处理温度。和 Ge 的情形一样,在湿氧中进行热处理时,由此引起的电阻率变化较小。

4·4·3 表面浓度的控制 如图 2·57 那样,用真空石英管在杂质元素的蒸气中进行扩散时,改变杂质源的温度就可以使杂质蒸气压发生变化,据此可以控制半导体表面的杂质浓度。在 Ge 中扩散 Sb 时的一个例子如表 2·17 所示^[78]。

表 2·17 对 Ge 采取真空扩散法时 Sb 的温度和表面浓度的关系举例^[78]

Sb 温度[℃]	350	400	450	500	550	600	650	700
表面浓度 [厘米 ⁻³]	5×10^{15}	6.5×10^{15}	1×10^{16}	1.7×10^{16}	3.2×10^{16}	8.5×10^{16}	2.1×10^{17}	4.4×10^{17}

表 2-18 抑制杂质扩散的 Si 氧化膜的保护作用^[91]

携带气体	扩散材料		扩 散 件		Si 表面 的类型		表面电阻 ρ_s [欧/□]		扩散深度 x_j [微米]		表面浓度 C_j [厘米 ⁻³]	
	材料	温度 [°C]	时间 [分]	温度 [°C]	有氧化膜	无氧化膜	有氧化膜	无氧化膜	有氧化膜	无氧化膜	有氧化膜	无氧化膜
N ₂ -H ₂ O (30°C)	As ₂ O ₃	235	130	1100	p	n	—	340	—	0.7	—	5×10 ¹⁸
			60	1200	n	n	3650	130	0.4	1.5	3×10 ¹⁷	7×10 ¹⁸
			30	1300	n	n	680	160	2.1	3.6	3×10 ¹⁷	1×10 ¹⁸
	B ₂ O ₃	1250	30	1250	n	p	—	76	—	5.1	—	7×10 ¹⁸
			1360	30	1300	p	p	550	7.7	2.3	13.8	3×10 ¹⁸
	P(red)	220	180	1100	n	n	2560	195	0.5	2.4	4×10 ¹⁷	1×10 ¹⁸
			30	1300	n	n	885	170	3.6	7.4	8×10 ¹⁶	4×10 ¹⁷
	Sb ₂ O ₄	900	30	1300	n	n	1370	140	1.0	4.9	3×10 ¹⁷	6×10 ¹⁷
	H ₂ -H ₂ O (30°C)	As ₂ O ₃	235	60	1200	p-n	n	—	330	—	1.3	—
30				1300	n	n	680	86	2.1	3.7	3×10 ¹⁷	2×10 ¹⁸
B ₂ O ₃		1300	30	1300	p	p	1.1	1.1	14.0	14.0	2×10 ¹⁹	2×10 ²⁰
P(red)		220	30	1300	n	n	745	150	3.6	5.6	1×10 ¹⁷	4×10 ¹⁷
Ga ₂ O ₃		900	40	1200	p	p	1890	1835	5.8	5.8	6×10 ¹⁵	6×10 ¹⁶
			30	1300	p	p	675	675	9.1	9.1	1×10 ¹⁵	1×10 ¹⁷
Sb ₂ O ₄		900	30	1300	p	n	—	160	—	5.6	—	4×10 ¹⁷
Dry O ₂	As ₂ O ₃	235	30	1300	n	n	545	235	2.0	3.1	3×10 ¹⁷	5×10 ¹⁷
	B ₂ O ₃	1300	30	1300	n	p	—	6.8	—	13.9	—	3×10 ¹⁹
P ₂ O ₅	220	180	1100	n	n	1390	0.9	0.9	3.8	3×10 ¹⁷	7×10 ¹⁸	
		30	1300	n	n	0.45	0.44	19.1	20.1	3×10 ¹⁶	3×10 ²⁰	

表 2-19 携带气体的组成对 Si 中 Ga 扩散的效应^[27](扩散时间 1 小时, Si 为 1200°C, GaO₃ 为 950°C)

携 带 气 体	表 面 电 阻 [欧/□]	扩 散 层 [微米]	表面浓度 C_0 [厘米 ⁻³]
H ₂ -H ₂ O (0°C)	149	6.6	3.4×10^{18}
H ₂ -H ₂ O (30°C)	361	6.1	1.5×10^{18}
H ₂ -H ₂ O (50°C)	1455	4.3	1.4×10^{18}
H ₂ -H ₂ O (70°C)	>6000	2.5	$<6 \times 10^{17}$

就 Si 来说, 一般用所要扩散的金属的氧化物作杂质源, 在携带气体中进行扩散。在氢或氮等非氧化性气体中进行扩散时, 样品表面会受到严重的腐蚀甚至穿孔, 所以要使用氧化性气体, 或者预先在表面形成一种氧化薄膜加以保护。这种氧化膜在扩散时依杂质的种类显示选择性的掩蔽作用。这种情况如表 2-18 所示^[9]。用 H₂-H₂O (30°C) 作携带气体时,

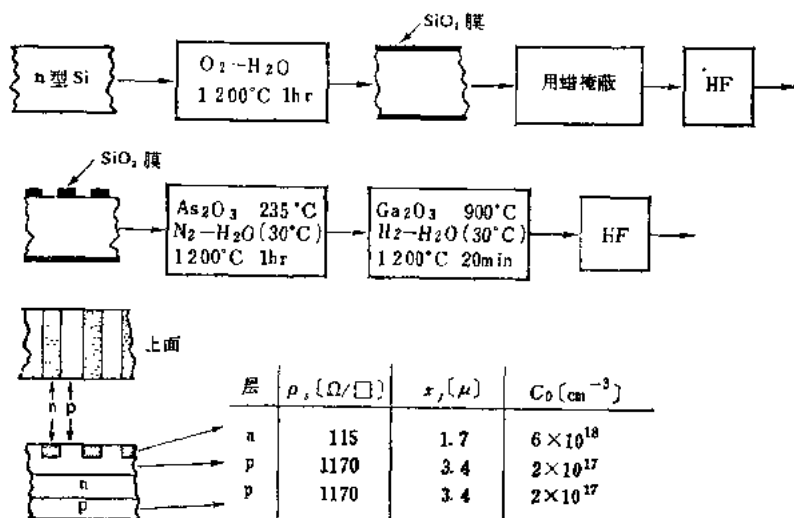


图 2-70 用 Si 氧化膜的选择性保护作用来控制杂质扩散的晶体管结构的制造方法

B 和 Ga 没有显示掩蔽作用。

携带气体的组成也对扩散状况有影响^[92]。表 2·19 中举例示出携带气体的组成对于 Ga 在 Si 中的扩散的效应。

利用选择性掩蔽作用来制造晶体管结构的例子如图 2·70 所示。此外，在 Si 上形成氧化膜时，氧化膜的厚度在湿氧中氧化时可以用下式表示^[93]：

$$x^2[\mu^2] = 1.15 \times 10^5 \exp\left(-\frac{1.8[\text{eV}]}{kT[^\circ\text{K}]}\right) t[\text{h}] \quad (2\cdot21)$$

式中 t 是氧化时间， T 是氧化温度。

第五章 鍺和硅的电学性质

5.1 能带结构^[94,95]

Ge 和 Si 的晶体结构是金刚石类型, 它的原子排列如图 2·71 所示. 每一个原子, 例如图中的原子 0, 周围有原子 1、2、3、4 它们按四面体型排列, 中心原子同四面体各顶点上的原子用四个共价键结合在一起.

关于半导体的能带结构已在第一编半导体物理中作了详细讨论, 这里只示出 Ge 和 Si 的能带结构模型 (图 2·72) 和与此有关的数值 (表 2·20). 表中 E_g 是禁带宽度, n, p 分别是电子和空穴的浓度, n_i 是本征载流子浓度, ρ_i 是电阻率, m_n, m_p 分别是电子和空穴的有效质量, m_0 是自由电子的质量, np

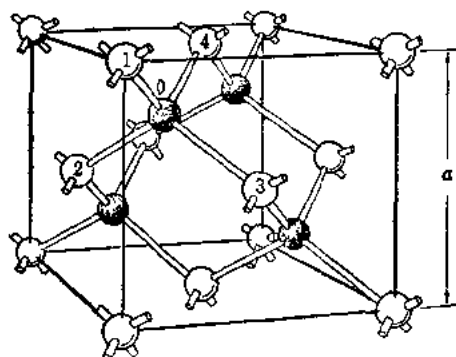


图 2·71 金刚石类型晶格的模型, 在中心原子 0 周围, 原子 1、2、3、4 排列成四面体型

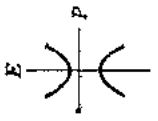
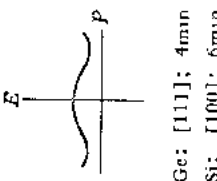
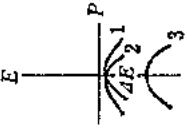
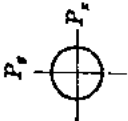
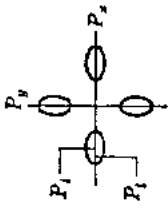
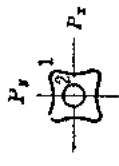
	简单的模型	Ge, Si 的导带	Ge, Si 的满带
能量对晶体动量		 Ge: [111]; 4 min Si: [100]; 6 min	 Ge: $\Delta E=0.28\text{ eV}$; Si: $\Delta E<0.05\text{ eV}$
等能面	 $E = \frac{p^2}{2m}$	 Ge: $m_l=1.6m_0$; $m_t=0.087m_0$ Si: $m_l=0.97m_0$; $m_t=0.19m_0$	 Ge: $m_1=0.3m_0$; $m_2=0.04m_0$ Si: $m_1=0.5m_0$; $m_2=0.16m_0$

图 2.72 Si 和 Ge 的能带结构

积 ($= n_i^2$) 的式子对 Ge 来说在 300—500°K 的范围, 对 Si 来说在 400—700°K 的范围内可以成立。

表 2-20

物 理 量 \ 半 导 体	Ge	Si
E_G (0°K)	0.75eV	1.153eV
E_G (300°K)	0.67eV	1.106eV
n_i	$3.1 \times 10^{13} T^{3/2} \exp$ $(-0.785/kT)$	$1.5 \times 10^{13} T^{3/2} \exp$ $(-2.21/kT)$
n_i (300°K)	$2.4 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$	$1.5 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$
ρ_i (300°K)	$47 \Omega \cdot \text{cm}$	$2.3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$
m_n^* (4°K)*	$0.55 m_0$	$1.1 m_0$
m_p^* (4°K)*	$0.37 m_0$	$0.59 m_0$

* $m_n^{*3/2} = g_c (m_i m_l^2)^{1/2}$, $m_p^{*3/2} = m_{p1}^{*3/2} + m_{p2}^{*3/2} = m_{p1}^{*3/2} + m_{p2}^{*3/2}$ (参阅图 2.72)

5.2 杂质效应

兹将 Ge 和 Si 中的杂质态^[96]和禁带中的相对位置关系一起示于图 2.73 和图 2.74。左右的排列大体上按照元素周期表中的位置, 括弧里的符号表示施主 (D) 或受主 (A) 的区别。在禁带中心以下, 是从导带顶测量的能量值, 在禁带中心以上, 是从导带底测量的能量值, 这些能量值分别注于各能级的下边。这些能量值是杂质浓度低时的数值。

就 Ge 来说, 除 Au 的施主能级和 Li 例外, 可以用掺入晶格内的置换型杂质来说明电导类型。如果费米能级足够低, 则 Au 失去一个价电子成为稀有气体电子构型。象 Zn 那样有两个受主能级的元素, 低能级可以用中性原子得到一个电子来说明, 高能级可以用 Zn^- 离子得到一个电子来说明。Li 掺入到晶格间隙位置, 它失去一个电子而变成稀有气体电子

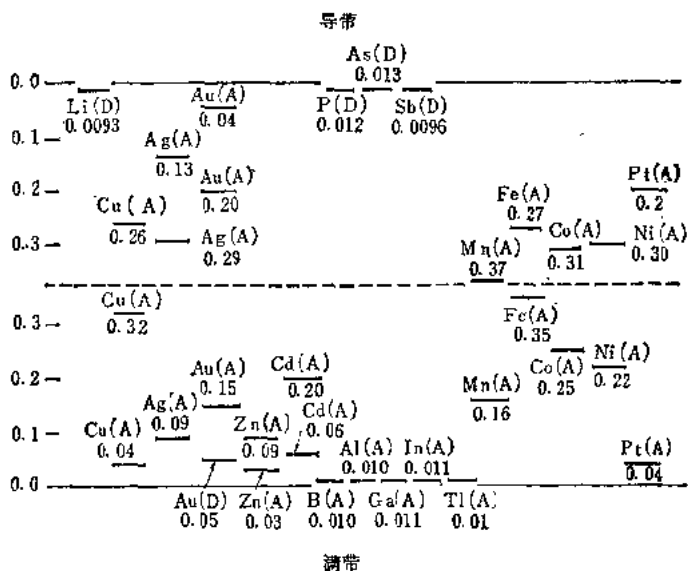


图 2-73 Ge 中的杂质态。禁带中央(虚线)以上的能量是从导带测量的,中央以下的能量是从满带测量的。

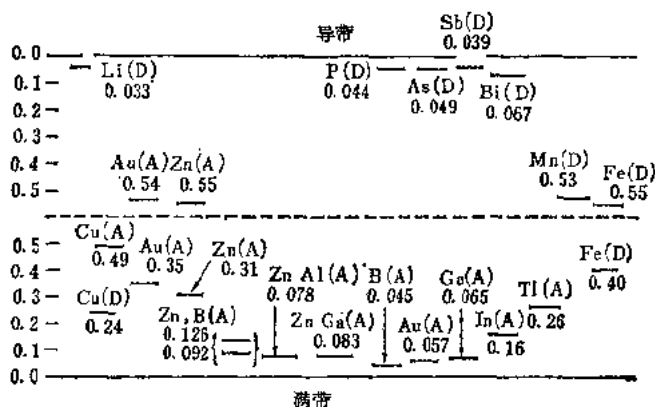


图 2-74 Si 中的杂质态

构型。Cu 或 Ni 的扩散速度很大，但能级大体上和置换型原子相符合。用下述理由来说明这种情况：Cu 或 Ni 能够占据置换型和间隙型两种位置，其比率可以由温度的函数确定^[97]。

就 Si 来说，III、V 族杂质和 Li 可以和 Ge 的情形一样进行说明，对于其他元素便不能进行同样的说明。Au 所以只有一个受主能级，据估计是其他两个受主能级已进入导带中，和在 Ge 中不同，Fe 和 Mn 在 Si 中成为施主。这可能因为它们扩散得快，占据了晶格间隙位置的缘故。

上面的讨论是在杂质原子互相独立这一假设下进行的，但也有情况与此不同的例子^[98]，这就是 Si 中的氧，它与晶格内其他氧原子的键合关系，和本编 4.4.2 节所述的热处理效应有关（参阅本编 7.2.2 节）。另外一个例子是在 P 型 Si 中扩散 Zn 的情形^[99]，Zn 掺入和 III 族元素相邻的格点，同 III 族元素组成键合体。这样，原来的受主能级消失，重新形成数目大致相同的浅受主能级（参阅图 2.74）。

Ge 和 Si 中的杂质元素的溶解度曲线如图 2.75 和图 2.76 所示^[100]。至于气体的溶解度则如表 2.21 所示。

表 2.21 Ge 和 Si 中的气体的溶解度

$$S = S_0 \exp(-\Delta H/kT)$$

气 体 种 类	在 Ge 中		在 Si 中	
	S_0 [厘米 ⁻³]	ΔH [千卡]	S_0 [厘米 ⁻³]	ΔH [千卡]
氧	$2.2 \times 10^{18*}$	2.76	$1.8 \times 10^{18*}$	22
氢	—	—	2.4×10^{21}	43
氮	1.4×10^{15}	13	6.5×10^{14}	11

* 在熔点时的最大溶解度。

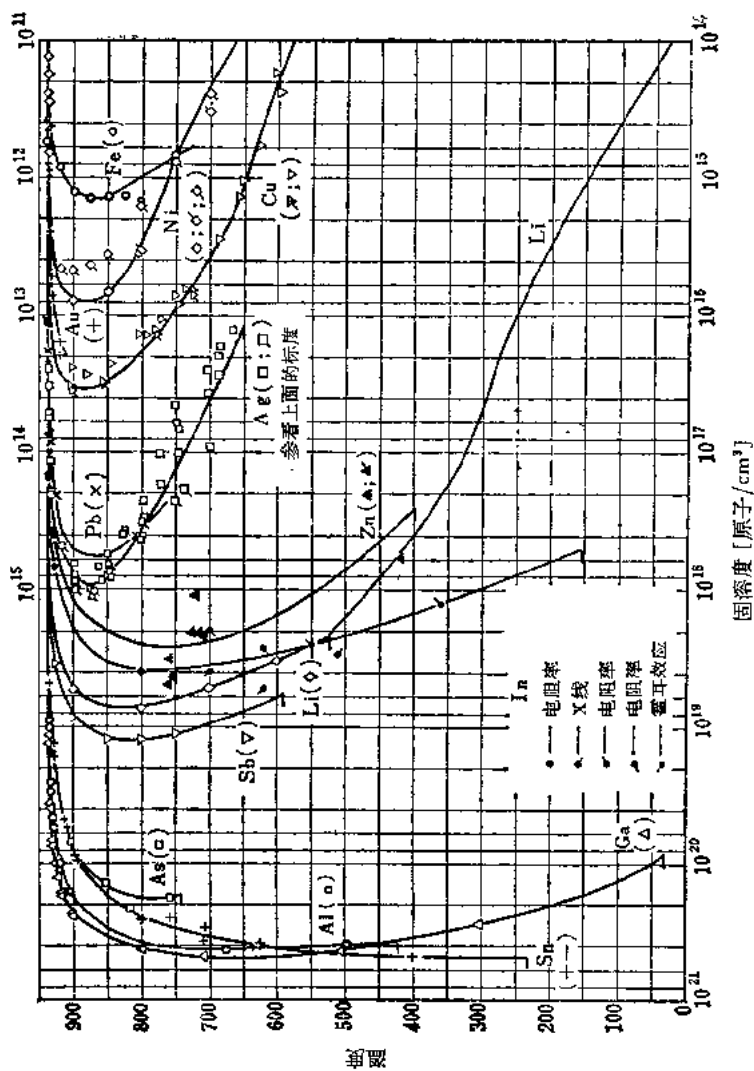


图 2.75 Ge 中杂质的溶解度

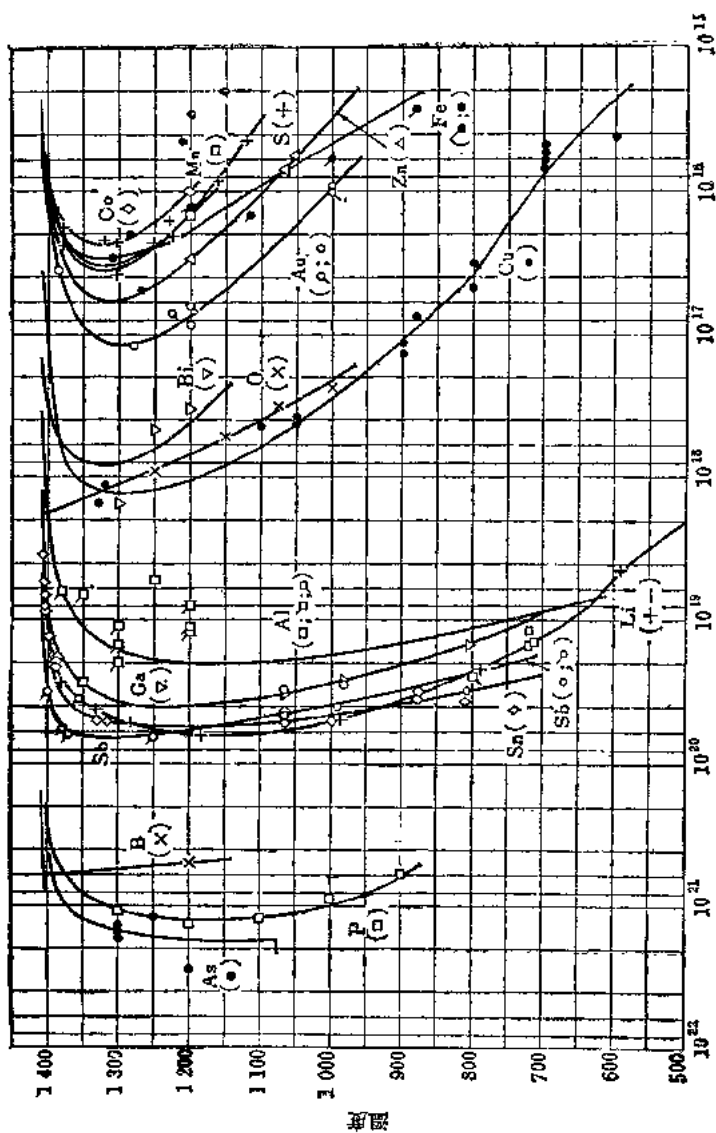


图 2.76 Si 中杂质的溶解度

5.3 电学性质

对于图 2.72 所示的 Si 和 Ge 的能带结构, 可以期望电导率迁移率和漂移迁移率相符合。300°K 时的高电阻率的 Ge 和 Si 中的漂移迁移率的实验值如表 2.22 所示^[9]。这个值就是就杂质散射可以忽略的高纯度样品测量的, 表示晶格散射引起的晶格迁移率。

