

半导体材料的制备

五校半导体科学研究跃进战斗团編著

A82

(内部资料)

人民邮电出版社

15.10
014

內 容 說 明

在这本小册子中詳細叙述了鍺的区域提純、鎢化鎢、碲化鉛、硫化鎢、碲化鎢和压电体(鈦酸鋇和酒石酸鉀鈉)的制备問題，詳細討論了各种原料提純的工藝过程、技术条件、仪器設备以及样品的性能測量，还着重叙述了測量半导体材料电阻率的四探針方法。

这本小册子是北大、厦大、吉大、南大、复旦五校半导体科研跃进战斗团所做出的工作成果的一部分。

半 导 体 材 料 的 制 备

編 著 者： 五校半导体科学研究跃进战斗团

出 版 者： 人 民 邮 电 出 版 社

北 京 东 四 六 条 13 号

(北京市书刊出版业營業許可証出字第〇四八号)

印 刷 者： 北 京 印 刷 厂

发 行 者： 人 民 邮 电 出 版 社 发 行 部

• 內 部 資 料 •

开本787×1092 1/32

印张1 28/32 頁数30

印刷字数44,000字

1959年9月北京第一版

1960年3月北京第二次印刷

印数1,001—3,000册

书号： 总1072—資207

定价： (10) 0.26 元

0.3

序

这里所提供的資料，是去年五校联合半导体专门化的师生在“十一”献礼科学跃进运动中，所做出的一部分工作成果。这些工作主要是缺乏經驗的青年学生和青年教师做的；他們在党的领导下，发揚冲天的干劲和敢想、敢做的精神，在短短不到两个月的時間中，从无到有地做起来的。在这样极短時間中所获得的結果，当然还談不上是成熟的科学經驗，要把这些工作进一步做好，把它們放在完全确切可靠的科学基础上，还需要做許多更深入的工作。根据各方面的意見，我們把这些初步的資料付印，以便交流經驗。我們在工作中深深感到經驗資料的不足，迫切期望各兄弟单位間能够广泛交流經驗。希望我們所提供的資料能起拋砖引玉的作用，对广泛交流經驗有所促进。

五校半导体科学研究跃进战斗团

1959年6月

目 录

鍺的区域提純.....	1	硫化鋨、碲化鋨单晶的制备.....	30
一、引言.....	1	一、引言.....	30
二、简单原理.....	1	二、简单原理.....	30
三、仪器設备.....	2	三、工艺过程和仪器設备.....	31
四、操作过程.....	4	四、討論.....	36
五、几点經驗.....	7	压电体的制备.....	39
碲化鋨的制备.....	9	一、引言.....	39
一、引言.....	9	二、压电体的材料.....	40
二、InSb 的性質	9	三、鈦酸鋇和酒石酸	
三、通氢設备.....	10	鉀鈉的試制.....	40
四、原料及其提純.....	10	四、关于制造鈦酸鋇的	
五、InSb 的合成	13	討論.....	50
六、InSb 的提純	14	測量半导体材料电阻率的	
七、試制 InSb 单晶		四探針方法.....	54
的經過.....	15	一、引言.....	54
八、測量.....	17	二、工作簡單原理.....	54
九、討論.....	24	三、四探針制造工艺	
硒化鉛的制备.....	26	过程.....	55
一、引言.....	26	四、測量步驟.....	57
二、反应的原理.....	27	五、測量結果的分析.....	58
三、实验装置和操作程序.....	27	六、注意事項.....	58
四、討論.....	29		

鍺的区域提純

一、引言

在半导体材料中，鍺是很基本的一种，而如何获得高純度的鍺，对制造晶体管有很大意义。要制好晶体管，就要能够控制所用半导体材料的电导率与少数载流子寿命，这首先要求有超高純的原材料，然后經過加摻杂质来控制电导率。晶体管工作对鍺的純度的要求是很高的， 10^9 分之一的杂质含量就能对器件的性能有所影响。电阻率为 30 欧姆-厘米以上的鍺才能保証拉出所要求的电阻率的单晶。由化学提純所得到的鍺远远不能满足这个要求，但是用近年来所发展起来的区域提純方法，却可以有效地获得如此高純度的鍺。