表 2.22 300°K 时的晶格迁移率 (单位: 厘米²·伏⁻¹·秒⁻¹)

载流子	Ge		Si	
	漂移迁移率	霍耳迁移率	漂移迁移率	霍耳迁移率
电 子	3900±100	3950±250	1350±100	约 1900
空 穴	1900±50	约 3400 (在 3000 奥下)	480±15	约 425

漂移迁移率随温度的变化关系如表 2.23 所示。这种变化关系比对于晶格迁移率所设想的 $T^{-3/2}$ 定律要强烈。其原因是, 对于 Ge 和 P 型 Si, 可以用声波模散射和光波模散射的适当的组合来说明, 而对于 n 型 Si, 则可以用由于声子吸收从一个谷散射到另一个谷的散射机构来说明。

表 2.23 晶格迁移率随温度的变化关系 (单位: 厘米²·伏⁻¹·秒⁻¹)

载流子	Ge		Si	
	迁移率	温度范围	迁移率	温度范围
电 子	$4.9 \times 10^3 T^{-1.56}$	100—300°K	$(2.1 \pm 0.2) \times 10^3 T^{-2.5 \pm 0.1}$	160—400°K
空 穴	$1.05 \times 10^3 T^{-2.33}$	125—300°K	$(2.3 \pm 0.1) \times 10^3 T^{-2.7 \pm 0.1}$	

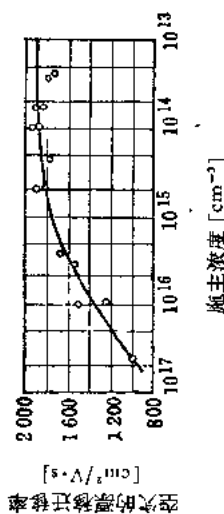
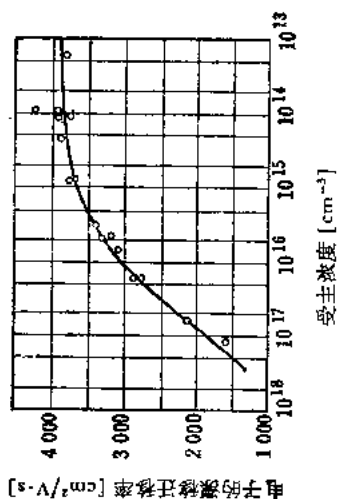


图 2.77 Ge 中的电子和空穴的漂移迁移率与杂质浓度的关系曲线

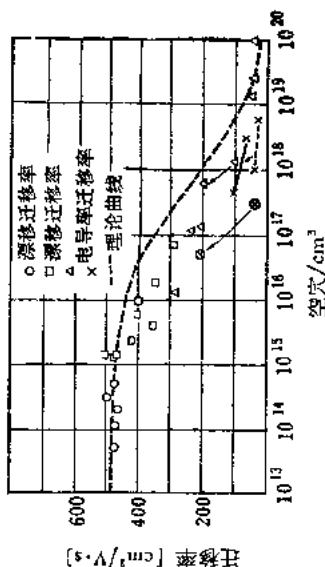
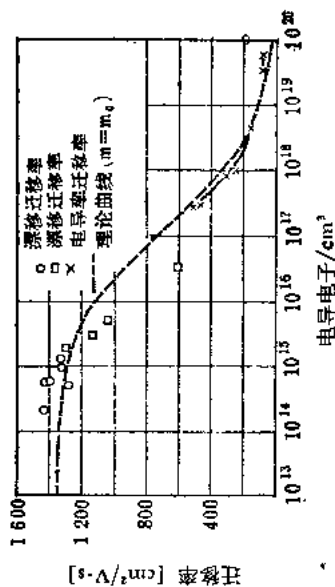


图 2.78 Si 中的电子和空穴的漂移迁移率与杂质浓度的关系曲线

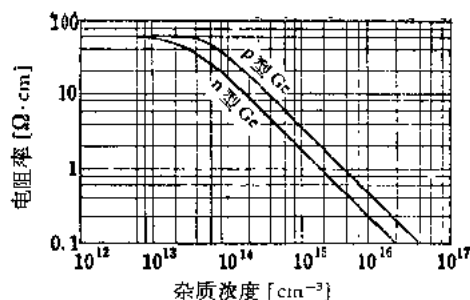


图 2-79 Ge 中的杂质浓度与电阻率的关系曲线 (I)

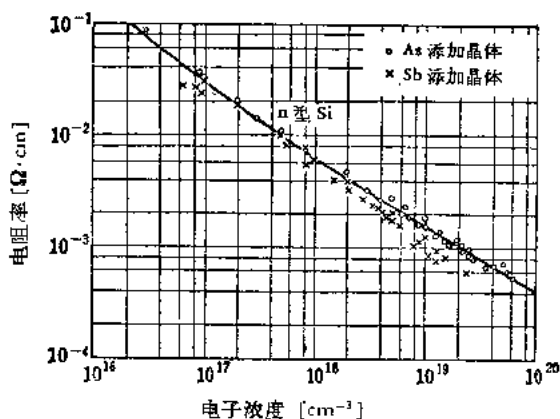
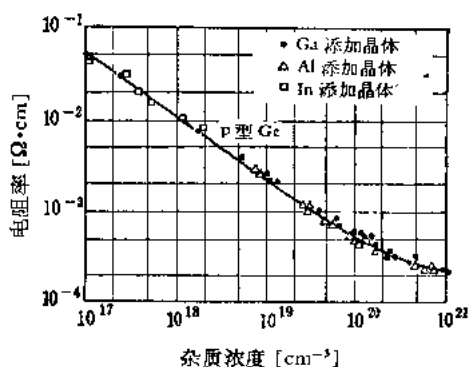


图 2-80 Ge 中的杂质浓度与电阻率的关系曲线 (II)

霍耳迁移率和电导率迁移率的比值对于声波模散射来说等于 $3\pi/8$ 即 1.18。对于光波模散射或光波模散射和声波模散射的组合来说,这个比值在 1.18—1 之间。表 2·22 中的两种迁移率的比值和 1.18 的差,可以用实际的能带结构来说明。

就 Ge 和 Si 测量电离杂质浓度引起的迁移率和电阻率的关系

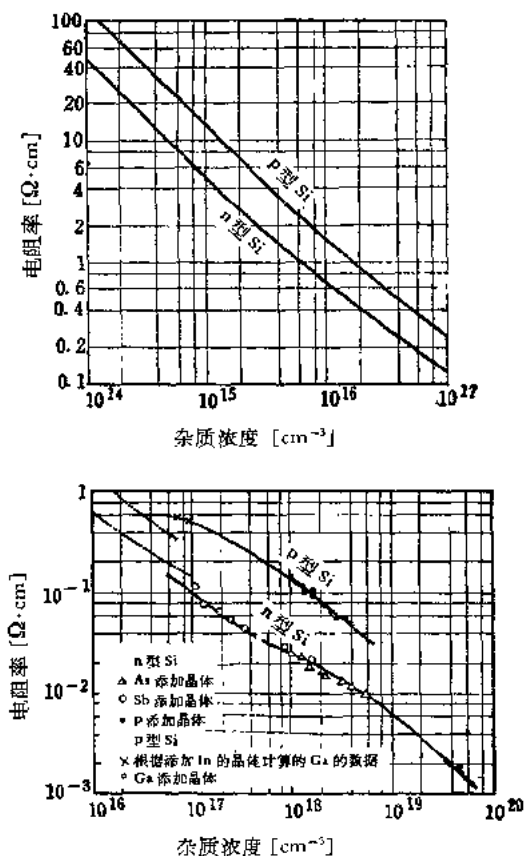


图 2·81 Si 中的杂质浓度与电阻率的关系曲线,下
图的虚线表示上图曲线的一部分

变化情况如图 2.77—图 2.81 所示^[101~105]。

应当注意的是，漂移迁移率的实验值是少数载流子的数值，除就高纯度样品所测量的而外，不能直接适用于多数载流子的情形。

5.4 光学性质

Ge 和 Si 的本征吸收谱如图 2.82 所示^[107]，Ge 在 0.6 电子伏和 0.8 电子伏附近，Si 在 1.1 电子伏和 2 电子伏附近分别显示吸收系数的上升，这两个上升曲线分别对应于从满带到导带的非竖直跃迁和竖直跃迁。

图 2.83 示出高掺杂 P 型 Ge 在可调吸收边更长波方面的吸收谱^[108]，300°K 的曲线有三个吸收峰，从长波向更短波方面，分别对应于从满带 1（参阅图 2.72）到 2、从 2 到 3 以及从 1 到 3 的跃迁。Si 的能带间隙在 0.05 电子伏以下（波长 25 微米以上），观测不到这种结构。

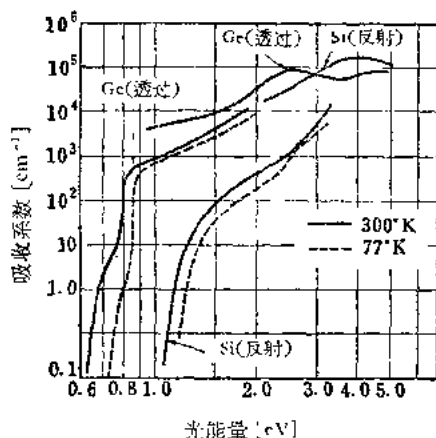


图 2.82 Si 和 Ge 的本征吸收谱

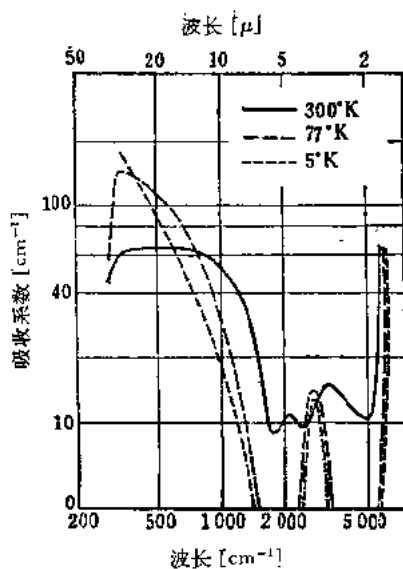


图 2-83 电阻率为 0.07 欧·厘米的 P 型 Ge 的吸收系数

第六章 化合物半导体

6.1 概 述

在无机化合物当中,除金属和类似合金(置换固溶体,如AgCu等)、共价性晶体(SiC)、离子性晶体(NaCl)、分子性晶体等比较简单的物质而外,还有广义的金属间化合物,这种化合物大致可以分为金属性金属间化合物、共价性金属间化合物和间隙性金属间化合物等三种基本类型。很多金属性金属间化合物(如CuZn等)遵从休谟-饶塞里电子构型定则,它们在电学性质上属于金属。共价性金属间化合物(InSb等)是共价键占大部分内聚力的物质, p 电子参加键合,所能够采取的晶体类型也有限制。这种化合物一定含有元素周期表中长周期IV-b族右侧的元素,能够满足离子价的关系。随着构成元素的负电性差的增大,离子性逐渐加强,便成离子性晶体。间隙固溶体(TiC等)是轻元素掺入金属晶格中的空位而产生的化合物,熔点高,具有耐久性。一般来说,随着从金属键向共价键过渡,内聚力逐渐增大,熔点也提高,在电学性质上,则由金属变成半导体和绝缘体。

在化合物半导体中,值得研究的是共价性化合物, sp^3 或 p^3 -键的存在是形成这种化合物的条件。判断半导体的性质时,可以采用穆塞-皮尔逊定则^[109],这是改良的八隅学说,可以解释不存在自由电子的条件。设在分子式中用 n_e 代表价电子数, n_a 代表从IV族到VII族之间的原子数, b 代表这种

原子相互之间的键合数的每一个原子的平均数，则满足下式

$$\frac{n_c}{n_a} + b = 8$$

的化合物，就是半导体(或绝缘体)。表 2·24 中示出具体的计算例子。能够满足这个关系的化合物，价电子填满满带，不存在自由电子。

表 2·24 计 算 例 子

	n_c	n_a	b	$\frac{n_c}{n_a} + b$
Ge	4	1	4	8
As	5	1	3	8
Se	6	1	2	8
InSb	8	1	0	8
Mg ₂ Sn	8	1	0	8
Li ₃ Bi	8	1	0	8
CdSb	7	1	1	8
Mg ₃ Sb ₂	16	2	0	8
AgInTe ₂	16	2	0	8
TiO ₂	16	2	0	8
SiC	8	2	4	8
(n ₂ Te) ₃	24	3	0	8
BaTiO ₃	24	3	0	8
PbS	(8)	1	0	8

Ge 和 Si 是完全的共价键类型，对它们附加离子性时，则禁带宽度 E_G 简单地增大，空穴迁移率简单地减小，但电子迁移率在达到极大值后逐渐减小。III-V 族半导体的电子迁移率所以大，就是因为上述原因，电子结构相似的 Sn 系列、Ge 系列的例子如表 2·25 所示。表中 Δx 是负电性差，表示离子性的程度。就 III-V 族半导体的情形来说，可以用离子性引

表 2-25 离子性引起的特性变化

	$\alpha\text{-Sn}$	InSb	CdTe	AgI	Ga	GeAs	ZnSe	CuBr
Δx	0	0.2	0.6	0.8	0	0.4	0.8	1.2
E_G [电子伏]	0.08	0.18	1.5	2.8	0.67	1.35	2.6	2.8
μ_n [厘米 ² ·伏 ⁻¹ ·秒 ⁻¹]	2000	78000	600	30	3800	8000	200	<30
μ_p [厘米 ² ·伏 ⁻¹ ·秒 ⁻¹]	1800	750	100		1800	700	15	

Δx 是费电性差, 令 E_{AB} 、 E_{AA} 、 E_{BB} 分别为化合物 AB, 元素 A, 元素 B 的键能时(单位电子伏), 可用下式定义:

$$\Delta x = \sqrt{E_{AB} - \frac{E_{AA} + E_{BB}}{2}}$$

起的光波模散射占主导地位来说明迁移率的实验值。不过, 在 InSb 的情形, 必须附加电子-空穴散射。

关于禁带宽度 E_G , 有如下的近似经验式:

$$E_G = 43 \frac{N_X - N_M}{A_M + A_X} [\text{eV}] \quad (2.22)$$

式中 N_X 和 N_M 分别是分子式中的阴离子和阳离子的价电子数的总和, A_X 和 A_M 分别代表阴离子和阳离子的原子序数。

目前已经测量出来的半导体的特性如表 2-26 所示, 表中数值采用了平均值。表 2-27 示出禁带宽度 E_G 随温度的变化。对很多化合物之间的固溶体也作了测量, 如果共价键半径相差在约 10% 以内, 同族元素在很多情况下可以不改变晶体类型而相互置换, 这时特性和组成比一起连续地变化。

表 2-28 分类示出从半导体到绝缘体的一般性质。

6.2 III-V 族化合物半导体^[11]

III-V 族化合物在克分子比 1:1 之点有熔点的极大值, 相

表 2.26 半导体特性表 (300°K), (卤化物省略)

	熔点 (转变点) [°C]	能带间隙 E_g [电子伏]	迁移率 [厘米/伏·秒]		有效质量		热导率 λ [瓦·厘米 ⁻¹ ·度 ⁻¹]	电容率 ϵ [静电单位]	德拜温度 θ [°K]
			电子 μ_n	空穴 μ_p	电子 m_n^*/m_n	空穴 m_p^*/m_n			
元素半导体									
B	2000	1.6	1	1		0.7	2	6.2	1840
C	4000	5.2	1800	1400	0.7			5.5	652
Si	1410	1.11	1300	500	0.26	0.4	1.13	12	360
Ge	958	0.67	3800	1800	0.12	0.2	0.63	16	260
灰 Sn	(13)	0.08	2000	1800			0.60	50	
P	44	2	220	350				4.1	
灰-As	(300)	1.2	65	60					275
黑-Sb	(0)	0.1	3		0.09	0.11	0.2		140
S	120	2.4					0.003	4.0	
Se	220	1.8	1	0.2	1		0.015	7	151
Te	450	0.3	900	570	0.7	0.12	0.01	5	128
I	113	1.3						>1	106
I-V 族									
Na ₃ Sb	856	1.1							
KSh	605	0.9							

K ₃ Sb	812	1.1							
Rb ₃ Sb		1.0							
Cs ₃ Sb		0.8							
Cs ₃ Sh		0.56	500	10					
Cs ₃ Bi		0.5							
I—IV 族									
Cu ₂ O	1210	2		50				5	
Cu ₂ S				5					10
Ag ₂ S	838	1.0	50		0.2				
Ag ₂ Se	897	0.08	2000		0.12				
Ag ₂ Te	958	0.02	4000	~10	0.08			0.018	
II—IV 族									
Mg ₂ Si	1102	0.77	400	60	0.46	0.87			
Mg ₂ Ge	1115	0.74	280	110	0.18	0.31		0.1	
Mg ₂ Sn	778	0.21	300	250	1.17	1.28		0.1	
Mg ₂ Ph	550	0							
Ca ₂ Si	920	1.9							
Ca ₂ Sn	1122	0.9							
Ca ₂ Ph	1110	0.5							
II—V 族									
Zn ₃ P ₂		1.2							

繼 上 表

	熔 点 (转变点) [°C]	能带间隙 E_g [电子伏]	迁 移 率 [厘米 ² /伏·秒]		有 效 质 量		热 导 率 λ [瓦·厘米 ⁻¹ 度 ⁻¹]	电 容 率 ϵ [静电单位]	德拜温度 θ [°K]
			电 子 μ_n	空 穴 μ_p	电 子 m_n^*/m_0	空 穴 m_p^*/m_0			
ZnAs ₂	768	0.92		50					
Zn ₃ As ₂	1015	0.93		10					
ZnSb	546	0.56	10	400	0.18		0.02		225
Cd ₃ P ₂		0.6							
CdAs ₂	621	1.0	400		0.2	0.1			
Cd ₃ As ₂	721	0.13	15000		0.10		0.11		
CdSb	456	0.5	300	1000	0.15	0.1	0.01		180
Mg ₃ Sb ₄	1228	0.8	20	100					
Mg ₃ Bi ₂	823	0							
II—VI 族									
ZnO	2000	3.3	180		0.3		0.006	8.5	600
ZnS	1850	3.6	140				0.24	10	336
ZnSe	1500	2.6	200	15	0.1	0.6		8	400
ZnTe	1240	2.1	100	7	0.2			19	250
CdO	>1400	2.5	120		0.1		0.007	8	415
CdS	1475	2.4	150	15	0.2	0.07		11.6	

CdSe	1250	1.7	500					(11)	230
CdTe	1090	1.4	500	100	0.3	0.3		10.4	700
HgS	583	2.0						25	740
HgSe	690	0.2	18000			0.05			
HgTe	660	0.02	16000	1600		0.03	6.03	9.8	1495
MgO	2500	7.6	(210)	2			0.35		
MgSe		5.6							
MgTe		3.6							
CaO	2572	5.6						11	945
CaS		5.4							
CaSe		4.9							
CaTe		4.1							
SrO	2430	5.8						13	610
SrS	2700	4.8							
SrSe		4.5							
SrTe		3.8							
BaO	1923	4.8	3					34	750
BaS	>2000	3.9							
BaSe		3.6							
BaTe		3.4							
III—V 族									
BP	>2000	5.0		100					

續 上 表

	熔 点 (转变点) [°C]	能带间隙 E_g [电子伏]	迁 移 率 [厘米 ² /伏·秒]		有 效 质 量		热 导 率 λ [瓦·厘米 ⁻¹ ·度 ⁻¹]	电 容 率 ϵ [静电单位]	德拜温度 θ [°K]
			电 子 μ_n	空 穴 μ_p	电 子 m_n^*/m_n	空 穴 m_p^*/m_n			
AlP	>1500	3.0						11	
AlAs	>1600	2.2						11	480
AlSb	1060	1.65	50	400	0.3	0.4			
GaN		3.3							
GaP	1340	2.3	110	70	0.12			10	
GaAs	1237	1.35	8000	700	0.07	0.5	0.37	12	410
GaSb	700	0.70	5000	1000	0.05	0.4	0.27	14	340
InP	1062	1.2	4500	200	0.07	0.4	0.5	11	480
InAs	943	0.40	33300	450	0.03	0.4	0.29	12	340
InSb	523	0.18	78000	750	0.015	0.18	0.26	16	260
InBi	110	0							
III—VI 族									
Ga ₂ O ₃	1740	4.4							
GaS	1020	2.5							
Ga ₂ S ₃	1700	2.5							
GaSe	960	2.0	40	15				7	

Ga_2Se_3	> 1020	2.0	> 1				
$GaTe$	824	1.5	> 1				
Ga_2Te_3	790	1.3				0.013	
In_2O_3	2000	2.8					
In_2S_3	1050	2.0					
$InSe$	660	1.8	900				
In_2Se_3	890	1.2	30				
$InTe$	696						
In_2Te_3	667	1.0	~ 100	50		0.014	
Tl_2O_3	717						
Tl_2S	443	1.2					
$TlSe$	310	0.6					
Al_2O_3	2050	> 5				0.3	12
Al_2S_3	1100	4.1					
Al_2Se_3	953	3.1					
Al_2Te_3	895	2.5					
III—VI 族							
Y_2Te_3	1525		140				
Eu_2Se_3	1520						
Gd_2Te_3	1420		170				
IV—IV 族							
SiC	2800	2.9	100	20	0.6	1.2	6.7
						0.6	1430

續 上 表

	熔 点 (转变点) [°C]	能带间隙 E_g [电子伏]	迁 移 率 [厘米 ² /伏·秒]		有 效 质 量		热 导 率 λ [瓦·厘米 ⁻¹ 度 ⁻¹]	电 容 率 ϵ [静电单位]	德拜温度 θ [°K]
			电 子 μ_n	空 穴 μ_p	电 子 m_n^*/m_n	空 穴 m_p^*/m_n			
IV-VI 族									
SiO ₂	>1470	~8					0.1	4.3	290
GeS	620	2.0							
GeSe	850	1—2	1000	30					
GeSe ₂		2.3					0.08		
GeTe	725			70					
SnO ₂	1900	4.3							
SnS	882	1.1		100		0.2			270
SnSe	860	1.3		100		0.15			210
SnSe ₂	657	1.0							
SnTe	780	3.0	300	50					
PbO	888	2.3							
PbS	1110	0.39	800	600	0.1 (0.3)	0.1 (0.3)	0.008 0.017	17 20	220 140
PbSe	1065	0.27	1200	1000				(400)30	
PbTe	904	0.33	2000	1000	0.05	0.05	0.025		130
V-VI 族									

[illegible]

續 上 表

	熔 点 (转变点) [°C]	能带间隙 E_g [电子伏]	迁 移 率 [厘米 ² /伏·秒]		有 效 质 量		热 导 率 λ , 厘米 ⁻¹ [瓦·厘米 ⁻¹ 度 ⁻¹]	电 容 率 ϵ [静电单位]	德拜温度 θ [°K]
			电 子 μ_n	空 穴 μ_p	电 子 m_n^*/m_n	空 穴 m_p^*/m_n			
CuTlTe ₂	375								
AgGaSe ₂	850	1.7							
AgGaTe ₂	720	1.1							
AgInS ₂	850	1.9							
AgInSe ₂	773	1.2					0.03		
AgInTe ₂	680	0.96							
AgTlSe ₂	328	0.72							
AgTlTe ₂	290								
含 铁 族									
CuFeS ₂	875	0.53							
CuFeSe ₂	740	0.16							
CuFeS ₂	736	0.23							
AgFeSe ₂	680	0.3							
AgFeTe ₂	875	0.53							
I—V—VI 族									
CuSbS ₂	535								
CuSbSe ₂	452								

[illegible]

图简单，是一种稳定的化合物。构成元素在这种化合物中的溶解度小。

在制造^[112]这种半导体时，成分元素的预提纯具有重要的意义。为此目的，除区域熔炼法而外，还有用电解卤化物提纯、有机化合物的气相色谱分离等方法。III 族的 Al、Ga、In 的熔点较高而蒸气压较低，可以用真空熔炼把杂质蒸发掉。

表 2.27 禁带宽度随温度的变化

$$E_G = E_{G0} + \beta T$$

	$\beta [10^{-4}$ 电子伏 $\cdot ^\circ\text{K}^{-1}]$		$\beta [10^{-4}$ 电子伏 $\cdot ^\circ\text{K}^{-1}]$
Si	-4	Al ₂ S ₃	-11.5
Ge	-4.5	Al ₂ Se ₃	-11.2
Se	-9	Ga ₂ O ₃	-8.3
Te	-0.2—0.5	Ga ₂ S ₃	-6.7
Cu ₂ O	-0.2	GaSe	-4
Mg ₂ Si	-6	Ga ₂ Se ₃	-4.4
Mg ₂ Ge	-9	GaTe	-6
Mg ₂ Sn	-3.5	Ga ₂ Te ₃	-5.4
ZnO	-13	In ₂ O ₃	-7.7
ZnS	-4.6—8.5	In ₂ S ₃	-6.8
ZnSe	-8	In ₂ Se ₃	-4.0
CdS	-5.2	In ₂ Te ₃	-4.2
CdSe	-4.6	SiC	-3.3
CdTe	-3.6	TiO ₂	-8.9
AlSb	-3.5	PbS	+4
GaP	-5.5	PbSe	+4
GaAs	-5.0	PbTe	+4
GaSb	-3.5	As ₂ S ₃	-5.6
InP	-4.7	Sb ₂ S ₃	-5.7
InAs	-3.5	Sb ₂ Se ₃	-7
InSb	-2.7	Bi ₂ Se ₃	-2
		Bi ₂ Te ₃	-9

表 2-28 半导体的一般特性

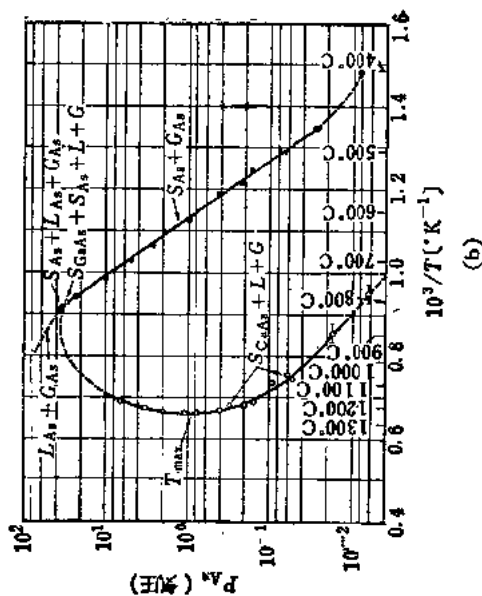
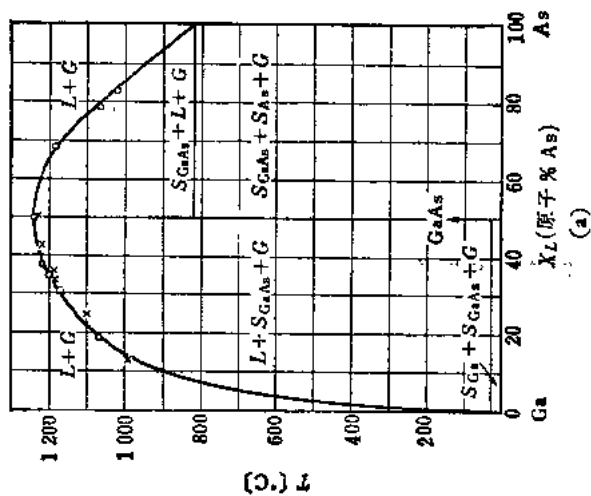
	低电阻	中电阻	高电阻	绝缘体
电阻率[欧·厘米]	$10^{-3}-10^3$	10^3-10^4	10^4	$>10^{15}$
E_G [电子伏]	<1.5	$1.5-3$	$3-5$	>5
折射率	$1.4-1.8$	$1.5-1.9$	$1.8-2.5$	$2-4$
颜色	红—黑	黄	淡黄	无色
迁移率, 光电导	大	中	小	小
荧光	小	中	大	中
残光	无	小	大	小
着色	无	中	大	大
电压发光	小	大	中	无
整流作用	大	中	小	无
实例	Ge, InSb	CdS, AgI	ZnO, AgCl	NaCl, BaO

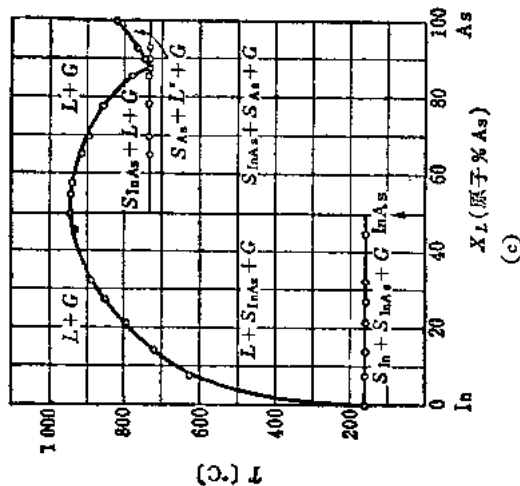
表 2-29 热力学常数, 标准是 298 °K 的固相

	生成焓 $-\Delta W$ [千卡/克分子]	生成熵 S [卡/克分子·°C]	生成能 $-\Delta F$ [千卡/克分子]
InSb	6.9—7.8	20.6	6.5—5.8
GaSb	9.9—13.3	17.4	9.0—12.3
InAs	14.0	15.8	12.0
GaAs	25.8	19.9	26.2
GaAs (别的根据)	12.3	12.2	12.7
InP	21.8	12.3	17.8
AlSb		14.1	
GaP		9.3	

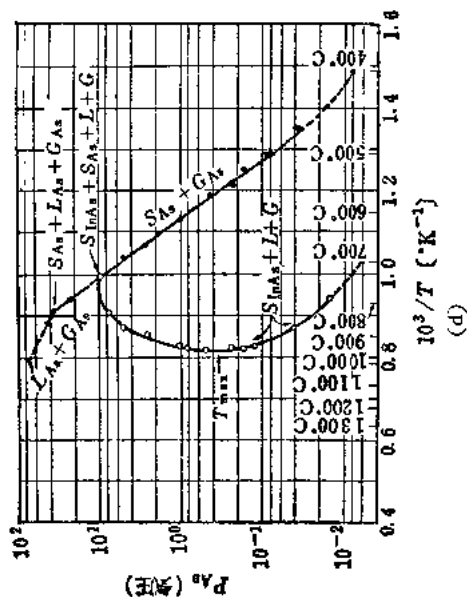
III 族半导体中的主要杂质是 II 族元素中的 Zn、Ca、V 族中的主要杂质是 VI 族的 S、Se、Te 等, 这些杂质的分凝系数接近 1, 在合成后进行区域熔炼效果不大, 所以要在合成前进行提纯。

一般来说, 合成是取等克分子比的原料放在石英管内密封起来, 使之进行共熔反应。这种反应的热力学数据如表





(c)



(d)

图 2-84 P-T-x 三元相图

表 2.30 杂质分凝系数

	Cu	Ag	Mg	Zn	Cd	Si	Ge	Sn	Pb	S	Se	Te	Fe	Ni	Co
InSb	7×10^{-4}	5×10^{-5}	< 1	3	0.3	< 1	0.05	0.06	< 1	0.1	0.2	(0.8)	0.04	6×10^{-3}	
InAs	< 0.05	< 0.05	0.7	0.8	0.1	0.4	0.07	< 0.05	< 0.05	1	0.9	0.4	~ 0.5		
GaSb				0.3	0.02	~ 1	0.2	< 0.02			0.4	0.4			
GaAs	2×10^{-3}	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.02	0.03	< 0.02	0.5	0.5	0.1	3×10^{-3}	< 0.02	< 0.02
AlSb	0.01		0.1			0.1	1.2	1.0			0.3	0.5	0.02		0.02

表 2.31 熔点时的阴性元素的平衡压力

	InAs	GaAs	InP	GaP
压力 (气压)	0.25	0.89	> 15.5	> 13.5
熔点 [$^{\circ}\text{C}$]	943	1237	1062	1340

2·29 所示。至于利用气相反应的方法，例如在提纯 GaP 时，可采用使 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 在含有 P 蒸气的氢气中进行反应的方法。

区域熔炼和拉制单晶可以按和 Ge 相同的原理进行。表 2·30 示出已测量的杂质的分凝系数。这时，就 III-V 族化合物来说，需要考虑 V 族元素在高温下的蒸气压。考虑了压力的三元相图 ($P-T-x$) 如图 2·84 所示。如果是 Sb 化合物，用惰性气体抑制一下 Sb 的蒸发就可以，但对于 As、P 化合物，如果不保持它们的平衡压力，组成就会发生变化。熔点时的平衡压力如表 2·31 所示。要保持这个压力，可使用两段电炉，利用密封石英管内的最低温度决定管内的蒸气压的原理。具体实例如图 2·85 所示。

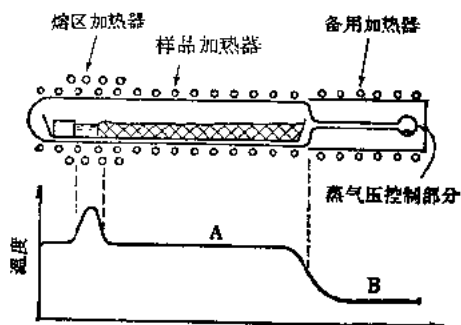


图 2·85 控制蒸气压的化合物半导体的区域熔炼

关于单晶的制备，InSb 和 GaAs 也可以用水平区熔来制备单晶^[115]。制备单晶时，固液交界面的形状具有重要的意义。拉制单晶的方法大致和 Ge 的情形一样，为了将机械传动装置装在保持 V 族元素蒸气压的密封管内，有三种方法，一种是利用磁性耦合的方法，一种是利用液态 Ga 将装置的移动部分和不动部分隔开的方法（利用 Ga 的蒸气压较低的原理，图 2·86），最后一种是利用精细磨过的石英管的方法。根据相同

的原理,还可以使用无坩埚区域提纯法^[114]。

此外,还可以用 III 族元素作熔剂,从溶液中淀积生长。这

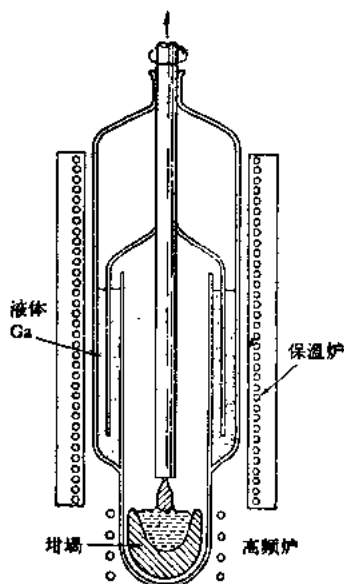


图 2·86 用拉制法制备 GaAs 单晶
(利用液态 Ga 环型密封器的方法)

种方法是利用化学组成比相差无几的原理,还有利用 Cl 和 I 化合物的歧化反应,使之淀积生长于单晶表面的方法(外延生长)。

关于所用的杂质,制备 P 型半导体时掺入 Zn 和 Cd,制备 n 型半导体时掺入 Se 和 Te,杂质扩散系数和自扩散系数如表 2·32 所示,杂质的电导类型和 II, VI 族杂质的电离能 $-\Delta E$ 如表 2·33 所示。

和 Ge 一样, GaAs 经过热处理也可以由 n 型转变为 P 型。据估计,这是从石英

管或其他方面引进铜的缘故。InAs 经过热处理既可以转变为 n 型,也可以转变为 P 型。

III—V 族半导体的(111)面不是只露出 III 族原子的面(A 面),就是只露出 V 族原子的面(B 面),如果单晶的正面是 A 面,那么它的背面必定是 B 面。A 面和 B 面可以根据基于结构因子差异的 X 射线衍射强度来判断,用化学腐蚀法也能够测试出来。A 面在化学上不活泼,所以腐蚀速度慢,出现腐蚀坑, B 面则很难出现腐蚀坑。如果使用腐蚀速度慢的腐蚀液,则两面都出现腐蚀坑。腐蚀液的组成例如表 2·34 所示。

III—V 族化合物,象 GaAs—GaSb、InAs—InSb 那样,很多

表 2.32 杂质扩散系数和自扩散系数

$$D = D_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)$$

	InP		InSb						InAs					
	In		P	Zn	In	Sn	Sb	Te	Zn	Cd	Ge	Sn		
	$D_0[\text{cm}^2/\text{s}]$	$E[\text{eV}]$	1×10^5	7×10^{10}	1.4×10^{-7}	0.05	5.5×10^{-3}	0.05	1.7×10^{-7}	3×10^{-3}	4×10^{-4}	4×10^{-6}	1.5×10^{-6}	
	3.9	5.7		0.86	1.8	0.75	1.9	0.57	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	
	InAs			GaAs						AlSb		GaSb		
	S	Se	Te	Cu	Zn	Cd	Ga	As	S	Se	Cu	Ga	Sb	
	$D_0[\text{cm}^2/\text{s}]$	$E[\text{eV}]$	3×10^{-3}	10^{-6} (1000°C)	15	0.05	1×10^3	4×10^{21}	4×10^3	3×10^3	3.5×10^{-3}	3×10^3	3×10^4	
	7	13	2.2	~0	2.5	2.4	5.6	10.2	4.0	4.2	0.36	3.1	3.4	
	2.2	1.3												

表 2.33 杂质效应 (X 表示不溶解, D 表示深能级, O 表示中性)

	Li	Cu	Mg	Zn	Cd	Si	Ge	Sn	Pb	S	Se	Te	Cl	O, Fe, Ni	$\Delta E(\text{eV})$
InSb	n	p	p	p	p	p	p	n	n, x	n	n	n	n		0.0007
InAs	n	n	p	p	p	n	n	n	x	n	n	n	n		0.002
GaSb	n	p	p	p	p	p	p	n, p	x	n	n	n	n		0.003
GaAs	n	p	n, p	p	p	(n)	(n)	n	n	n	n	n	n	p(D)	0.008
AlSb	n	p	p	p	p				p						0.05

表 2.34 腐蝕液組成例

GaAs 的腐蝕液	
HCl:HNO ₃ :H ₂ O(1—2:1:2)	A 面有腐蝕坑, B 面平滑
HNO ₃ + 40% 酒石酸	”
HNO ₃ :H ₂ O(1:3)	”
HF:H ₂ O ₂ :H ₂ O(1:1—2:4—6)	”
H ₂ O ₂ :40%NaOH(3:1)	”
HF:HNO ₃ :H ₂ O(1:3:2)	两面平滑
HF:HNO ₃ :H ₂ O(1:5—7:8—12) + 1%AgNO ₃	两面有腐蝕坑
HNO ₃ :H ₂ O(1:3) + 1%AgNO ₃	两面有腐蝕坑
HF:HNO ₃ :H ₂ O(1:3:0—4) + 1%AgNO ₃	A 面有腐蝕坑 B 面平滑
InSb 的腐蝕液	
HF:H ₂ O ₂ :H ₂ O(1:1:4)	A 面有腐蝕坑 B 面平滑
HF:HNO ₃ :H ₂ O(1:1:0—4)	”
6N-HCl + 0.2N-Fe ⁺⁺⁺ < 82°C	”
” 95°C	两面有腐蝕坑
HNO ₃ :HF:CH ₃ COOH(2:1:1) + 饱和硬脂酸	”
H ₂ O ₂ :HF:H ₂ O(1:1:8)	A 面有腐蝕坑 B 面平滑
同上 + 0.4% 乙基硫代丁烯	两面有腐蝕坑

可以相互組成完全的固溶體, 因此能夠連續地改變它們的 E_G 、 μ 等物理量。

在拉制單晶時, 如根據籽晶的方向使 B 面朝下, 可以拉成很好的單晶, 但使 A 面朝下時, 由於 III 族原子的位置容易錯開, 往往會變成雙晶或多晶。研磨時, B 面能產生較深的應變層。

就 III—V 族化合物計算的能帶圖形如圖 2.87 所示。圖中在 $k = (000)$ 處 (Γ 點) 具有極值, 與 Si 和 Ge 相比, 各向異性較弱。 $k = (100)$ 處 (X 點) 和 $k = (111)$ 處 (L 點) 的能量值如表 2.35 所示。由於有自旋軌道相互作用, 滿帶會發生部分簡并而分開, 分開的間隙用 Δ 示出, 這個滿帶是由三個

表 2-35 III—V 族化合物的能带结构[电子伏]