二、简单原理

进行区域提純所根据的原理是：当从液态鍺中凝固出一部分固态鍺时，这一部分固态鍺中所含的杂质浓度，对絕大多数种类的杂质講，通常比在液态鍺中来得低，这正如冰从海水中凝固出时，所含盐分比較少。因此，如果在一个长的鍺錠上，利用局部加热使一小段熔化，并使熔化的区域从鍺錠的头部移到尾部，也就是使鍺錠从头部到尾部逐段凝固时，杂质密度也逐漸往尾部集中。多次重复进行从头到尾的区域提純可以获得高純度的鍺。至于究竟需要提純多少次，可以根据下面經驗公式决定。再增加提純的次数，則增进提純效果不大。通常熔区帶寬度大約是鍺錠总长度的十分之一，如鍺錠长度为 20 厘米，則熔区寬約 2 厘米。

$$\text{提純次數} = \frac{\text{鍺錠總長度}}{\text{熔區寬度}}$$

三、儀器設備

要獲得高純度的鍺，工作過程必須有很高的清潔條件。鍺的熔化必須放进石英管內，在石英舟或光譜純石墨舟上進行。為了防止鍺在高溫時氧化，必須在真空中或氫氣（比較純的）中進行熔化。區域提純還必須有使熔區移動的裝置。

全部儀器設備就是為了實現上述目的，它包含下列三部分：

1. 真空系統，2. 高頻感應爐，3. 移動裝置。全部儀器裝置如图 1 所示。

1. 真空系統：總的要求是真空中度能達到 10^{-4} mmHg。我們

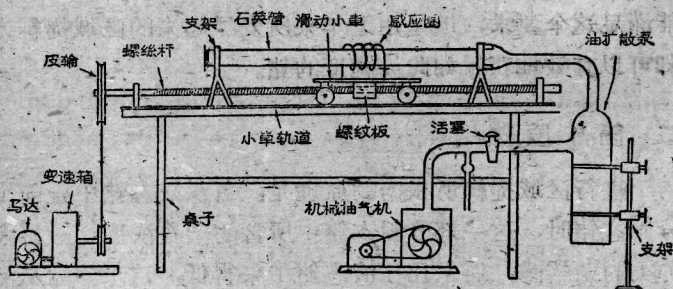


图 1 区域提純裝置示意图

用一機械抽機做前級，後級是用一個金屬油擴散泵。測量真空度是用特斯拉綫圈（檢漏器）。整個真空裝置如图 1 右边部分所示。

石英管：透明的，直徑 2 厘米，長約 60 厘米（再長些也可以）。若有條件時盡量用粗些的，直徑能達 4 厘米就更好了。

石英舟：透明或半透明石英製，長 15 厘米，寬約 1 厘米。

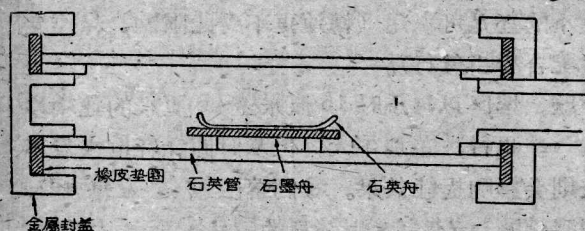
若能尺寸大些的更好。石英舟的制法是取一段石英管对半锯开(用金刚砂)或磨掉一半,然后把两端封起。

光谱纯石墨舟:石墨舟的作用是由于它的电阻率小(相对于半导体),可以弥补锗电阻率大的缺点,帮助锗熔化。若不采用高频感应加热,也可以不用石墨舟。我们没有光谱纯石墨,所用的石墨经光谱定性分析含有大量 Si, 少量 Cu、Ag、Se、Al、Sb、Mg, 经过清洁处理及高温处理后还是可以用。石墨舟长和宽与石英舟相近,比它稍扁平(见图 2)。