	InSb	InAs	InP	GaSb	GaAs	GaP	AlSb
禁带宽度 E_g	0.18	0.36	1.29	0.70	1.41	2.2	1.6
“ E_L	1.82	2.53		2.00	2.94		
“ E_X	4.13	4.77		4.21	5.08		
导带差 E_{Lg}				0.08—0.1	>0.4		
“ E_{Xg}			(0.3)	0.3—0.4	0.36		
“ E_{gx} *						0.35	0.3
满带间隙 ΔE	0.90	0.43	0.28	0.86	0.33	0.12	0.78
“ ΔL	0.56	0.27					
m_n/m_0	0.013	0.03	0.073	0.047	0.07		
m_{p1}/m_0	0.25	0.41		0.23	0.68		0.4
m_{p2}/m_0	0.015	0.025		0.06	0.12		
m_{p2}/m_1		0.83			0.20		

* GaP, AlSb 的 F 点高于 X 点, 这时光学禁带宽度为 $E_g + E_{gx}$ 。其他是 $E_g = E_L$ 。

表 2-36 pn 结的特性比较

	Ge	Si	InP	GaAs
E_g [电子伏]	0.7	1.1	1.25	1.35
最高工作温度[°C]	100	250	400	450
理想反向电流密度[安·厘米 ⁻²]	1.6×10^{-5}	1.4×10^{-11}	1.2×10^{-15}	1.2×10^{-17}
同上(有陷阱的时候)	1.3×10^{-4}	1.5×10^{-7}	1×10^{-9}	1.2×10^{-10}
理想整流比	3×10^4	4×10^{10}	4×10^{14}	2×10^{16}
同上(有陷阱的时候)	10^3	3×10^6	2×10^8	2×10^9

假定 $C=10^{16}$ 厘米⁻³, $V_r=10$ 伏, $\tau=10^{-6}$ 秒, 温度 27°C

能带构成的, 一并注明了它们的有效质量。

已经制成 pn 结的化合物半导体有以下几种: InSb、InAs、GaAs、GaP、GaSb。这些半导体的整流特性同 Ge 和 Si 的比较如表 2-36 所示, E_g 值大的半导体工作温度界限高, 反向电

流少，而迁移率大，所以正向特性也好，利用迁移率大这一点，可以制成霍耳发生器、磁放大器等，也可以利用它们的光电导作用和发光现象。

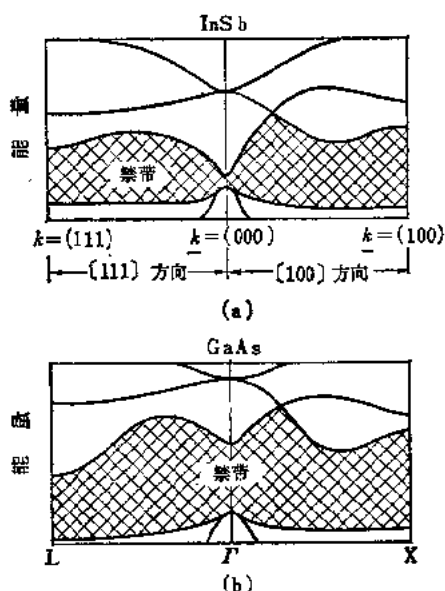


图 2-87 (a) InSb 的能带结构 (b) GaAs 的能带结构

6.3 硫化物系半导体(硫化物、硒化物、碲化物)

CdS 等高熔点硫化物在 1 个大气压下，可以在熔点以下分解，在 100 个大气压这样的高压下，经过熔化和缓慢冷却，可以获得很大的单晶，但一般是从气相中生长单晶。使 Cd 蒸气和 H_2S (有时另外使用携带气体) 在 $100^\circ C$ 下于气相中进行反应，然后淀积于冷却的壁面上或者使 CdS 直接升华再结晶^[115]。这种方法是在过饱和蒸气中生长单晶，由于平衡蒸气压较低，可采用减压的办法，或者用稀释气体的办法，使 CdS

粉在 1100℃ 下于惰性气流中升华, 就会在管壁上生长出针状或板状的晶体, 但不易获得大晶体。不过如在密封管中控制晶核的产生, 也可以获得大晶体^[116]。杂质可以预先掺在原料粉或气体中。CdS 的升华再结晶法的示意图如图 2·88 所示, 用同样的方法, 还可以制备 ZnS、PbS。制备 ZnS 时, 升华温度为 1300℃。一般来说, 制造后未经处理的为 n 型, 在其中扩散 Cu, 则变成 P 型, 可以制造 pn 结。

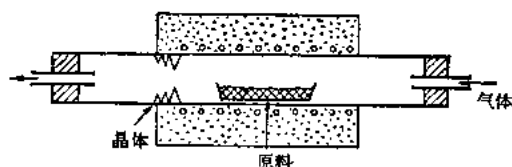


图 2·88 用升华再结晶法制备 CdS 单晶

CdS 属于六方晶系, 有很强的各向异性。在吸收边附近存在激子能级, 光电导性很强, 在吸收边更长波方面的灵敏度, 可以用杂质来弥补。还能够产生荧光, 可以观测到两种发光机构, 一种是激子的复合引起的, 另一种则以陷阱为中介。从制造技术上说, 不可能避免晶格缺陷, 据估计, 这种缺陷会形成陷阱。这种半导体也有场致发光, 就 CdS 来说, 多半是直接复合引起的, 就 ZnS 来说, 则多半是由陷阱引起的 (这种半导体作为光电材料的情形参阅本编 6·6 节)。

要形成欧姆电极, 可以镀 In、Ga 等, 要形成整流接触, 可以镀 Ag、Te 等, 用这种半导体也可以制成二极管。CdS 的电子迁移率虽然小, 但寿命较长, 注入的电子在高电场作用下在绝缘体中运动, 产生空间电荷限制电流^[117], 电流密度遵从下式:

$$i = \frac{9 \epsilon \mu V^2}{8 d^3} \quad (2.23)$$

式中 d 是电极间隙, V 是外加电压, ϵ 是电容率, μ 是电子迁移率。

应当指出: 当有空陷阱时只产生小电流, i 是正比于 V 的电导电流。当电压增高时, 陷阱被填满, 于是变成耗尽层(空间电荷区)。

硫化物系和氧化物系半导体离子性较强, 光波模散射也

表 2.37 硫化物系半导体的杂质效应

基 体	杂 质	电导类型	电离能[电子伏]
ZnS	Cl, Br	n	0.25, 0.37
	Al	n	0.25
	Cu	p	0.95
	Ag	p	0.55
CdS	Cl, Br, I	n	0.04
	Ga, In	n	0.03
	Cu	p	0.6, 1.0
	Ag, Cd 不足	p	1.5
ZnSe	Br	n	0.21
	Cu, Ag	p	0.6
	Sb	p	0.7, 1.3
CdSe	Cl, Br, I	n	0.03
	Se 不足	n	0.14, 0.6
	Cu	p	0.6
	Cd 不足	p	0.6, 1.0
ZnTe	Cu	p	0.11, 0.34
CdTe	I	n	0.003
	Cd 不足	p	0.3
	Li	p	0.27
	Sb	p	0.36
	P	p	0.38
	Ag	p	0.53

很强,迁移率一般小。其中也有寿命较长的半导体,这种半导体对光电导是有利的,但时间常数不免增大。

CdTe 可以和 III—V 族化合物一样在密封石英管中进行控制蒸汽压的区域熔炼,也可以在封闭管中采取熔化后从一端缓缓冷却的方法制成单晶。在合成前提纯 Se、Te 等时,真空蒸馏法很有效。将化合物熔化后,控制 Cd 蒸汽压,在 Cd 过剩的情况下可以制成 n 型半导体,在 Cd 不足的情况下可以制成 p 型半导体。至于杂质效应,形成 n 型的是 II、III、VII 族原子,形成 p 型的是 I、V、VI 族原子。硫化物系半导体的杂质态的情况如表 2·37 所示。

PbS、PbSe、PbTe 系半导体由于熔点不高,一般可以用布里奇曼-斯托克巴杰法制成单晶,这时可以用阴性元素的平衡压力来控制电导的类

型,压力高,便得到 p 型,压力低便得到 n 型,具体实例如图 2·89 所示。在这类物质的导带结构中,Γ 点并不最低值。PbTe 即使在 10^{17} 厘米⁻³ 左

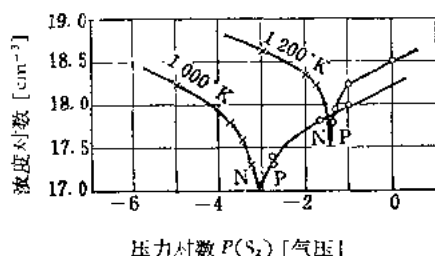


图 2·89 用平衡压力来控制 PbS 的电导类型

右的纯度下也没有杂质散射,极低温下的电子迁移率很大,可以达到 10^6 厘米²·伏⁻¹·秒⁻¹。据估计,这可能是由于电容率较大。

Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 系半导体也可以用上面的方法制备单晶,在阴性元素过剩时为 n 型,不足时为 p 型。 $\text{Bi}_2(\text{Se-Te})_3$ 系的 Se 和 Te 几乎可以连续地形成固溶体, E_G 也简单地变化,但热导率在这当中有极小值。

6.4 氧化物半导体

氧化物一般熔点较高,容易受氧压力的影响,不易获得完美的单晶。 Al_2O_3 (人造宝石)、 MgO 、 TiO_2 、 NiO 、 Fe_3O_4 等虽能用火焰熔化和制成单晶,但不易获得高纯产品和硫化物一样从气相中生长出来的单晶有 BaO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CdO 、 PbO 等,这些单晶有的是气相反应的产物,有的是使氧化物直接升华再结晶得到的。

合成后一般不再进行提纯,提纯几乎都在合成前进行,还没有什么固定的良好方法。

平衡组成因氧压力而改变,氧原子浓度决定电导类型^[111]。根据平衡反应方式,电导率正比于压力的 $1/4$ 方乃至 $1/8$ 方。电导率因氧化而增加的半导体称为氧化型半导体(或缺乏型),属于 P 型。这类半导体有 Cu_2O 、 NiO 、 CoO 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 Bi_2O_3 、 MoO_3 、 Ti_2O 等,反过来,电导率因还原而增加的半导体称为还原型半导体(或组元过剩型)属于 n 型。这类半导体有 ZnO 、 CdO 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 ThO_2 、 SnO_2 、 ZnS 、 CdS 、 SnSe 、 Ag_2S 、 FeS_2 等。根据情况显示两性的半导体有: PbS 、 PbSe 、 PbTe 、 CdTe 、 BaO 、 Fe_2O_3 等。应当指出,含有杂质时,电导率对压力的依赖性便发生变化,对于 n 型半导体添加电子价多于基体金属离子的多价金属时,电导率便增加,对压力的依赖性也减少。P 型的情况则与此相反。

氧化物系半导体的离子性很强,有效离子电荷的比率在 MgO 为 100%,在 ZnO 为 63%,在 ZnS 为 48% (GaAs 为 50%, InSb 为 34%, GaSb 为 18%)。离子性强的氧化物容易采取立方晶型。氧化物半导体的 E_G 值大,一般为无色透明的晶体,迁移率较小。这种半导体的杂质态可以用碱性石盐的着色中

心的模型来说明,在 BaO、Cu₂O、CdS 已经发现了激子。

6.5 碳化硅 (SiC) 和硅化物半导体

SiC 可以用高温气相反应 (2000℃) 或升华再结晶法 (2500℃) 制备单晶。纯净的 SiC 为无色,在 n 型中掺入氮,在 p 型中掺入 Al 可以制成 pn 结。SiC 可以作制造在高温下工作的晶体管的原料, SiC 粉则可以作制造对称型变阻器的材料。这种变阻器是在 SiC 中掺入粘土等烧结而成的,它利用 SiC 颗粒间的接触。电阻值随着电压上升而减小,电流-电压特性采取下式的形式:

$$I = CE^n \quad (2.24)$$

$n = 2 - 5$, 它的特点是耐高温,温度系数较小。

表 2.26 中没有列出的硅化物有 CoSi、CrSi₂、ReSi₂、LaSi₂、MnSi₂ 等过渡金属和稀土化合物。这些硅化物多半属于半金属,目前正研究用它们作温差电材料。

6.6 光电材料概述

6.6.1 光电导^[10] 现在按物质把光电材料分类如下:

单 体 (Ge、Si)

氧化物 (ZnO、PbO)

碲化物 (CdS、CdSe、CdTe)
铅化物 (PbS、PbSe、PbTe) } 硫化物系

其 他 Sb₂S₃、InSb 等

如按用途分类则为:

远红外区 InSb, HgTe

近红外区 PbS

可见区 CdS 系, Sb_2S_3 、 PbO 、 Ge

X 射线和电子线 CdS

半导体要显示光电导作用, 必须为晶体, 而且激发的电子是非束缚性电子, 这一点和纯粹的荧光体不同。设入射光所激发的自由电子数每秒为 n , 寿命为 τ , 在电极间运动的时间为 T , 间隙为 L , 则光电流 I 和电流增益可用下式表示:

$$\left. \begin{aligned} I &= qn \cdot \frac{\mu V}{L_i} = q \frac{n}{T} = \frac{q\tau F}{T} = GqF \\ G &= \frac{\tau}{T} = \frac{\tau\mu V}{L^2} \end{aligned} \right\} \quad (2.25)$$

就 CdS 来说, G 可以达到 10^4 , 这是因为 τ 较长的缘故

表 2-38 光电元件比较表

	灵敏度[安/流明] 或等效噪声功率[瓦]	时间常数 [秒]	最大波长灵 敏度[微米]	临界波长 [微米]
真空光电管 (Ag-Cs)	5×10^{-6} 安/流明	$<10^{-8}$	0.7	1.1
” (Sb-Cs)	5×10^{-6} 安/流明	$<10^{-8}$	0.4	0.6
光电倍增器	>1 安/流明	$<10^{-8}$	0.4	0.6
Ge 点接触	0.1 安/流明	10^{-6}	1.5	1.7
Ge pn 结	0.03 安/流明	10^{-5}	1.5	1.7
CdS	<50 安/流明	$>10^{-3}$	0.52	0.7
CdS 烧结膜	16 安/流明	10^{-2}	0.67	0.9
CdSe	50 安/流明	$>10^{-4}$	0.74	0.8
Sb_2S_3	10^{-4} 安/流明		0.6	0.7
PbS	10^{-12} 瓦	10^{-4}	2.2	3.5
PbSe	10^{-11} 瓦	10^{-5}	4.0	5.0
PbTe	10^{-12} 瓦	10^{-3}	4.4	4.0
InSb 光电倍增效应	10^{-9} 瓦	$<10^{-6}$	6.5	7.5
InSb (室温)	10^{-9} 瓦	$<10^{-6}$	6.7	7.2
InSb (-183°C)	10^{-11} 瓦	$<10^{-5}$	5.5	7
Te (-183°C)	10^{-11} 瓦	10^{-5}	5.6	7
Ag_2S	8×10^{-1} 安/流明	10^{-4}	3.5	4.2
Ti_2S	10^{-1} 安/流明	10^{-2}		

(10^{-7} 秒), 由此也带来了时间常数增大的缺点, 至于 τ 短而 μ 大的半导体, 目前已经想到的有 CdTe、GaAs、InSb 等, 时间常数虽然也和光强有关, 但一般由于晶格缺陷等陷阱很多, 时间常数也和陷阱的位置或复合系数有关, 情况是很复杂的, 表 2·38 中举例示出光电导(和光电管)的特性, 银铯光电管是利用 Cs_2O 半导体的光电子放射元件, 铯铯光电管(光电倍增器)是利用 Cs_3Sb 半导体的光电子放射元件。

用 CdS 可以制成光敏晶体三极管, 在 CdS 中扩散铜制成的 pn 结特性很好, 可以成为高阻抗元件。

6·6·2 光生伏特效应 目前, 太阳电池主要是用 Si 制成, 这里不作详细介绍, 除此而外, 已经用 CdS、GaAs、PbS、InP、CdTe 等的 pn 结试制成了太阳电池, 但效率最大的 GaAs 也不过是 7%, 距 Si 的 14% 相差很远, 各种半导体的最大效率的计算结果如图 2·90 所示, Se 光电池是利用接触势垒, 但效

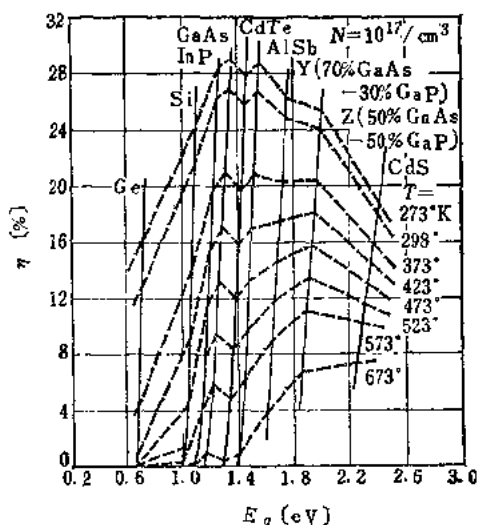


图 2·90 太阳电池的理论效率曲线

率不高,仅利用电动势的,有 Ge、CdTe、ZnS 等的斜向蒸发膜,可以获得 100 伏/厘米以上的电动势。

光电磁效应指加上垂直于入射光的磁场,然后从与磁场成直角方向获得电动势的效应,已经就 Ge、InSb、InAs、PbS、CdS 等作了测量。

6·6·3 电发光 除 ZnS 而外,已经进行了研究的,主要有 CdS、GaP、AlP、AlN、Ge、Si、SiC 等。要在交流电压下发光,必须具备以下两个条件:(1)有适当的陷阱作为发光中心(这是荧光体的必须条件);(2)可以为电场所激发。可以设想,在粉末荧光体的表面形成导电层,就可以满足上述条件。据研究,发光机构大致如下:在导电层和粉末层之间形成空间电荷势垒,加速激发电子,使活性中心电离,在反向电压时便复合(碰撞电离)。

标准的电发光材料是在 ZnS 粉中加入活性剂 Cu (在很多情况下还要再添加 Cl、Al 等)、Mn、Pb 等烧成的。在发光亮度 B 和电压 V 之间一般可以成立如下的关系式:

$$B = B_0 \exp(-C/\sqrt{V}) \quad (2.26)$$

亮度大致与频率成正比地增大。有两种以上的发光中心时,光的颜色因频率而变化。特别是蒸发膜的亮度很高^[118]。

其他还有注入荷电体引起的发光机构,以及直接复合引起的发光现象。这类发光机构可以在 Ge、Si、SiC、GaP、AlP、AlAs、AlN 等的 pn 结观测到。

此外,还有在电场中由于电子线刺激而引起的发光(阴极电发光),在电场中由紫外线或 X 射线引起的发光(光致电发光)以及和金属粉混合而引起的发光(接触电发光)等。

6·6·4 电子照相 电子照相有两种:使用蒸发 Se 的干照相和使用 ZnO 粉的电子照相。后者是把吸附色素后敏化的 ZnO 粉刷在纸上,通过电晕放电使之带电,然后利用感光部

分通过光电导失去荷电的原理，在它上面撒上荷电粒子加以显影。光导摄像管是用 Sb_2S_3 制成的，它的方式是用电子束来扫描入射光引起的电导率变化。

6.7 温差电材料概述

表示温差电材料效率的指标 Z 可以用下式表示：

$$Z = \frac{\alpha^2}{\lambda r} \quad (2.27)$$

表 2.39 温差电元件效率表

	α [微伏/ $^{\circ}\text{C}$]	λ [瓦/厘米 $^{\circ}\text{C}$]	Z [$10^{-3}/^{\circ}\text{C}$]	
Au	0.2	3.1		
Sb	41	0.22	0.19	
Bi	80	0.075	0.73	
Ag_2Te		0.018	1.3	
ZnSb	200	0.020	1	
CdSb	200	0.040	0.4	高温用
InAs	123	0.075	0.3	”
InSb	130	0.075	0.5	”
GeTe	170		0.5	”
PbS	160	0.022	0.7	
PbSe	160	0.024	1.1	
PbTe	160	0.028	1.4	
Bi_2S_3	500	0.021	1.2	
Bi_2Se_3	200	0.014	1.4	
Bi_2Te_3	170	0.018	1.6	
$\text{Bi}_2(\text{Se-Te})_3$	170	0.012	2.4	
$(\text{Sb-Bi})_2\text{Te}_3$	160	0.014	2.8	
MnSi_2	175	0.02	0.09	高温用
$\text{Mn}(\text{Te-As})$	300		0.37	”
AgSbTe_2	240	0.007	1.8	
Li Ni O 0.05 0.95	225	0.035	0.18	”

式中 α 是塞贝克系数, λ 是导热率, r 是电阻率,主要物质的温差电效率如表 2.39 所示。 α 、 λ 、 r 有相关关系,取决于载流子浓度,从而取决于温度和杂质浓度。一般来说, λ 是最重要的因子,由载流子引起的部分和晶格振动引起的部分组成,后一部分在重元素化合物 $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2(\text{Se-Te})_3$ 等固溶体中减小。