图 2 石墨舟与石英舟的配合

石英管两端可用金属封盖(一般用铝制)封住,我们是用玻璃套子(这样比较经济也容易制造,但不知对粗石英管是否合用)。使用金属封盖时,石英管两端要用较细的金刚砂磨平,与金属盖接口处需加



橡皮垫圈及涂上真空封油(阿皮采油),以防漏气(图 3)。

2. 高频

感应爐:包括高频振荡器及一感应圈。高频输出功率为 2 仟瓦,输出频率为 220—400 仟周。在熔锗时,通过感应圈的电流为 60—70 安培。感应圈是用外径 5 毫米的铜管绕成,共绕 9 匝分为三层(在图 4 中为简单起见,只画两层),内、中、外各层依次为 2、3、4 匝。感应圈的宽度约 2 厘米,圈的内径约 3.5 厘米。感应圈接

图 3 金属封盖与石英管联接剖面图

在高頻爐的輸出端，工作时高頻爐及感應圈均需通水冷却（图4）。

3. 移动装置：通常使熔区移动有两种方法，一是移动感應圈而石英管石英舟等不动，一是移动石英舟而感應圈不动。我

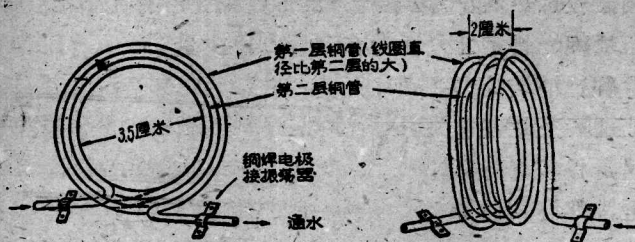


图4 感應圈

們是采用前面的一种。移动装置包括四部分：馬达、减速箱、螺絲杆、小車。

我們所用的馬达功率为 0.2 仟瓦，轉速为每分鐘 1500 轉，实际上功率比这小的还是可以用（轉速更不受此限制，只要变速齒輪、皮帶輪配合得当就行）。

根据別人經驗，熔区以每小时 15 厘米至 20 厘米的速率移动比較好，再慢一些也行，差別不大，但从時間和耗电来看不經濟；速率再快則会影响提純效果。我們熔区移速为每小时 15 厘米，这是用减速箱、皮帶輪、螺絲杆的螺距配合来达到的。我們螺絲杆的螺距为 4 毫米，使螺杆每 1.6 分轉一圈，便达到所要求的移动速率。

小車的任务，一方面是为了支持感應圈，另一方面使轉动变成移动。

四、操作过程

1. 清洁处理：要从区域提纯提出高纯度的锺，就要求工作中有很高的清洁条件，工作场所要保持清洁无尘埃，石英管、石英舟及其他用具必须经常进行清洁处理，尤应特别注意的是石英舟、石墨舟、锺锭等都不要直接用手拿，而要用不銹鋼鑷子或竹夹子（经过清洁处理）夹取。

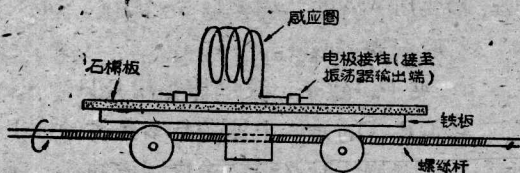


图5 小車与螺絲杆的配合

清洁处理所用的药品必须有一定的纯度，最好用保証试剂（一级品）或分析纯（二级品），最低限度必须是化学纯（三级品）。清洁处理的方法如下：

a) 石英管：先用去污粉擦洗，用水冲净后，用洗液（2%的重铬酸钾饱和溶液与98%的浓硫酸配成）或王水（三份浓盐酸一份浓硝酸配成）浸洗，最后用蒸馏水連續冲洗几分鐘，吹烘干。若脏物还洗不去，可再倒进些稀的氢氟酸，搖蕩一下，然后用蒸馏水冲净；或者用洗液浸一小时后刷一刷，然后再浸再刷，一直到洗干净为止。

b) 石英舟：用1:3至1:9的氢氟酸：硝酸浸几分鐘，然后用蒸馏水冲洗、烘干。

c) 石墨舟：先用10%的NaOH溶液煮半小时以除去油脂，再在蒸馏水中煮两次，每次半小时，然后用1:3或1:4的氢氟酸：硝酸腐蝕半小时以除去杂质，最后用蒸馏水煮几次，煮到沒有酸性为止。经过清洁处理后的石墨舟还必须在1200°C以上的高温下进行热处理，讓杂质在高温下先揮发掉，以免在熔锺时揮发出来。热处理的方法是把石墨舟放在石英管中用高频加热，真空度要求在 10^{-4} mmHg以上，也可以放进氢气爐中加

热，加热时间为2小时左右。

d) 鍍錠：用1:3或1:9的氢氟酸：硝酸腐蚀一、二分钟到鍍表面光亮为止。氢氟酸浓度视鍍表面的清洁程度而定，若很脏，就要用1:3的。腐蚀后用蒸馏水（最好是二次蒸馏水）冲洗，然后用滤纸吸干。

e) 夹子、镊子、玻璃棒等用具只需用丙酮擦干净即可。

必须注意的是，上述药品多是腐蚀性很强的，使用时必须小心，进行操作时必须戴橡皮（或塑料）手套。氢氟酸不仅腐蚀性很强，而且有毒，必须戴口罩而且要在通风橱中操作。氢氟酸又会腐蚀玻璃，因此，装氢氟酸的玻璃容器的内壁应涂上一层相当厚的蜂蜡。氢氟酸等倾倒入水槽时，要同时开水龙头稀释冲洗，以免把下水管道蚀坏。

2. 熔炼过程：

a) 把鍍装入石英舟，连同石墨舟一起放入石英管内，放置时，用镊子把它们夹到管口，然后用玻璃棒推进去，在石墨舟底下可垫些石英碎片，免得石墨舟与石英管直接接触，并可使石英舟稍有倾斜，头低尾高，防止提纯时质量往尾部迁移。

b) 把玻璃套子套在石英管两端，接头处用封蜡或真空泥封住，开动机械抽气机，当抽到 10^{-2} mmHg以上时，才可以使扩散泵开始工作，操作步骤是先通水（使油冷却的）再加热（使油蒸发），继续抽到真空度达 10^{-4} mmHg以上，这时用特斯拉线圈打的火花在石英管上几乎看不到荧光或只看到很淡的荧光，就可以开始高频加热。

c) 开动高频感应炉：高频感热炉的操作可参看高频感应炉的说明书，应当注意，在没搞清操作规程前，绝不要乱动它。

d) 鍍錠头部熔化后（熔区2~3厘米），就可安上皮带，开动马达，使小车移动，同时降低电炉电流，使熔区保持在1.5

厘米（若銻錠长在 20 厘米以上，熔区可长至 2 厘米）。当感应圈（随小車移动）移到尾端时，停掉馬达，取下皮带，用手轉动皮带輪，使小車很快回到开始时的位置，然后进行第二次提純。如此繼續进行下去，提純 8—14 次就可以了。第一、二次提純后，石英管壁会蒸发上一层脏东西（因为沒有作过分析，不知究含何物，亦不知影响如何），以后几次提純，蒸发就愈来愈少。

e) 提純完毕后，先关高頻爐，繼續抽空，直到石英管内銻的温度降到接近室温才停止抽气，把銻取出（停抽气机时要先停扩散泵，等油冷却再停油抽气机）。所以要这样做的原因，一方面是过早停止抽气，銻温度太高，也是拿不出来，另一方面更重要的原因是温度太高（ 400°C 以上）时，銻在空气中易氧化。

f) 取出銻后，測量其电阻率，去掉含杂质很多的尾部，剩下高純度的銻就可以拿去拉单晶。我們提出来的銻，电阻率約为三十几欧姆-厘米（原材料是化学方法提出的銻粉熔成錠）。

g) 若初次提純时拿到的不是适合石英舟大小的銻錠，則必須敲成碎块，放在我們的石英舟内熔成錠，熔銻錠最好在氢气爐中进行，尤其是要把銻粉熔成錠的时候，在真空中高頻加热时銻粉易被抽走。当在石英管中用高頻加热熔錠时，小車可以用手来轉，温度需高些，使銻很快熔成錠。