6.8 特殊半导体(含有过渡金属的氧化物)^[114]

由 d 层未被电子填满的金属和阴性元素组成的化合物有时具有磁性,电阻率高而迁移率小。在奈耳温度下电导率往往随磁化率一起变化,不显示光电导作用或荧光和磷光。由于 d 层电子被束缚在它的离子上,所以电导机构不能用能带模型来说明,迁移率也小。主要过渡金属化合物的特性如表 2.40 所示。这种半导体的阳离子容易逸去,为了补充逸去的阳离子,阳离子的原子价便发生变化,往往在离子价

表 2.40 过渡金属化合物特性

	熔点[°C]	E_G [电子伏]	奈耳温度[°C]	迁移率 [厘米 ² /伏·秒]
TiO_2	1800	3.0		< 1
V_2O_5	690		170	10^{-2}
Cr_2O_3	1990		310	$< 10^{-2}$
MoO_2	795	1.2		< 1
MnO	1650	(1.3)	120	$< 10^{-2}$
FeO	1360		190	
Fe_2O_3	1565		950	10^{-3}
CoO	1935		270	
NiO	1960	1.8	520	$< 10^{-1}$
FeS_2	1171	1.2		
MoS_2	1175	1.2		

不同的离子间引起电子交换，这样，就在二次电离能差小的半导体中便由于电子交换而引起电导。此外用原子价不同的离子来取代一部分阳离子时，会相应地使离子价容易发生变化，增加电导。这种方式称为原子价控制，在NiO中掺入Li₂O时，电阻率的变化将达到 10^{10} 。热敏电阻也是用Mn、Cr、Fe、Ni、Co、Zn、Cu等的氧化物烧结体制成的，可以用混合比和烧成温度来调节电导和电导的温度系数，温度系数为热敏电阻常数 B ，为2000—6000°K左右。

BaTiO₃系半导体是强电介质，在其中掺入杂质时（La、Sb、Bi、Ce、Sm取代Ba原子，Ta、Nb取代Ti原子），电阻率便由于原子价控制而降低，进入半导体区。这类半导体的特性是电阻在居里温度附近骤增，换算为负热敏电阻常数可以达到 10^4 °K，而且由压力引起的电阻变动也较大。

6.9 特殊半导体(有机半导体)^[11]

有机半导体都具有轭合双键，主要的有机半导体有以下几种：(1) π 电子系即不饱和的链型高分子、缩合多环芳香族化合物、螯形化合物等的络盐，(2)含游离基的化合物等。决定电导的主要是电子在分子间的移动能力，这可能是由于激发电子的波函数和相邻分子有某种程度的重叠。倾向是：越是缩聚度大的分子，电阻率越减小。此外，(3)还有电荷移动型的有机半导体，这是含有起施主和受主的作用的基的分子间化合物，用四氰奎诺双甲烷(TCNQ)的阴离子基衍生物已经获得了电阻率为 10^{-2} 欧·厘米的半导体。

有机半导体的单晶制作技术很困难，在很多情况下是用粉末或薄膜进行研究，电导的激活能往往要比用光学方法求出的极限能量稍小。荷电体的符号还不明确，据估计在缩合

多环化合物或酞花青中为空穴，在碱性孔雀绿中为电子。有机半导体的迁移率小，主要的有机半导体如表 2·41 所示。

表 2·41 有机半导体举例

	电 导 率 σ [欧 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹]	E (热学的) [电子伏]	E (光学的) [电子伏]
1. 缩合多环类			
蒽	10 ⁻³	1.85	3.8
葱	0.02	0.83	3.0
丁省	0.1	0.85	3.6
戊省	0.01	0.75	
苈	10 ³	1.2	3.2
苈	0.1	0.93	
2. 酞族缩合多环类			
花葱酞	10 ⁻⁴	0.85	
紫葱酞	10 ⁻³	0.39	0.84
次紫葱酞	10 ⁻³	0.4—0.7	0.93
3. 偶氮芳香族化合物			
氮葱酞	10 ⁻¹	0.1	
靛葱酞	10 ⁻¹⁰	3.2	0.7
4. 聚苯系			
对三联苯	10 ⁻⁶	0.6	3.9
5. 酞合物系			
酞花青	50	0.9	$\mu \approx 0.1$
铜酞花青	100	0.9	
聚铜酞花青		0.12	
6. 链型高分子			
聚乙炔	10 ⁻⁴ —10 ⁻⁹	0.8	
聚苯乙炔		1.4—2.2	
聚丙烯腈	(10 ⁻³ —10 ⁻⁹)	0.64	

繼 上 表

	电 导 率 σ_0 [欧 ⁻¹ ·厘米 ⁻¹]	E (热学的) [电子伏]	E (光学的) [电子伏]
7. 分子间化合物			
溴花	1	0.07	
溴皮萘	$3 \cdot 10^{-2}$	0.1	
溴士林暗蓝	10^{-1}	0.1	
碘士林暗蓝	10^{-1}	0.07	
氟品红		0.36	
氟醌二甲基苯胺	(10^{-6})	0.47	
氟醌四甲基苯胺	(10^{-5})	0.53	
孔雀绿		0.38	

* 是能够生长出单晶的, () 是 20°C 的值, 其他是 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ 的 σ_0 。

由于具有荧光性, 这类半导体可用于放射线的闪烁计数。效率为 10^{-2} 左右, 虽然很低, 但有时间常数短的特点, 一般为 10^{-8} 到 10^{-9} 秒。

第七章 晶格缺陷

晶格的扰乱(晶格缺陷)可以在晶格生长过程中产生,而已经生长出来的晶体在受到热处理或放射性照射以及加工等时,也可以产生晶格缺陷。晶格缺陷可以缩短载流子的寿命,或者引起热转变,对半导体器件有不良影响。因此,不仅在生长晶体时就应该力求获得完美的晶体,而且在以后的处理过程中也要细心注意,以免引入晶格缺陷。另一方面,目前出现的一些工作是研究晶格缺陷的性质,企图利用这些缺陷来制造新的器件。

主要晶格缺陷可作表 2·42 的分类:

表 2-42 主要的晶格缺陷

1	空位——辐射损伤
2	隙间原子 { 基体材料原子渗入隙间位置——辐射损伤 异质原子渗入隙间位置——Si 中的氧
3	代位原子——IV 族元素晶体中的 III, V 族杂质元素等
4	位错 { 刃型位错 螺型位错
5	界面 { 表面 小角界面 一般界面 晶 界 双晶界 堆垛层错

这些缺陷不仅单独地存在,而且它们往往相互作用,组成种种的组合和集团。

从广度上来说,表中的 1、2、3 类是点缺陷,4 是线缺陷,5 是面缺陷。点缺陷的线状排列组成柏氏迴线,与线缺陷位错在本质上有不同。

7.1 空位、隙间原子

晶体中经常总要存在一些空位和隙间原子(基体材料的原子)。温度越高,这种空位和隙间原子的数目越多,骤然冷却时它们便被冻结在晶体内而成为过饱和状态。

在离子晶体半导体中,阴离子的空位是施主,阳离子的空位是受主。

用高能放射线照射晶体,会产生晶格缺陷。这种辐射损伤依放射线的种类而异,情况非常复杂,主要是从格点把原子挤出,造成隙间原子,然后形成留下空位的弗兰凯尔缺陷。

从质子照射 Ge 的情况来看^[119],伴同缺陷可能产生图 2.91 所示的能级。这种类型的缺陷对起一个受主的作用,可以使载流子浓度发生变化。这种缺陷对还可以成为复合中心,缩短载流子的寿命;成为散

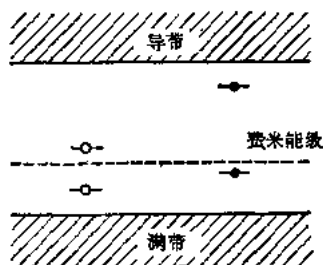


图 2.91 照射后的 Ge 的能级示意图

射中心使迁移率减小。这一系列变化经过高温退火可以在某种程度上得到恢复。这是由于隙间原子和空位会在扩散过程中相遇而复合。

辐射损伤还可以改变晶体的机械性能。因此,经常有机

会受到放射线照射的半导体器件往往会因此发生劣化问题。

7.2 异质原子

7.2.1 异质原子掺入隙间位置 对于 Si 和 Ge 来说,以隙间方式掺入的杂质一般扩散系数较大,而扩散系数的激活能较小。此外这种杂质的分凝系数小,溶解度也小,并且显示在某一温度具有最大值的后退性。由于具有这种溶解性,在骤冷的样品内这些杂质很多会淀积在位错等其他缺陷的周围,构成异相。Cu、Ni 等周期表 III、V 族以外的元素多半是这种杂质。这种杂质有一个共同特点,就是它们在禁带内具有深能级,不仅影响电导率,还可以成为复合中心或俘获中心。

晶格常数在存在隙间方式的异质原子时有所增加,在存在置换方式的异质原子时,如果这种原子的半径小于基体原子的半径,晶格常数则减小。

7.2.2 Si 中的氧 由于熔 Si 同石英发生作用,所以从石英坩埚中拉制的 Si 单晶中含有约 10^{15} 的氧原子,认为这些氧原子是掺入到晶格间隙中来的。从单晶的 X 射线衍射显微镜照相可以看出有垂直于拉制方向的条纹花样。这种花样表示了掺入的隙间氧原子引起的晶格应变,当氧的分凝因某种原因发生波动时,系产生这种花样。用红外移象管观察或用化学腐蚀法检验的结果也证实了这一点。

含氧的 Si 经热处理后,它的电学性质会显著改变^[120]。对刚拉制的单晶用 450°C 左右的温度进行长时间的热处理时,会产生施主,它的浓度可以达到 10^{16} 厘米⁻³。用如下的机构来说明这种现象:原来在晶体中分散分布的氧经过热处理逐渐集聚起来,结果 Si 和氧形成的复合体便有一部分起施

主的作用。这种复合体经 1000°C 左右的热处理会变成在电学上不活泼的 SiO_2 集团,所以产生的施主便消灭。对经过这种处理的样品再进行 450°C 的热处理,施主也不会增加。当进一步把这种样品放在熔点附近的温度下进行热处理时,则原来的经历完全消失,恢复刚拉制出来的状态。氧不仅这样能使载流子浓度发生变化,而且能够起载流子俘获中心的作用。不是用拉制法而是用无坩埚区域熔炼法制备的 Si 单晶因含有的氧量少,所以这种变化不大成为问题。Ge 中所含的氧在高浓度时,也同样起施主的作用。

对 Ge 进行简单地热处理时,往往发生 $n \rightarrow p$ 型的转变(热转变),这种现象可以用铜原子的受主作用来说明^[21]。铜原子在晶格间扩散得很快,哪怕从外部受到少许的沾染,也会导致这种结果。这时,微量的铜原子就会使寿命显著缩短。

7.3 位 错

7.3.1 金刚石类型晶格的位错 半导体的晶格很多属于金刚石类型或与此相似的类型,滑移一般容易发生在最稠密面内的最稠密方向,所以这种晶体的范性形变多半是滑移面为 $\{111\}$ 面,滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ 方向。这种情形下的最简单的位错实例如图 2.92 所示,属于和滑移方向成 60° 角的准刃型位错。一般来说,必须考虑 $\langle 110 \rangle$ 线和 $\langle 110 \rangle$ 柏氏矢量的种种组合^[22]。到此为止和面心立方格子的情形并没有两样,但这种类型的晶格是以原子对为单位的面心立方格子,这一点就使位错的结构进一步复杂化了。

7.3.2 位错的检验 检验位错主要有以下三种方法:

(a) 腐蚀坑法 由于位错周围的晶格受到应力作用,所以容易受腐蚀剂的腐蚀而出现小坑。当位错线和面的夹角在

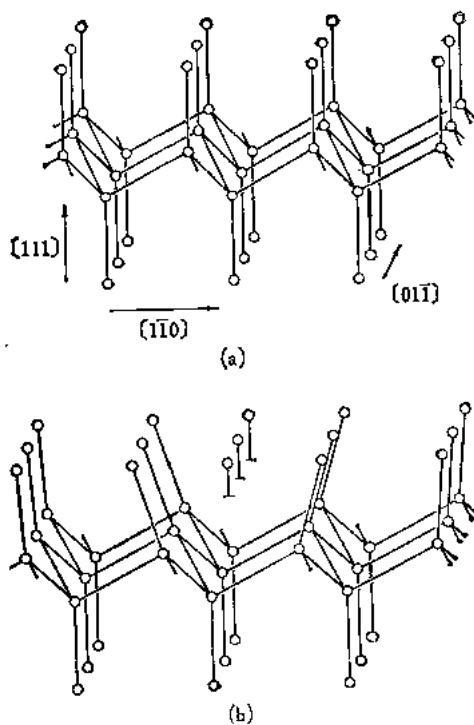


图 2.92

(a) 金刚石晶格

(b) 与滑移方向 $[1\bar{1}0]$ 成 60° 角的 (111) 面内的位错

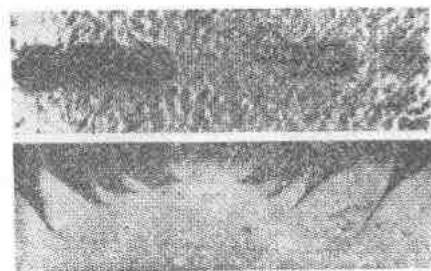


图 2.93 用铜沉淀法观察时 Si 的腐蚀坑与位错线对应的情况, 上图为晶体表面的照片

30° 以內时,不会出现明显的腐蚀坑。由此可见,并不是所有的位错都相应地出现腐蚀坑(关于腐蚀液的处方请参阅本编第九章)。

(b) **杂质沉淀着色法** 如本编 7·2·1 节所述,使杂质沉积在位错上,然后用对样品透明的红外线来观察晶体内部的象,红外线接收则使用红外移象管。图 2·93 是用铜沉淀法观察的实例,照片表示一个腐蚀坑对应于一个位错。

(c) **X 射线衍射显微法** 这种方法利用 X 射线在缺陷附近出现异常衍射的原理,有种种实用方法。这些方法还可以分为 X 射线在样品上反射的方法和 X 射线透射样品的方法,前一种方法只限于观察表面附近的缺陷。

(a) 法虽然简便,但应该注意到,它观察的只是位错的缺口。与此相反,(b) 和 (c) 法能够直接观察到位错的走向,从这点来说,后两者是非常有利的方法。另外(c)法与前两种方法相比,具有不需要对所用样品进行破坏性处理的优点。在实际工作中应该一并使用这些方法,发挥它们的特点。

7·3·3 位错的产生和消灭 除籽晶中原有的位错随晶体生长不断继续延伸的情形外,位错产生的机构可以概括如下。

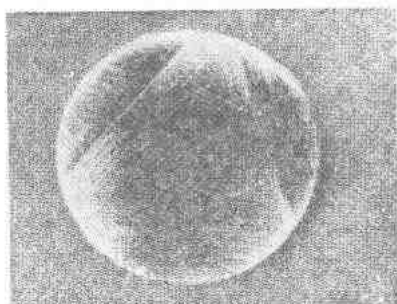
(1) 温度梯度引起热应变时,会由于范性形变产生位错。Ge 在 500°C、Si 在 650°C 以上就能够发生范性形变。在垂直于晶体生长方向的(111)面上出现的腐蚀坑的星形花样,是由于在热晶体內等温面不是平面,半径方向有相差悬殊的温度梯度引起滑移而产生的^[123](图 2·94),这是热应变引起位错的典型例子。使用后加热器可以减少这种应变。晶体受到热冲击时的位错产生机构也属于这一项。

(2) 分凝杂质引起的晶格应变缓和时会产生位错。

(3) 籽晶和生长的晶体的晶轴不一致时会产生位错。



(a) 单晶



(b) 含有正三角形双晶界的晶体

图 2·94 在 $[111]$ 方向生长的 Si 晶体, 在垂直于生长方向的面上出现了腐蚀坑的星形花样

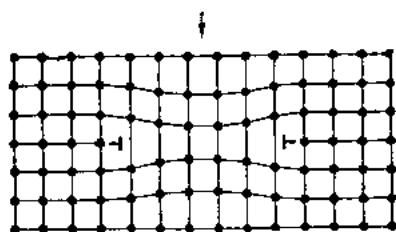


图 2·95 空位的板状集合体破裂后产生的位错

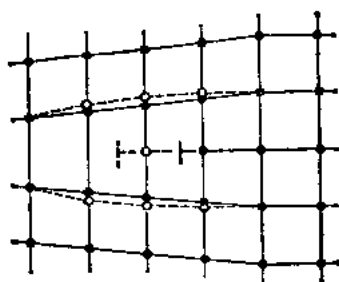


图 2·96 吸收空位后与滑移面成直角地移动的刃型位错

(4) 空位在晶体內扩散时集聚在一起形成板状集合体时, 会由于这种集合体的破裂产生位错的迴线 (图 2·95)。

在以下情形下位错会消灭。

(1) 位错移到晶体表面而消灭。这有两种情况, 一种是位错的走向和表面直接相交, 另一种情况是位错吸附扩散来的空位和隙间原子, 一面交换位置, 一面移动到表面来 (图 2·96)。

利用上述机构来拉制沒有位错的 Si 单晶, 即如本編 7·1 节所述, 先提高拉制速率 ($1-3$ 厘米·分⁻¹), 然后骤然冷却,

使空位在晶体中形成过饱和，并使生长的晶体逐渐变细形成一个细颈，这些方法的目的是促使位错延伸到表面而消失。

(2) 使正负位错对相遇
复合而消失(图 2·97)。

只要在晶体生长过程中消灭了位错，以后便继续生长没有位错的晶体，一般很难重新产生位错。

综合上述各点考虑，如果采用达什的方法来制备没有位错的 Si、Ge 单晶，在技术上并不会遇到太大的困难。

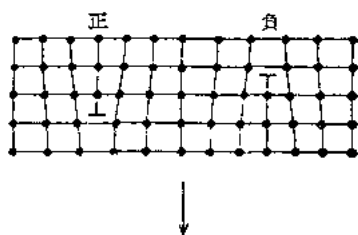


图 2·97 正负刃型位错的复合消失

7.4 交 界 面

小角倾斜(小倾角)边界是由按一定方式排列的刃型位错构成的，这一点已被实验所证实^[125]，即在图 2·98 所示的对称小倾角边界的倾角 θ 、刃型位错间距 D 、柏氏矢量 b 之间，必须成立关系式 $D = b/\theta$ 。从图 2·99 所示的腐蚀坑间距和用 X 射线观测的倾角的测量值获得的某些结果清楚地表明了这种模型的正确性(图 2·100)。

除上述小角边界的位错模型而外，还有图 2·101 所示的扭转边界模型，使晶体在某一轴的周围扭转时便产生这种位错。这种边界是由按一定方式排列的刃型位错构成的，在扭转角和位错密度之间成立和小倾角的情形一样的关系 [(b) 图]。与此有关的实际观测还不太多。

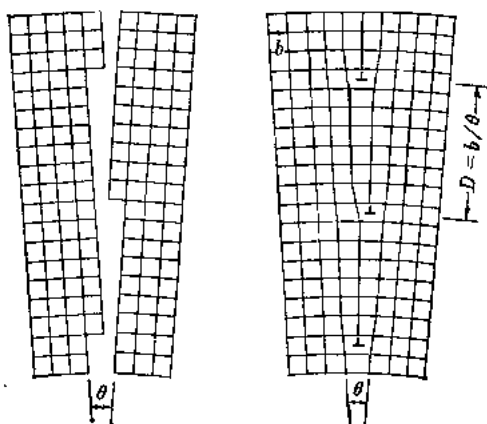


图 2.98 小角倾斜交界
(D 是位错密度, θ 是倾角, b 是柏氏矢量)

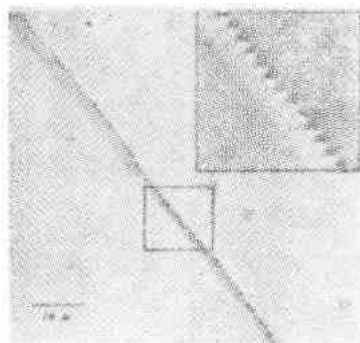


图 2.99 在 Ge 单晶小角倾斜交界出现的腐蚀坑

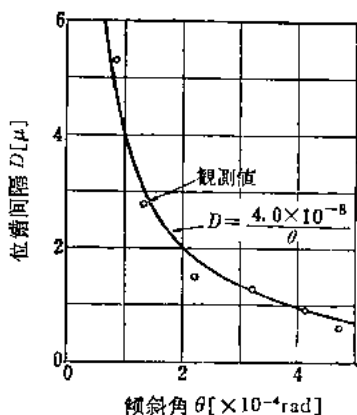


图 2.100 腐蚀坑间距和倾角的关系曲线 (Ge)

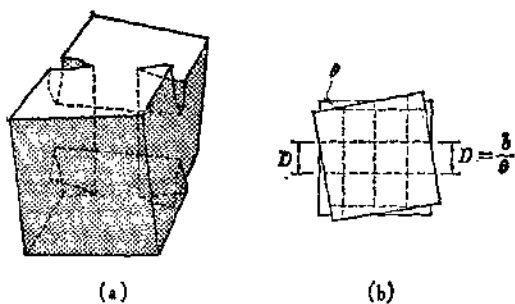
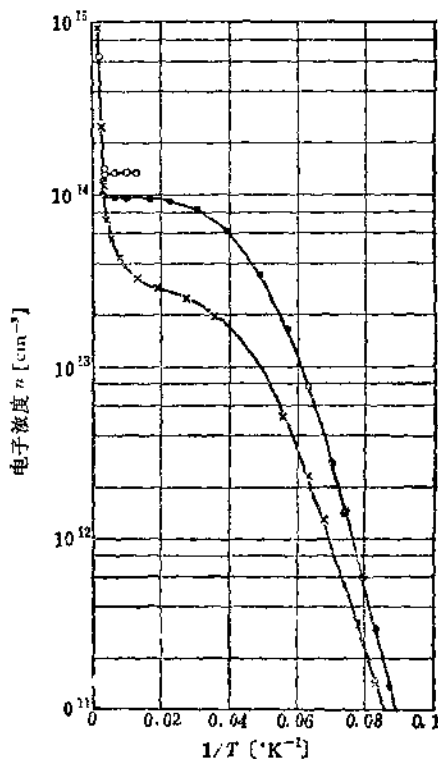


图 2-101 小角扭转边界(由螺型位错的晶格组成)



○ 提纯后未加工 ● 只进行加热 × 加热后形变

图 2-102 发丝范性形变的 n 型 Ge 的电子浓度和温度的关系曲线

7.5 位错、交界面的电学性质

7.5.1 位错对载流子浓度、迁移率的影响 图 2.92 所示的不饱和键容易俘获电子。也就是说,这种位错线是一连串受主。就 Ge 来说,对于这种受主可以设想在禁带中央稍上处有一个能级,半导体为 n 型时,在低温下导带的电子被俘获在这里。

图 2.102 是对 Ge 锭进行弯曲加工的实验结果,表明弯曲加工引进的位错在低温下起受主的作用^[126]。从图示的能级可以看出,在 P 型半导体中位错的影响较小。

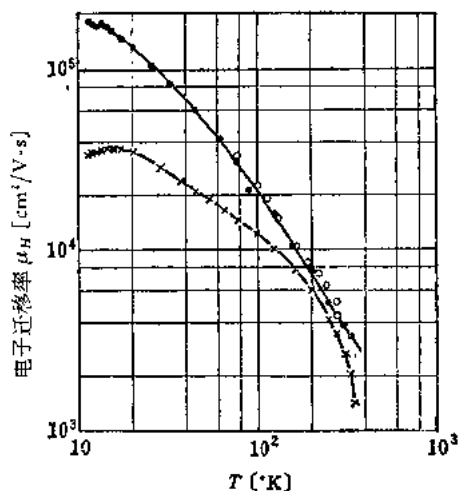


图 2.103 位错附近的能带变化示意图
(n 型 Ge)

在 n 型 Ge 中,位错线于俘获电子后带负电,在它的周围由正施主离子形成一个圆柱形空间电荷区,如在能带图形上表示这种情况,则如图 2.103 所示^[127]。这种圆柱形电荷

区还会使载流子受到散射,降低它的迁移率(图 2.104)。

7.5.2 位错对载流子寿命的影响 位错使占据受主能级的电子俘获过剩空穴,因而起着复合中心的作用,对高纯度半导体材料的载流子寿命有很大影响。图 2.105 是位错密度和寿命的关系的实验结果^[128],当位错密度在某一数值以上时寿命便减小,形成反比关系。对于位错密度小的地点发生的与此相反的情况,解释如下:位错周围的应力场所吸引的杂质原子和位错互相减轻其应力,形成了所谓科特雷尔气氛(杂质气),因而比两者单独存在时导致对于电子空穴复合的有效俘获截面减小,结果反而导致寿命有所增加。这类杂



○ 提纯后未加工 ● 只进行加热 × 加热后形变

图 2-104 发生范性变形的 n 型 Ge 的电子迁移率和温度的关系曲线

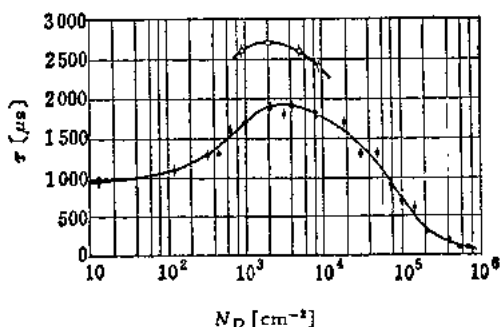


图 2-105 电阻率为 40 欧·厘米的 n 型 Ge 中的刃型位错密度 N_D 对载流子寿命 τ 的影响 (拉制速率: ● 为 1 毫米/分, ○ 为 2 毫米/分)

质有铜等。此外, Si 中的氧也能够起同样的作用。

移动到表面的位错对表面复合速度也有影响。

7.5.3 交界面的电学性质 小倾角边界是由平面排列的位错形成的,为 n 型 Ge 时,这种边界会俘获电子,可以设想

图 2·106 的能级图形,

也就是说, n 型 Ge 的交界面一般显示 P 型的电导。这一

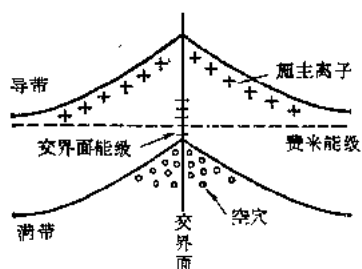


图 2·106 交界面附近的能级图形
(n 型 Ge)

点可以由显示与 npn 结构相同特性的实际工作中得到证实。

与此相反, P 型 Si 的交界面一般为 n 型, 显示 pnp 特性。晶体的交界面可以加速载流子的复合, 对载流子的散射也有影响。

在 Ge 枝蔓晶体所含双晶界面进行实验的结果表明, 双晶界对于载流子的复合几乎没有影响。

第八章 复合和陷阱

8.1 复合的形式

当半导体内部产生出过剩的空穴电子对时, 这些载流子便通过如下的复合过程消灭, 恢复原来的热平衡状态, 这些复合过程是: 由导带和满带之间的竖直跃迁引起的复合 [图 2·107(a)], 通过晶体缺陷所产生的俘获中心(复合中心)的复合 [图 2·107(b)], 或表面复合 [图 2·107(c)]. 在图 (a), (b)

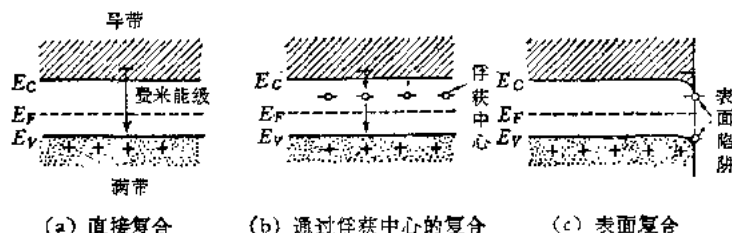


图 2·107 空穴和电子的复合形式

中, 设过剩空穴和电子以同样的比率衰减, 则寿命 τ 可用下式

$$\frac{1}{\tau} = -\frac{1}{\Delta p} \cdot \frac{d\Delta p}{dt} = -\frac{1}{\Delta n} \cdot \frac{d\Delta n}{dt} \quad (2.28)$$

表示, 式中 $\Delta p = p - p_0 = \Delta n = n - n_0$ 是空穴和电子的过剩浓度, 如果 Δp 非常小, 则寿命成为固定值 τ_0 , Δn 为

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_0) \quad (2.29)$$

式中 Δn_0 是 $t = 0$ 时的 Δn 的起始值。

8.1.1 不通过俘获中心的复合 空穴和电子不通过俘

获中心而直接复合的过程可以分为如下两种形式，一是只放射能量相当于禁带宽度的光子的复合（竖直跃迁引起的复合），二是在放射光子的同时把声子给予晶格的复合（非竖直跃迁引起的复合）。如图 2·108 所示，在 $E-k$ 空间导带的最小值和满带的最大值与不同的波形 k 相应的半导体中发生这种复合。在 Si 和 Ge 等许多半导体中，导带的最小值和满带的最大值都与不同的波形相对应，因而既可以发生竖直跃迁，也可以发生非竖直跃迁。

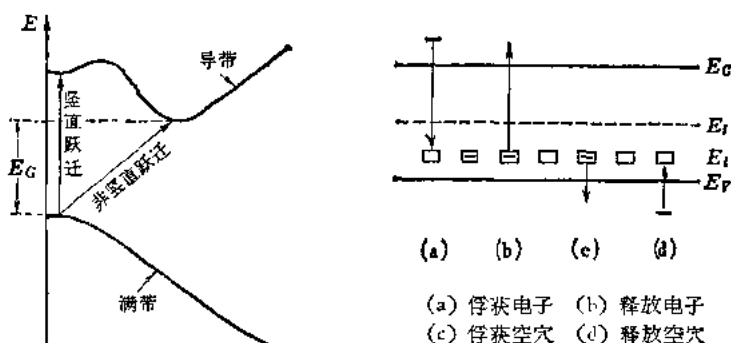


图 2·108 满带和导带之间的跃迁

图 2·109 俘获中心和导带及满带之间的跃迁

8·1·2 通过俘获中心的复合 通过俘获中心的载流子跃迁的基本过程如图 2·109 所示，分为如下的过程：(a)中性中心俘获电子，(b)带负电的中心释放电子，(c)带负电的中心俘获空穴，(d)中性中心释放空穴。当导带的电子被中性中心所俘获，接着空穴又被这个带负电的中心所俘获时，载流子便互相复合而消灭。

当半导体内有陷阱效应，以致过剩载流子在一定时间内被中心所俘获又被放射到适当的能级时，过剩的空穴和电子的比率便趋于相等。

8.2 輻射复合

8.2.1 辐射复合的寿命 从理论上求出: 本征 Ge 的竖直跃迁的寿命值为 0.29 秒, 非竖直跃迁的寿命值为 1.98 秒, 此外, 本征 Si 的竖直跃迁的寿命值在实质上是无限大的, 而非竖直跃迁的寿命值为 1.7×10^4 秒^[131]。但是, 实际上就 Ge 和 Si 观测的最大寿命值不过是几毫秒左右, 数值很小。这种情况表明, 在 Si 或 Ge 中, 直接复合与其他形式的复合相比所起的作用非常小。

图 2·110 是 InSb 的寿命的实际测量结果^[131]。低温下的寿命值可以用肖克莱-里德^[132]的复合理论来说明, 在高温下则接近于辐射复合的寿命理论值。

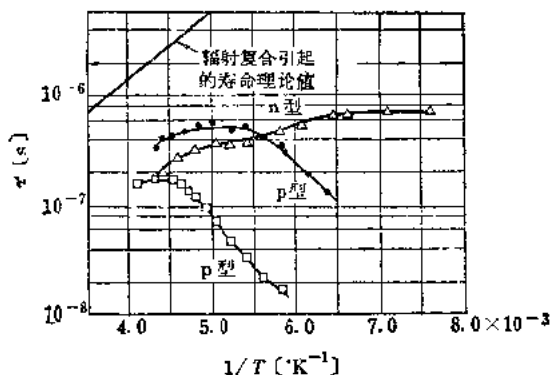


图 2·110 InSb 的寿命

表 2·43 示出各种半导体的辐射复合的寿命理论值。

8.2.2 辐射复合引起的发射光谱分布 已经就很多半导体材料 (Ge、Si、SiC、InSb、GaAs、InP 等) 观测到辐射复合引起的发光现象。图 2·111 是 Ge 的竖直跃迁和非竖直跃迁

表 2-43 辐射复合的寿命

半 导 体	辐射复合的寿命 [微秒]
Ge	7.5×10^5
InSb	0.36—0.39
PbSe	0.6
PbTe	0.8
PbS	40

引起的发射光谱^[133]。1.8 微米(0.69 电子伏)的峰对应于非竖直跃迁引起的复合。这时的辐射不大被试样所吸收,而能够容易地射到外部。1.5 微米(0.83 电子伏)的峰对应于竖直跃迁引起的复合,这时由于样品的吸收系数非常大,只由样品放出很微弱的光。

图 2-112 是在 Si 中掺杂时在 77°C 观测的发射光谱^[134]。图的曲线 1 是添加了微量 B 和 As 的情形,固定 As 量而增加

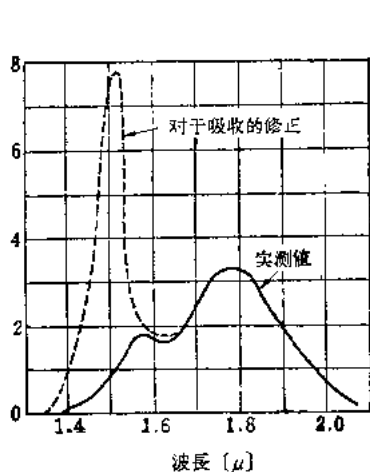


图 2-111 Ge 的辐射复合

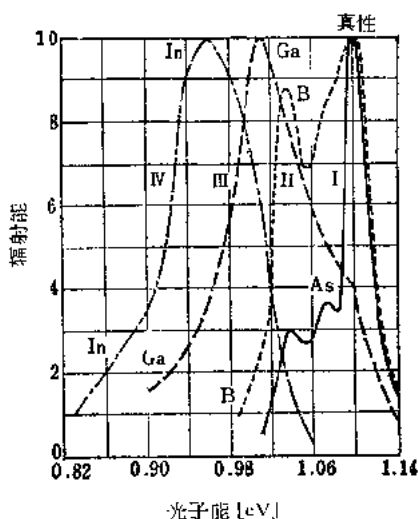


图 2-112 77°K 时的辐射复合的施主和受主的效应

B量时则如曲线 II 所示, 1.039 电子伏的辐射有所增加, 这种情况是被受主中心束缚的空穴和注入电子发生复合引起的。曲线 III 和曲线 IV 是不添加 B 而添加 Ga 或 As 时的情形。由这个曲线求出的辐射能的最大值和这些杂质产生的激活能值相符合。

图 2·113 是 InSb 的发射光谱分布^[135]。同样的光谱分布也可以在 GeAs、GaSb 观测到^[136](图 2·114)。

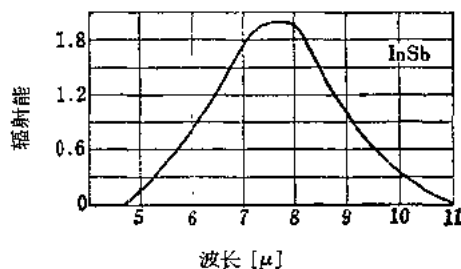


图 2·113 InSb 的辐射复合

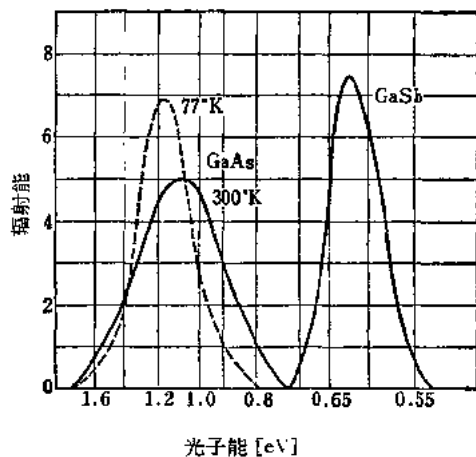


图 2·114 GaAs 和 GaSb 的辐射复合

8.3 晶体缺陷和复合

8.3.1 杂质效应 在图 2.109 的模型中, 设过剩载流子的浓度非常小, 而且不存在陷阱, 则定态的寿命 τ 为:

$$\tau = \tau_{p_0} \frac{n_0 + n_1}{p_0 + n_0} + \tau_{n_0} \frac{p_0 + p_1}{p_0 + n_0} \quad (2.30)$$

而且, 如果考虑到俘获中心密度的效应, 则

$$\tau = \frac{\tau_{p_0}(n_0 + n_1) + \tau_{n_0}(p_0 + p_1) + a}{n_0 + p_0 + b} \quad (2.31)$$

式中 p_1, n_1 是费米能级位于俘获中心时的自由空穴和自由电子的浓度, p_0, n_0 是空穴和电子的平衡浓度,

此外, a 的值

在 $n_0 > p_0$ 时, 可用

$$a = \tau_{p_0} N_t \left(\frac{n_1}{n_1 + n_0} \right) \quad (2.32)$$

给出, 在 $n_0 < p_0$ 时, 可用

$$a = \tau_{n_0} N_t \left(\frac{n_0}{n_1 + n_0} \right) \quad (2.33)$$

给出; b 值则为:

$$b = N_t \left(\frac{n_1}{n_1 + n_0} \right) \left(\frac{n_0}{n_1 + n_0} \right) \quad (2.34)$$

(式中 N_t 是俘获中心密度),

此外, τ_{p_0}, τ_{n_0} 是低电阻 n 型及 P 型半导体的寿命, 可用

$$\tau_{p_0} = 1/N_t \nu A_{\nu}, \quad \tau_{n_0} = 1/N_t \nu A_e \quad (2.35)$$

表示。式中 ν 是热运动的速度, A_{ν}, A_e 分别是对于空穴和电子的俘获截面。实际测量的俘获截面如表 2.44 所示, 在 10^{-12} — 10^{-22} 厘米² 的范围内。从此表可以看出, 当俘获中心的俘获截

表 2.44 俘获截面(表中的 n 表示 T^{-n} 的 n)

半导体	俘获中心	电 荷	$T[^\circ\text{K}]$	A_c [厘米 ²]	A_v [厘米 ²]	n
Si	Au ⁺	引力	300	3.5×10^{-15}		2.5
			77	1×10^{-13}		
	Au ⁻	引力	300		1.0×10^{-15}	4
			77		3×10^{-13}	
	Au ⁰	中性	300	5×10^{-16}	$> 3 \times 10^{-16}$	对于 Au 为 0
			77	4×10^{-15}	4×10^{-15}	
Ge	In ⁻	引力	100		1.5×10^{-15}	2
	In ⁰	中性	100	1.1×10^{-16}		1
	Sb ⁺	引力	4	10^{-12}		2.7
	Ni [?]	引力	300		$> 4 \times 10^{-17}$	
					3.5×10^{-14}	
			70		1.2×10^{-15}	
					10^{-13}	
	Cu [?]	引力	300		10^{-16}	
			130--200		10^{-16}	0
	Fe ⁻	引力	300		3×10^{-15}	
	Fe ⁻	引力	300		1×10^{-14}	
	Ni [?]	中性	300	8×10^{-17}		
				8×10^{-16}		
				9×10^{-17}		
	Cu [?]	中性	300	10^{-17}		
	Fe, Co [?]		300	$10^{-16} - 10^{-15}$		
	Ni ⁰ Mn					
	Mn ⁻	斥力	300	$< 10^{-22}$		

面具有 10^{-12} — 10^{-15} 厘米² 左右的很大值时起库仑引力的作用, 俘获截面为 10^{-15} — 10^{-17} 厘米² 左右时保持中性, 当俘获截面值很小, 为 10^{-22} 厘米² 左右时, 则起斥力的作用。此外, 俘获中心密度 N_t 可以在广泛范围内改变, 纯度很高的完美晶体为 10^{12} 厘米⁻³ 左右, 具有很大非完美性的晶体为 10^{19} 厘米⁻³ 左右。在许多半导体中, 俘获截面的平均值为 10^{-15} 厘米², 俘获中心密度为 10^{15} 厘米⁻³。

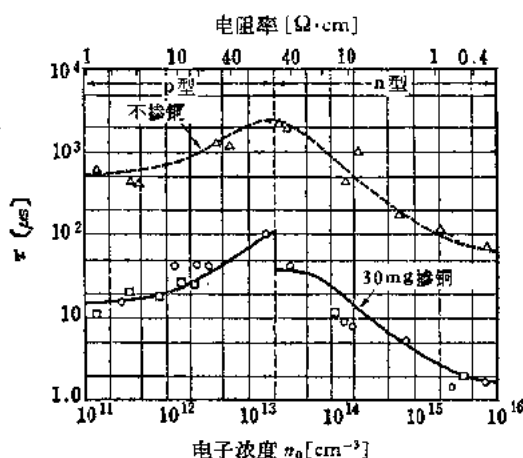


图 2.115 电子浓度和寿命的关系曲线(掺 Cu) $\triangle$ ——只有 Sb 或 In, $\circ$ ——30 毫克 Cu+Sb 或 In, $\square$ ——在 590°C 下扩散 Cu, 实线或虚线是计算值