五、几点經驗

1. 以前我們怕自己的高頻感应爐功率小，熔不了銻（別人用的是 8—10 仟瓦的），工作过程中发现，在感应圈匝数少而石墨舟很薄时，是熔不了的，但当感应圈匝数由 4 匝增至 9 匝时，銻就熔了。石墨舟薄厚、銻錠粗細对熔化亦有影响，我們

的石墨舟厚薄不一，石英舟大小各处也不相同。結果发现，石英舟粗（鍺錠也粗）或石墨舟厚的地方熔区寬，鍺熔得快；石墨舟薄，石英舟細的地方熔得慢，熔区窄。

2. 为了节省時間，我們曾用过两个（或三个）感应圈串在

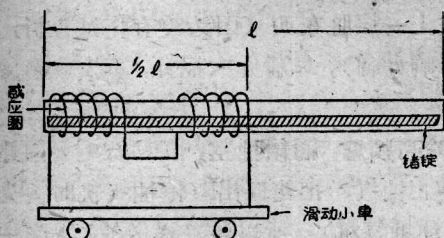


图6 两个感应圈串連

一起，感应圈的总長約为鍺錠长度的一半，每次提純小車只要走一半路程（如图6）。

3. 区域提純所用高

頻加热还可以起攪拌作用，使熔区截面上杂质

分布均匀，而且它的热量集中（它的缺点是价格昂貴，又不易买到）。用电阻电爐也可以进行区域提純，这当然經濟簡便得多。这种电爐分两部分：一部分是預热，温度只要能达 600°C 就可以，加热长度約 10 厘米，另一部分是使鍺熔化的（加热范围 1.5—2 厘米），它装在預热部分的尾端，这部分可用較粗的鎳鉻絲（直径約 1 毫米）繞得密密的做成，其上通 20 安培左右的电流，加热区域很窄。

4. 可以用区域提純的方法拉出单晶。拉单晶时，在鍺錠的头部放一子晶。为了使温度梯度不致太大，可以在綫圈兩旁繞几圈稀的預热綫圈。

5. 若用光譜純石墨做舟，則可不用石英舟，鍺就直接放在石墨舟上也可以。

6. 若用高頻加热而无石英管，也可考虑用硬質玻璃管代替，管子要粗些，石墨舟与玻璃管要隔得开些，以免温度太高而使玻璃管軟化以至熔化。

7. 每次提純的損失率，各次提純后电阻率的测量和电阻分

布等都应记录清楚，以便积累资料，改进工作。

参 考 文 献

- [1] Д.А. Петров, Вопросы теории исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии (1955), Р. 53.
- [2] Д. А. Петров 等, Вопросы металлургии и физики полупроводников (1957), Р. 50.
- [3] Hand book of Semiconductor Electronics, Section 6,