图 2.115 和图 2.116 分别是在 Ge 中添加 Cu 和添加 Ni 时的寿命的测量值和理论值的比较情况^[137]。图中虚线是用式(2.30), 实线是用式(2.31)计算的, 图中的实线所以不连续, 是由于在 $n_0 = p_0$ 时 σ 值不连续引起的, 关于实线的参数是这样选定的: 掺 Cu 时 $A_c = 0.1 \times 10^{-16}$ 厘米², $A_v = 1.0 \times 10^{-16}$ 厘米²; 掺 Ni 时 $A_c > 40 \times 10^{-16}$ 厘米²。这时, Ni 的俘获中心位于距离满带 0.23 电子伏处, Cu 的俘获中心位于距

离满带 0.33 电子伏处。而且, N_i 值是假设晶体中的 Ni 或 Cu 的原子对复合有贡献而选定的。

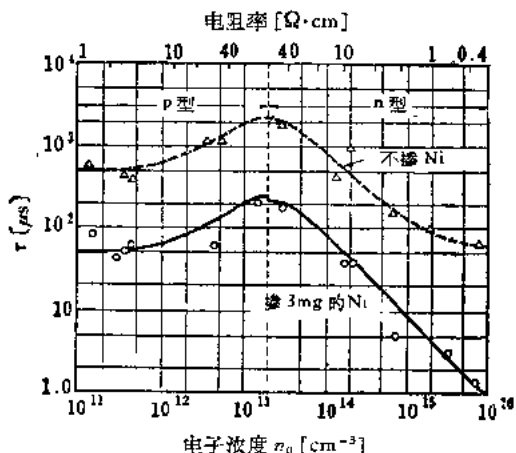


图 2-116 Ge 中电子浓度和寿命的关系曲线

△——只有 Sb 或 In ○——掺入 3.0 毫克 Ni+Sb 或 In

8.3.2 位错效应 在 Si 或 Ge 中, 位错能够显著改变复

合率。在室温下测量 Ge 的寿命和位错密度的关系的结果如图 2-117 所示^[138]。就 Si 及其它半导体材料也获得了同样的结果。图 2-118 示出 Si 的寿命和位错密度的关系^[139]。在图示的位错密度范围内, 寿命对位错密度的变化显示很强的直线性。

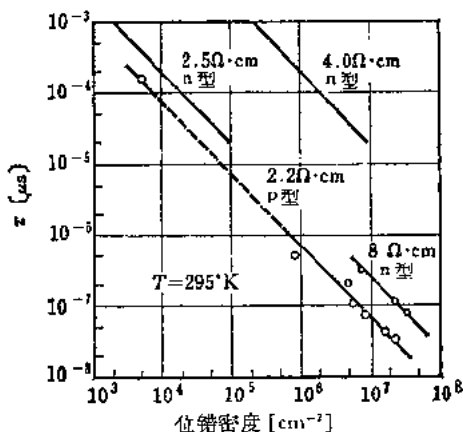
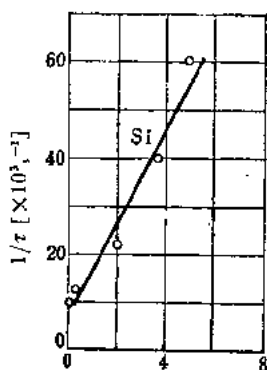


图 2-117 室温 Ge 的位错密度和寿命的关系曲线



位错密度 $[\times 10^4 \text{ cm}^{-2}]$

图 2.118 Si 的寿命和位错密度的关系曲线

从熔体中生长的 Ge 中,复合的很大一部分是由位错引起的,可以认为,即使是非常注意地制备的晶体,其中也难免存在 10^3 厘米^{-2} 左右的位错。

使晶体发生范性形变也能够产生位错。在这种情形下,曾用范德格喇夫装置观测到约 10^{-8} 秒的寿命(参阅图 2.117)。

8.3.3 其他缺陷的效应 把 Ge 或 Si 加热到高温然后骤然冷却时,会使寿命大为缩短。如果在处理时十分注意,不引进杂质,那么这种热处理的效应主要是由于热处理产生的隙间原子、空位等缺陷引起的。也就是说,把这些半导体材料加热到高温时,晶体中就会产生相当多的缺陷,如使这种晶体骤然冷却,则这些缺陷被冻结而保留下来。图 2.119 是把 Si 置于 600°C 下加热 20 分钟然后用不同冷却速度加以冷却时的寿命的变化情况^[140]。可以看出,在冷却速度 $40^\circ\text{C} \cdot \text{分}^{-1}$ 以下的范围内,寿命的变化有所增大。

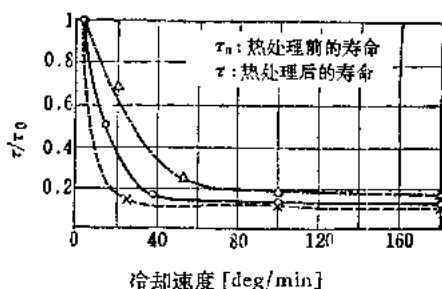


图 2.119 加热到 600°C 的 Si 的寿命和冷却速度的关系曲线

用高能电子或核子轰击也可以在 Ge 和 Si 中产生缺陷,使寿命减小。

8.4 寿命的温度特性

设样品为俘获中心位于禁带的上半部 ($E_c > E_t > E_i$)、 $n_1 \gg n_0$ 时的高电阻 n 型及电阻不太低的 p 型半导体 ($E_F > 2E_i - E_t$, $n_1 \gg p_0$)，则 n 型和 p 型半导体的寿命 τ_n 、 τ_p 可分别用

$$\tau_n = \tau_{p_0} \exp(E_t - E_F/kT) \quad (2.36)$$

$$\tau_p = \tau_{p_0} \exp(E_t + E_F - 2E_i/kT) \quad (2.37)$$

给出。由此可见，如果 τ_{p_0} 与温度无关，则 τ_n 、 τ_p 对于温度按指数函数变化。

实际上，实验已经证实，p 型半导体和 n 型半导体都可以用这种直线来表示。图 2.120(a) 是 n 型 Ge 的寿命的温度特性^[111]，按照式(2.36)，图(a)的曲线表示俘获中心的激活能。

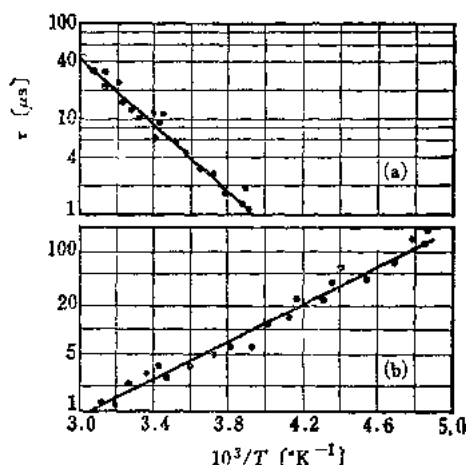


图 2.120 Ge 的寿命的温度特性曲线

(a) n 型 Ge 的寿命的温度特性曲线

(b) 在高电阻 p 型 Ge 中掺 Cu 时的寿命的温度特性曲线

但是在 Ge 中掺 Cu 的样品如图(b)所示, 显示和图(a)相反的温度特性, 这是由电子的俘获截面的温度特性引起的。

图 2·121 是因弯曲而引进位错的 Ge 晶体的寿命的温度特性曲线^[142]。由温度梯度求出的位错能级位于禁带中央的稍上方^[143]。

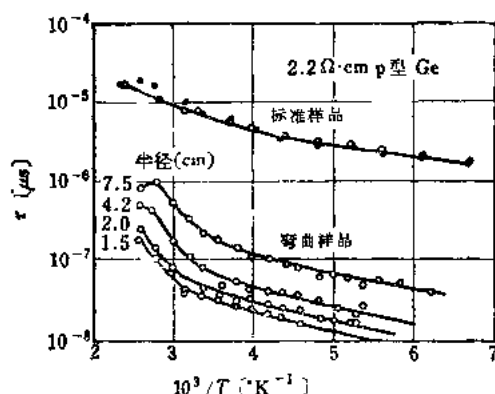


图 2·121 弯曲样品的寿命温度特性曲线

8.5 陷阱效应

在 n 型 Ge 中, 由 Cu、Ni、Mn、Zn、Fe、Co 等形成深杂质态的物质(参阅本编第五章)所引起的俘获中心在低温下可以起空穴的陷阱作用。发生这种情况的原因之一, 可以举出俘获截面随温度的变化。以 Cu 为例: A_c 值为 10^{-6} 厘米², 与温度无关, 但 A_c 值由室温的 10^{-17} 厘米² 减少为 125°K 的 3×10^{-22} 厘米²^[142]。用高能电子轰击也可以在 Ge 中产生空穴的陷阱。

Si 的情形是: 即使不是有意掺杂的样品, 有时在室温下也可以观测到陷阱。这是因为晶体中的氧会成为陷阱中心。

第九章 半导体测量法

9.1 电导类型的测量法

9.1.1 根据温差电动势判断的方法 如图 2-122 所示, 在经过腐蚀处理的样品上放置用钨等作的探针, 然后把探针加热, 这时在接近探针的部分会产生空穴电子对。通过一个毫伏计把这根探针连接在温度低的样品的另一端, 在这个闭合回路中就会有电流流通。例如样品为 n 型半导体时, 热产生的空穴就会被探针所收集, 所以探针端子的电压为正。反过来, 如果是 p 型半导体, 热产生的电子便通过探针流动, 所以探针端子的电压为负。这样, 测量温差电动势, 就能够根据它的极性判断电导类型。

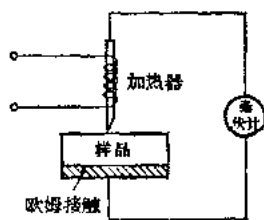


图 2-122 根据温差电效应
测量电导类型

9.1.2 根据整流特性判断的方法 将样品的一面腐蚀,

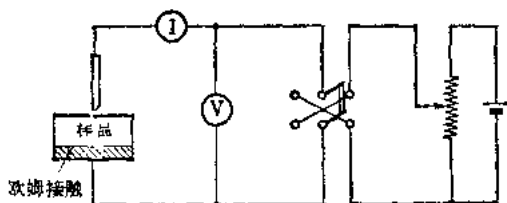


图 2-123 根据整流特性测量电导类型

然后在上面放置用钨等作成的探针造成整流接触。在不进行腐蚀处理的面上则安上非整流性的电极。如果把正电压加在探针上时通过的电流比加上负电压时通过的电流更大,则所测试的样品为 n 型,如果情况相反,则是 P 型。这种方法的线路如图 2·123 所示。

9.2 电阻率的测量法

9.2.1 二探针法 图 2·124 是二探针法的示意图。在这里,设 D 为检测电压用的探针的间距, A 为样品的截面,则探针的电导率 σ 可用下式

$$\sigma = \frac{I}{V_D} \cdot \frac{D}{A} \quad (2 \cdot 38)$$

给出。式中 I 是通过样品的电流, V_D 是探针间的电压。在实际测量时,为了把样品的不均匀性和电极部分的温差电效应以及整流性的影响减少到最小限度,可以改变测量电流的方向来测量 V_D 值,然后取它的平均值。另外还必须尽量减少探针和样品的接触点的整流性的影响。因此,需要对测量

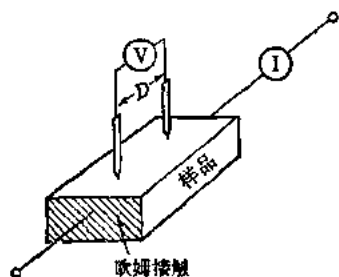


图 2·124 二探针法

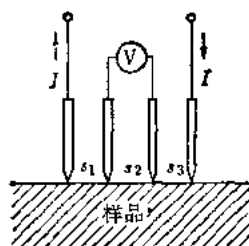


图 2·125 四探针法

面进行喷砂处理,或者用内电阻大的电压检测仪表(电位计、可变电容电位差计)进行测量。

9.2.2 四探针法 四探针法的示意图如图 2·125 所示。

如果是表面平整、尺寸相当大的样品,则它的电阻率 ρ 可由下

$$\rho = \frac{V}{I} \left(\frac{2\pi}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}} \right) \quad (2.39)$$

式给出,式中 s_1 、 s_2 、 s_3 是探针的间距。如果探针的间距都相等,则电阻率 ρ 为:

$$\rho = \frac{V}{I} 2\pi s \quad (2.40)$$

假如是有限样品,就必须对测量结果进行修正,修正系数 F ,如图2.126和图2.127所示。这时,真电阻值可用 F 乘由式(2.40)确定的 ρ 求出。

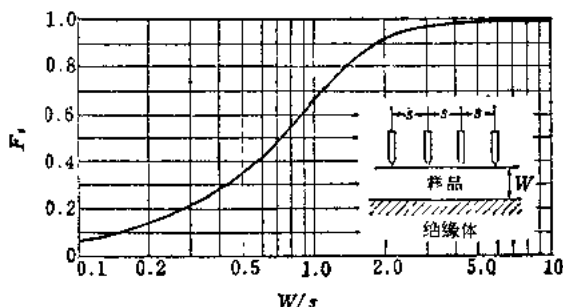


图 2.126 对薄样品的修正系数

9.2.3 高频法 应用高频测量电阻率的方法有以下三种: (1)谐振法、(2)电桥法、(3)电压降法。高频法的优点是:不需要在检测器和样品之间造成接触,所以适于高电阻的测量,对于区域提纯的样品可以直接进行测量。

[1] 谐振法 用电容或电感耦合把样品和谐振电路连接起来,测量 Q 的值 Q_1 ,然后取下样品再测量 Q 的值 Q_0 。由于 Q 的倒数表示谐振电路的损耗,所以从 Q 的倒数差和谐振时的电路常数就可以求出电导。

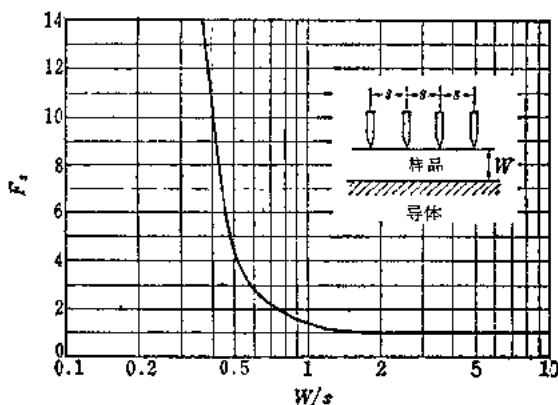


图 2-127 对具有导体边界的薄样品的修正系数

图 2-128 示出用 Q 表测量样品电阻 R_s 的线路。设样品

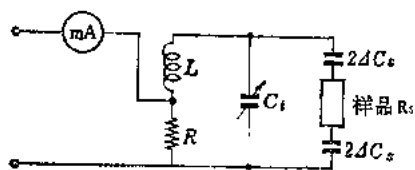


图 2-128 Q 表法

两端的耦合电容分别为 $2\Delta C_s$ ，样品端子间的电容 ΔC_t ，比调谐时的 Q 表的电容 C_t 小得多，则样品的电阻 R_s 可由下式

$$R_s = \frac{C_t}{\omega(\Delta C_t)^2} \cdot \frac{1}{1/Q_1 - 1/Q_0} \quad (2.41)$$

给出。由此可见，采用这种方法时必须预先把耦合电容值精确地测量出来。

[2] 电桥法 这种方法又可以分为两种，一种是把样品当作电桥的一个桥臂来测量的方法，一种是构成两个桥臂来测量的方法，这里说明一下前一种应用双 T 电桥的方法。在这里，样品部分的阻抗是以电阻和静电电容的并联电路的形式测量出来的，所以如果用图 1-29 所示的电阻 R_p 和静电电容 C_p 的并联电路代替样品部分，则在 $1 \gg \omega^2 C_p^2 R_p^2$ 这一条

件得到满足的范围内, R_s 可由下式

$$R_s = \frac{1}{\omega^2 C_p^2 R_p^2} \quad (2.42)$$

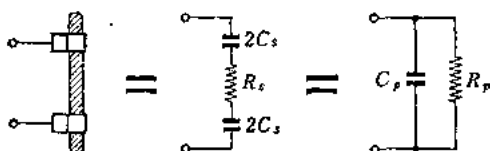


图 2.129 样品部分的等效电路

给出, 因此, 测量等效并联电阻 R_p 和等效并联电容 C_p , 就可以求出样品的电阻 R_s . 这种方法有能够同时确定耦合电容值的优点.

[3] 电压降法 这种方法是在样品上串联连接标准电阻, 从电源电压和这个电阻端子的电压测量样品的电阻(图 2.130).

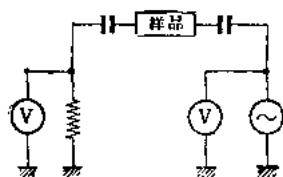


图 2.130 电压降法

9.3 寿命测量法

9.3.1 扩散长度法 用狭缝光照在表面平整的样品上时, 载流子浓度 p 在照射位置两旁按下式变化:

$$p = p_0 j H_0^1 \left(i \frac{r}{L} \right) \quad (2.43)$$

式中 p_0 是在 $j H_0^1 \left(i \frac{r_0}{L} \right) = 1$ 这一长度 r_0 处的载流子浓度, H_0^1 是汉克函数, L 是扩散长度, $i = \sqrt{-1}$. 如用图来表示式(2.43), 则如图 2.131 所示, 因此, 用这种方法测量寿命时,

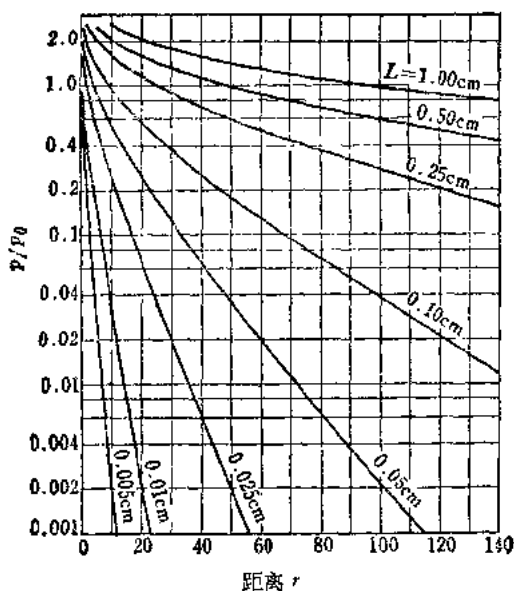


图 2-131 少数载流子的扩散长度

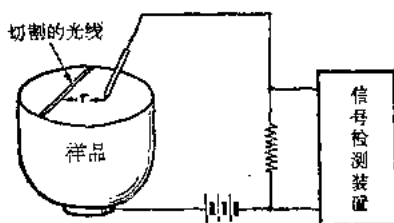


图 2-132 扩散长度法

表 2-45 扩散系数

	扩散系数 [厘米 ² ·秒 ⁻¹]	
	Ge	Si
电 子	90	38
空 穴	45	13

可使用图 2·132 的装置测量接触电流和长度的关系, 然后把测量结果画在半对数方格纸上, 同图 2·131 的曲线斜率进行比较, 求出扩散长度 L 。这样, 根据关系式 $\tau = L^2/D$ 就可以确定 τ 。Ge 和 Si 的扩散系数 D 值如表 2·45 所示。

9·3·2 光电导衰减法 用长条矩形或脉冲式光线照射样品时, 样品的电导率变化分量 ΔG 在时间上按

增加特性

$$G = \Delta G_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2\cdot44)$$

衰减特性

$$\Delta G = \Delta G_0 e^{-t/\tau} \quad (2\cdot45)$$

变化, 因此用示波器观测电导率随时间的变化, 就可以确定寿命 τ 。

图 2·133 是这种方法的线路图, 要获得适于这种测量目的的脉冲式光线或长条矩形光线, 可以采用电学的方法, 例如用火花隙、氙灯、克尔盒作光源; 也可以采用机械的方法, 例如用转盘或旋转反射镜切割直流光的通路等。

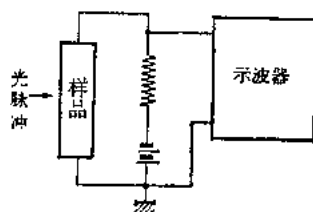


图 2·133 光电导衰减法

9·3·3 光电导法 用直恒定光照射矩形截面的样品时, 电导率的变化 $\Delta\sigma$ 可用下式

$$\Delta\sigma = (\mu_p + \mu_n)\tau_q V U l^{-1} \quad (2\cdot46)$$

给出。式中 V 是照光部分的体积, l 是照光部分的长度, U 是单位体积的载流子产生率, τ 是寿命, μ_p , μ_n 是空穴和电子的迁移率, q 是单位电荷。因此, 如果用其他寿命测量法(例如光电导衰减法)预先对 U 值进行修正, 则测量 $\Delta\sigma$ 就可以确定 τ 。

9·3·4 高频法 在光电导衰减法中, 样品的电导率变化

是用直流电流检测的,但也可以用高频来代替直流,一般就把这种方法称为高频法。这种方法能够在样品和检测仪表之间

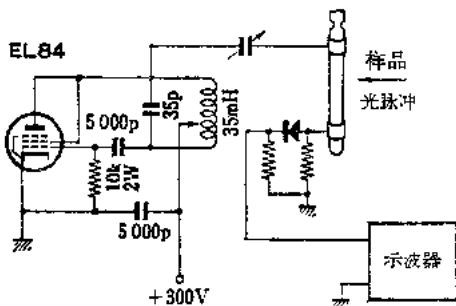


图2-134 一种用高频法测量寿命的线路图

实现电容耦合,因而无须在样品上造成欧姆接触,这是很大的优点,缺点是,在测量电阻率低的样品时,比用直流的方法手续复杂。从测量的性质来说,这种方法特

别适于测量Si这样高电阻的样品,特别是适于测量区域提纯的Si。图2-134示出一种测量线路^[13]。

9.3.5 海因斯-肖克莱法 这种方法的线路如图2-135所示。从发射极e向n型半导体中注入空穴时,注入空穴便在电场作用下朝集电极c移动。由于空穴到达c点时会使该点的电势发生变化,所以,如果预先使电阻 R_1 值小于集电极电阻,那末集电极电势的变化可由 R_1 端子的示波器上的波形图测出。因此,可固定空穴的注入率,不断改变发射极的位置来测量空穴从发射极到达集电极的时间和集电极的空穴浓度 p ,由于这两者之间有如下的关系:

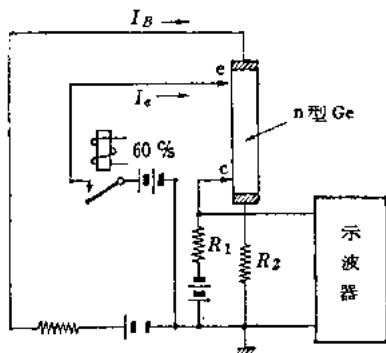


图2-135 海因斯-肖克莱法

$$\ln p = \ln p_0 - t/\tau$$

(式中 p_0 是 $t = 0$ 时的空穴浓度)

因此,把测量点画在半对数方格纸上,就可以从曲线确定寿命 τ 。

9.3.6 其他测量法 除上述测量法外,还有如下一些测量方法: (1)用电脉冲注入载流子,从它的衰减波形测量寿命的方法; (2)用非透过性的光线照射样品表面,在样品中加上垂直于照光面的磁场,测量光电磁效应的电压的方法; (3)用可见光照射样品的一面,用红外光照射与此成直角的面,然后测量透过样品的红外光的光量的方法; (4)在样品的一面隔着绝缘体安上半透明的电极,然后用光照射这个电极,观测表面光滤波电压的过渡特性的方法; (5)用微音器测量过剩载流子的过渡特性或扩散长度的方法。

9.4 腐蚀坑的测量^[149,150]

在测量腐蚀坑时,首先用钢砂、钢铝石等对样品表面进行处理,顺序是由粗到细,进行光制,然后放在腐蚀液中腐蚀,最后取出用金相显微镜观察,算出表面腐蚀坑的密度。测量面无论 Ge 和 Si 都用(111)面

[1] Ge 的腐蚀方法 先用砂研磨样品,然后用 CP-4 腐蚀液(参阅表 2·16)处理成镜面,再放在过氧化氢腐蚀液(参阅表 2·46)腐蚀 10 分钟。

[2] Si 的腐蚀方法 把用砂研磨好的样品,放到 CP-4 或 $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:7$ 的腐蚀液中处理成镜面,然后用 $\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 2\%$ 水溶液 $= 3:5:3:2$ 腐蚀液腐蚀 10 分钟,或者用 $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{HF} = 3:12:1$ 腐蚀液腐蚀数分钟。

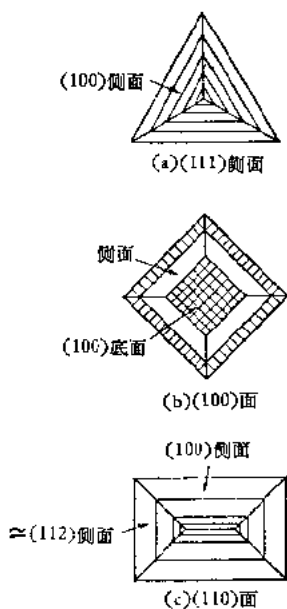


图 2-136 各面的腐蚀坑象

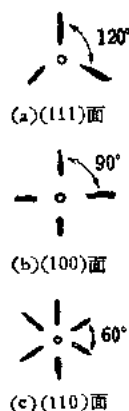


图 2-127 各晶面的光象

表 2.46 用光学方法确定晶向时所用的腐蚀液

半导体	腐 蚀 液	腐蚀性时间[分]	名 称
Ge	(a) $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:4$	1	过氧化腐蚀
	(b) $\text{HNO}_3:\text{HF}: 5\% \text{AgNO}_3(\text{溶液}) = 2:4:4$	2	WAg 腐蚀
	(c) 20 重量% H_2O_2 , 10% HF , 7% H_2O 和溶液 100 克, 另加 AgNO_3 8 毫克	20	W2 腐蚀
Si	(a) 1% NaOH 90℃	5	
	(b) 10% NaOH 90℃	5	

9.5 根据腐蚀坑确定晶轴^[149,150]

根据腐蚀坑确定晶轴的方法有两种,一种是用显微镜观测腐蚀坑的形状的方法(图 2·136),一种是用细而强的平行光线照射腐蚀面,从它的反射光的图形确定晶轴,也就是所谓光象法(图 2·137)。用于这种目的的腐蚀液如表 2·46 所示。

参 考 资 料

- [1] グルマニウム委員会編: グルマニウム, 朝倉書店 (1956).
- [2] J. A. O'Connor and A. Joseph: Chem. Eng., **59**, 158 (1952).
- [3] 東北グルマニウム委員会: グルマニウムに関する研究. (1956).
- [4] C. L. Winkler: J. Prakt. Chem., [2] **34**, 192 (1886).
- [5] C. L. Winkler: *ibid.*, [2] **36**, 185 (1887).
- [6] R. I. Jaffee: Trans. Electrochem. Soc., **89**, 277 (1946).
- [7] G. T. Smith and R. C. Mayer: J. Metals, **1**, 360 (1949).
- [8] A. P. Thompson and Musgrave: J. Metals, **4**, 1132 (1952).
- [9] F. Sebba: J. Chem. Soc., 1975 (1951-08).
- [10] A. R. Powell, F. M. Lever and R. E. Walpole: J. Appl. Chem., **1**, 541 (1951).
- [11] G. Barauer, H. Renner: Z. anorg. u. allgem. Chem., **279**, 108 (1955).
- [12] E. M. Conwell: Proc. I. R. E., **40**, 1327 (1952).
- [13] G. W. Leddicotte, S. A. Reynolds: AEC D-3489 (1953).
- [14] N. H. Nachtrieb: Principles and Practice of Spectrochemical Analysis, p. 272, New York (1950).
- [15] Beckman Reprint R-56 (Industrial Laboratories), Beckman Instrument Inc., South Pasadena, California (1952).
- [16] E. B. Sandell: Colorimetric Determination of Trace of Metals. 2nd. Ed., p. 648, Interscience Pub. Inc. New York (1956).
- [17] "Technique of Amperometric Titration" Sargent Scientific Methods, p. 10, E. H. Sargent & Co. (1953).
- [18] D. Lyon et al.: J. Electrochem. Soc., **96**, 359 (1949).
- [19] H. Wartenberg: Z. anorg. u. allgem. Chem., **265**, 186 (1951).
- [20] 小野, 松島: 選研彙報, **8**, 97 (1952).
- [21] H. C. Theuerer: Bell Lab. Rec., **33**, 327 (1955).
- [22] W. Biebershick: FIAT Final Report, No. 789 (1956).
- [23] A. Stock and C. Somieski: Ber. deut. Chem. Ges., **49**, 111 (1916).
- [24] J. Wilson: Research, London, **10**, 166 (1957).
- [25] A. Finholt: J. Am. Chem. Soc., **69**, 2692 (1947).
- [26] A. Stock: Hydrides of B and Si. Cornell Univ.
- [27] F. Litton: J. Electrochem. Soc., **93**, 271 (1948); **101**, 287 (1954).
- [28] B. Rubin: J. Electrochem. Soc., **104** 656 (1957).
- [29] G. Szekely: J. Electrochem. Soc., **104**, 663 (1957).
- [30] 馬場, 荒木: 研実報, **8**, 892 (昭34).
- [31] J. A. Burton et al.: J. Chem. Phys., **21**, 1987 (1953).
- [32] W. G. Pfann: J. Metals, **4**, 747, 861 (1952).
- [33] W. G. Pfann: Zone Melting. John Wiley & Sons (1958).

- [34] J. A. Burton: *Physica*, **20**, 845 (1954).
- [35] F. A. Trumbert: *B. S. T. J.*, **39** [1], 205 (1960).
- [36] F. J. Biondi: *Transistor Technology* I. D. van Nostrand (1956).
- [37] E. A. Taft and F. H. Horn: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 81 (1958).
- [38] D. K. Hartman: *Semiconductor Product*, **1**, 35 (1958).
- [39] E. Buchler: *Rev. Sci. Instr.*, **28**, 453 (1957).
- [40] N. B. Hannay: *Semiconductors*, Reinhold Publ. Co. (1959).
- [41] H. E. Bridgers, J. H. Scaff, and J. N. Shive: *Transistor Technology* I. D. van Nostrand (1958).
- [42] J. Czockralski: *Z. Physik. Chem.*, **92** 219 (1917).
- [43] S. Kyropoulos: *Z. anorg. u. allgem. Chem.*, **154**, 308 (1926).
- [44] G. K. Teal and J. B. Little: *Phys. Rev.*, **78**, 647 (1950).
- [45] G. K. Teal, M. Sparks and E. Buchler: *Phys. Rev.*, **81**, 637 (1951).
- [46] J. A. Burton, G. W. Hull, F. J. Morin and J. C. Severiens: *J. Phys. Chem.*, **57**, 853 (1953).
- [47] K. Lehovc et al: *Rev. Sci. Instr.*, **24**, 652 (1953).
- [48] L. Roth and W. E. Taylor: *Proc. I. R. E.*, **40**, 1337 (1952).
- [49] W. Kaiser and C. D. Thurmond: *Semiconductor Symposium of the Electrochemical Society* (1958-04).
- [50] E. Billig: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 235**, 37 (1956).
- [51] D. C. Bennett and B. Sawyer: *B. S. T. J.*, **35**, 637 (1956).
- [52] W. P. Slichter and E. D. Kolb: *Phys. Rev.*, **90**, 987 (1953).
- [53] W. G. Pfann: *Trans. Am. Instr. Mech. Eng.*, **194**, 747 (1952).
- [54] P. H. Keck and M. J. E. Golay: *Phys. Rev.*, **89**, 1297 (1953).
- [55] E. Billig: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 229**, 346 (1955).
- [56] A. I. Bennett and R. L. Longini: *Phys. Rev.*, **116**, 53 (1959).
- [57] D. R. Hamilton and R. G. Seidensticker: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1165 (1960).
- [58] 藤林肇次, 杉岡八十一, 石井 悠: *物性*, **2**, 449 (1961).
- [59] G. A. Kurov, S. A. Semiletov and Z. G. Pinsker: *Soviet Physics, Doklady*, **1**, 604 (1956).
- [60] W. C. Dunlap, J. C. Marinace and R. P. Ruth: *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**, 294 (1956).
- [61] M. Davis, R. P. Lever: *J. Appl. Phys.*, **27**, 835 (1956).
- [62] J. Wilson: *Research (London)*, **10**, 166 (1957).
- [63] J. C. Marinace: *I. B. M. Journal of Research and development*, **4**, 248 (1960).
- [64] G. Tammann: *Lehrbuch der Metallographie*. Leipzig, Voss (1921).
- [65] J. Strong: *Phys. Rev.*, **36**, 1663 (1930).
- [66] D. C. Stockbarger: *Rev. Sci. Instr.*, **7**, 133 (1936).
- [67] V. W. Bridgman: *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.*, **60**, 305 (1925).

- [68] A. J. Goss: *J. Metals*, **5**, 1085 (1953).
- [69] J. H. Wernick: *J. Chem. Phys.*, **25**, 47 (1956).
- [70] O. N. Tufte and A. W. Ewald: *J. Appl. Phys.*, **29**, 1007 (1958).
- [71] 川下研介: 熱伝導論, 河出書房 (昭16).
- [72] F. M. Smits: *Proc. I. R. E.*, **46**, 1049 (1958).
- [73] C. S. Fuller: *Formation of Junctions by Diffusion in Transistor Technology*. Vol. 3, Chap. 3, D. van Nostrand.
- [74] R. A. Logan and A. J. Peters: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1630 (1959).
- [75] A. van Wieringen and N. Warmoltz: *Physica*, **22**, 849 (1956).
- [76] C. Haas: *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 108 (1960).
- [77] A. L. Kestenbaum and N. H. Ditrack: *RCA Rev.*, **18**, 12 (1957).
- [78] 三上: 研実報, **10**, 1059 (1961).
- [79] H. S. Veloric and W. J. Greig: *RCA Rev.*, **21**, 437 (1960).
- [80] R. L. Batdorf and F. M. Smits: *J. Appl. Phys.*, **30**, 259 (1959).
- [81] 古川: ガスの製造及び精製法, 化学実験学第2部第2巻, 河出書房.
- [82] W. L. Bond and F. M. Smits: *B. S. T. J.*, **35**, 1209 (1956).
- [83] G. Backenstoss: *B. S. T. J.*, **37**, 699 (1958).
- [84] D. B. Cuttriss: *B. S. T. J.*, **40**, 509 (1961).
- [85] 三上: 応用物理, **29**, 96 (1960).
- [86] 小野, 三上, 鈴木: 研実報, **10**, 925 (1961).
- [87] R. C. Ellis: *J. Appl. Phys.*, **25**, 1497 (1954).
- [88] 菊池: 電試彙, **19**, 853 (1955).
- [89] 金井: 物学誌, **13**, 503 (1958).
- [90] 浅川, 井堀: 研実報, **10**, 1953 (1961).
- [91] C. J. Frosch and L. Derick: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 547 (1957).
- [92] C. J. Frosch and Derick: *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 695 (1958).
- [93] 三上, 小松: 研実報, **9**, 1341 (1960).
- [94] E. M. Conwell: *Proc. I. R. E.*, **46**, 128 (1958).
- [95] M. B. Hannay: *Semiconductor*. Reinhold Publ. Co. (1959).
- [96] J. A. Burton: *Physica*, **20**, 845 (1954).
- [97] F. van der Maesen and J. A. Brenkman: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 229 (1955).
- [98] H. Reiss, C. S. Fuller and F. J. Morin: *B. S. T. J.*, **35**, 535 (1956).
- [99] C. S. Fuller: *Phys. Rev.*, **105**, 379 (1957).
- [100] F. A. Trumbore: *B. S. T. J.*, **39**, 205 (1960).
- [101] M. R. Prince: *Phys. Rev.*, **92**, 681 (1953).
- [102] P. G. Herkart and J. Kurshan: *RCA Rev.*, **14**, 427 (1953).
- [103] F. A. Trumbore and A. A. Tartaglia: *J. Appl. Phys.*, **29**, 1511 (1958).
- [104] D. B. Cuttriss: *B. S. T. J.*, **40**, 509 (1961).
- [105] M. R. Prince: *Phys. Rev.*, **93**, 1204 (1954).

- [106] G. Backenstoss: *Phys. Rev.*, **108**, 1416 (1957).
- [107] E. Burstein, G. Picus and N. Sclar: *Optical and Photoconductive Properties of Silicon and Germanium in Photoconductivity Conference*, eds. R. G. Breckenbridge, B. R. Russell, E. E. Hahn. John Wiley and Sons (1956).
- [108] W. Kaiser, R. J. Collins and H. Y. Fan: *Phys. Rev.*, **91**, 1380 (1953).
- [109] E. Mooser and W. Pearson: *J. Electronics*, **1**, 529 (1956).
- [110] R. H. Bube: *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & Sons (1960).
- [111] N. B. Hannay: *Semiconductors*. Reinhold Publ. Co. (1959).
- [112] R. E. King and B. E. Bartlett: *Philips Tech. Rev.*, **22**, 217 (1961).
F. A. Cunneil, J. T. Edmond and W. R. Harding: *Solid State Electronics*, **1**, 97 (1960).
- [113] J. L. Richards: *J. Appl. Phys.*, **31**, 600 (1960).
- [114] F. A. Cunneil and R. Wickham: *J. Sci. Instr.*, **37**, 410 (1960).
- [115] P. D. Fochs: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1733 (1960).
- [116] W. W. Piper and S. J. Polich: *J. Appl. Phys.*, **32**, 1278 (1961).
- [117] G. T. Wright: *Proc. I. E. E.* **106 B-S**, 915 (1959).
- [118] W. A. Thornton: *J. Appl. Phys.*, **30**, 123 (1959).
- [119] H. M. James and K. Lark-Horovitz: *Z. Phys. Chem.*, **198**, 107 (1951).
- [120] W. Kaiser: *Phys. Rev.*, **105**, 1751 (1957).
- [121] C. S. Fuller and J. D. Struthers: *Phys. Rev.*, **87**, 526 (1952).
- [122] J. Hornstra: *J. Phys. Chem. Solids*, **5**, 129 (1958).
H. G. van Bueren: *Nuovo Cimento*, No. 2 del Suppl. al VII, Serie X, 646 (1958).
- [123] D. C. Bennett and B. Sawyer: *B. S. T. J.*, **35**, 637 (1956).
- [124] W. C. Dash: *J. Appl. Phys.*, **29**, 736 (1958); **30**, 459 (1959).
- [125] F. L. Vogel et al.: *Phys. Rev.*, **90**, 489 (1953).
F. L. Vogel: *Acta Met.*, **3**, 245 (1955).
- [126] G. L. Pearson et al.: *Phys. Rev.*, **93**, 666 (1954).
- [127] W. T. Read, Jr.: *Phil. Mag.*, **45**, 775 (1954).
- [128] F. D. Rosi: *RCA Rev.*, **19**, 349 (1958).
- [129] O. Weinreich et al.: *Solid State Phys.*, **1** (Proc. Brussel Conference 1958). 97 (1960).
- [130] W. P. Dumke: *Phys. Rev.*, **105**, 139 (1954).
- [131] G. K. Wertheim: *Phys. Rev.*, **104**, 662 (1956).
- [132] W. Shockley and W. T. Read: *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).
- [133] Dexter, Zeiger and Lax: *Phys. Rev.*, **95**, 557 (1954).
- [134] J. R. Haynes and W. C. Westphal: *Phys. Rev.*, **101**, 1676 (1956).
- [135] T. S. Moss and T. H. Hawkins: *Phys. Rev.*, **101**, 1609 (1956).

- [136] R. Braunstein: Phys. Rev., **99**, 1892 (1955).
- [137] J. A. Burton et al.: J. Phys. Chem., **57**, 853 (1953).
- [138] G. K. Wertheim: J. Appl. Phys., **29**, 170 (1958).
- [139] A. D. Kurtz et al.: J. Appl. Phys., **29**, 176 (1958).
- [140] V. A. Atsarkin and E. Z. Mazel: Fizika Tverdogo Tela, **2**, 2089 (1959).
- [141] R. M. Baum and J. F. Battey: Phys. Rev., **98**, 923 (1955).
- [142] G. K. Wertheim and G. L. Pearson: Phys. Rev., **107**, 694 (1957).
- [143] G. L. Pearson et al.: Phys. Rev., **93**, 1791 (1954).
- [144] L. P. Hunter: Handbook of Semiconductor Electronics, McGraw-Hill (1956).
- [145] K. Lark-Horovitz: Solid State Phys., **6**, Part B (1959).
- [146] I. R. Weigarten and M. Rothberg: J. Electrochem. Soc., **108**, 167 (1961).
- [147] H. K. Henish and J. Zucker: Rev. Sci. Instr., **27**, 409 (1959).
- [148] W. Keller: Z. angew. Phys., **11**, 351 (1959).
- [149] 電気化学協会編: 高純度金属の分析と検査 **3**, (1961).
- [150] K. Lark-Horovitz and V. A. Johnson: Solid State Phys., **6**, Part A (1959).