銻化銦的制备

一、引 言

銻化銦 (InSb) 是目前半导体金屬間化合物最重要的一种^{[1][2][3]}。它的实际意义有：

(1) 由于它的禁带宽度很小，所以能感受长至 7 微米的紅外光，所制成的远紅外光器件在国防上、生产上有很大价值。

(2) 由于它的电子迁移率很大，可以做效率很高的霍尔器件。因为禁带宽度小，电子迁移率与空穴迁移率之比很大等特点，对它的物理性质的研究也很有价值。

(3) 因为它的熔点低，很稳定，制备也较容易。

二、InSb 的性质

(1) 一般的物理性质：銀白色，性脆，比重为 5.7，熔点为 523°C，熔解时体积缩小，晶体结构是閃鋅矿结构，最近两原子之间的距离与灰錫一样是 2.80Å。

(2) 半导体性质：禁带宽度为 0.17 电子伏 (室温)，电子迁移率为 70000 厘米²/伏秒 (室温)，空穴迁移率为 800 厘米²/伏秒。

(3) VI 族元素在 InSb 中形成受主 (一般加 S、Se、Te), II 族元素形成施主 (一般加 Zn、Cd)。

(4) 雜質浓度与吸收限的关系: 因为 InSb 的电子有效質量小, 导带的有效能級就小, 因此在雜質較多时就发生簡併化。电子填满导带底, 所以这时电子从价带跳到导带, 需要更多能量, 相应的光吸收波长也比較短, 所以要做长波限很长的远紅外光电器件, 雜質浓度要較小 (約小于 10^{17} — 10^{18} /厘米³)。雜質浓度与光电吸收限的关系图可参看文献[7]。

三、通氢設備

我們是用硫酸和鋅作用来制备氢的, 它的优点是設備简单, 容易建立, 不必用装氢的鋼筒, 然而这种方法不很經濟, 只适用于小量的制备。要得到較純的氢气, 須要經過一系列洗气装置, 如图 1 所示。

用法: 先封閉所有的接头处, 后开放所有的活塞看有无氢气发生, 然后检查整个系統是否漏气 (可用夹子夹紧 2 瓶、3 瓶之間的皮管, 若 2 瓶中沒有气泡, 則表明 2 瓶以前所有封閉是好的, 其他类推)。当查明系統不漏气后, 讓氢气保持一定流量, 使系統內空气排除干淨 (可用試管在出口处收集滿一管氢气, 点燃試管口, 若声音不太响則表示系統內空气已排除得差不多了), 把 5 处的电爐加热 (注意: 此处的电爐务必在系統內空气排除淨后方可加热, 否則危險!), 几分鐘后把氢气流量放小些 (例如 2 秒鐘一个气泡), 免得影响容器里的温度。

四、原料及其提純

我們的銻原料的純度是 99.999%, 鎘原料的純度是 99.99%。因为有些雜質在鎘化銻中用区域提純是除不掉的 (它的分

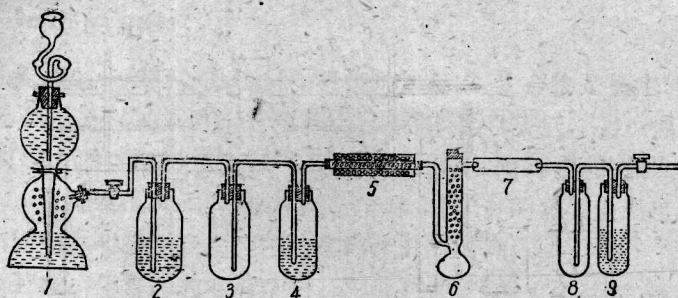


图1 通 氢 设 备

1. 启普发生器
2. 洗氯化物溶液 (溶液比例为 $K_2Cr_2O_7$:浓 H_2SO_4 : H_2O =100 克:50 克:1 升)
3. 空瓶 (防反吸用)
4. 洗氧溶液 (溶液比例为: 15 克焦性没食子酸, 30 克苛性钠, 50 c.c. 水)
5. 去氧装置 (玻璃管内装铜屑或铜丝, 外绕一层电炉丝, 温度约 $600^\circ C$)
6. 干燥塔 (装满 $NaOH$ 棒或氯化钙)
7. 放样品容器
8. 空瓶
9. 水 (防大气反压)

配系数近于 1), 但在鎔中又有可能用区域提纯法把它除去 (此时分配系数和 1 有较大的差别)^{[5][6]}, 因此在合成 $InSb$ 之前我们都把 99.99% 的鎔加以提纯。提纯装置如图 2 所示。

当开动马达时, 通过变速箱使木轮 3 转动, 3、4 是可以拆换的木轮, 用皮带连接, 改变木轮的大小可改变螺丝杆 6 的转动速度。6 的转动带动小车 7 使电炉平移。我们的装置有可能得到如下速度: 4、6、8、12、15、18 厘米/小时。因为 Sb 的熔点不高 ($630^\circ C$), 如果使用小心些, 用电炉丝便可以做到比 $630^\circ C$ 高些的圆饼状的电炉, 这种电炉制作简便, 也便于观察熔区。我们用 20 厘米长的石墨舟, 电炉的加热区约 3 厘米 (为全长 $1/7$)。

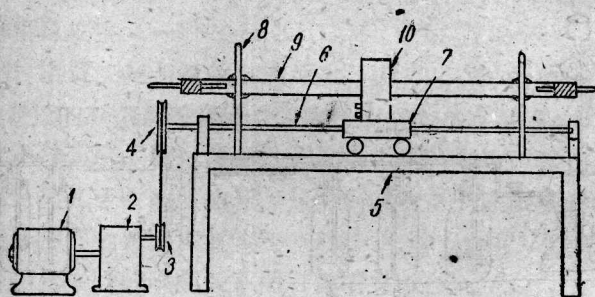


图2 提 純 装 置

1. 馬达 ($\frac{1}{2}$ 馬力)
2. 变 速 箱
3. 木 輪 (可拆換来改变移速)
4. 木 輪 (可拆換来改变移速)
5. 桌 台
6. 螺絲杆
7. 小車子, 底部有螺紋母与螺絲杆相啮合。
8. 支架 (夾住石英管用)
9. 石英管
10. 电爐

Sb 的提純过程: 先把石英管、石墨舟处理干淨 (石英管用洗液浸过后用蒸餾水冲过二、三次后吹干; 石墨舟用王水或再加點氢氟酸浸过, 然后放入蒸餾水中煮过三、四次后烘干); 把 Sb 放入石墨舟中, 小心地将石墨舟放入石英管中間, 封閉好石英管。因为 Sb 极易蒸发, 所以放在氢气中提純比在真空中为佳, 按照第 (三) 节所述的办法排除空气, 然后移动木輪 4, 使电爐的最热处刚好在 Sb 的一端, 当 Sb 熔化后便可开动馬达。我們用的速度是每秒 15—18 厘米, 提純十次。

因为我們用的 In 是 5 个“9”的, 比較純, 而且石墨舟不是光譜純的, 不够清洁, 所以沒有提純 In。

五、InSb 的合成

原理：一般可把 In 和 Sb 直接加热合成，化合物是稳定的。InSb 的熔点（約 523°C ）比 Sb 的熔点（ 630°C ）低，要加热到 In 和 Sb 的熔点以上，保証熔合均匀。在熔点附近 Sb 的蒸发不大，In 的蒸发很微小，但当温度再升高时，Sb 的蒸发随温度的升高而增加得很快，所以不能把温度升得太高。

装置：用自制的电爐加热，测温用亚留美-克各美温差电偶，装 InSb 用石墨舟，放在石英管中通气。装置如图 3 所示。

工艺过程：把 In 和 Sb 按一定比例（原子百分比是 1:1，重量比是 $\text{In}:\text{Sb}=1:1.061$ ），用天秤称好；若表面有脏物用細砂紙或硝酸去掉，用蒸馏水冲洗后吹干，放在已經处理过的石墨舟中。

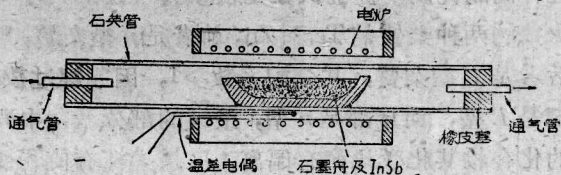


图 3 InSb 的合成装置

为了使熔合均匀，放置

1. 石英管； 2. 电爐； 3. 温差电偶； 4. 石英舟及 InSb；
5. 橡皮塞； 6. 通气管。

In 和 Sb 时必须放得均匀（不要一头尽是 In，一头尽是 Sb），并且要装满，否則当熔化成液体时量太少，由于表面张力的作用就分成几段而不熔成一块。然后把石墨舟放在已清洁处理过的石英管中，再把温差电偶用石棉紙包在石英管上（温差电偶的热接头处对准石墨舟的中心），然后把石英管平稳地放在管式电爐中并用架子架牢，两端用有通气管的塞子塞好，用封蜡封好。

开始通氢气，詳見（三）节。