

超纯半导体材料锗的获得

陈存礼編著

江苏人民出版社

超純半导体材料鍺的获得

陈存礼編著

*

江苏省书刊出版业营业許可証出〇〇一號

江苏人民出版社出版

南京湖南路十一号

江苏省新华书店发行 南京前进印刷厂印刷

*

开本 787×1092 耗 1/32 印張 3 1/16 字數 64,000

一九六〇年四月第一版

一九六〇年四月南京第一次印刷

印数 1—3,100

統一書号：T 13100 • 129

定 价：(6) 二角六分

責任編輯：夏萊蒂 封面設計：石佩卿
責任校對

序

从1948年起，半导体无论是在理論方面或是在技术方面都有了飞跃的发展。在这短短的十余年中，不但在成品上树立了应有的稳定性和可靠性，就是在滿足不同的要求上也出现了不少的品种。这种惊人的成績是和超純技术的获得同抽制单晶方法的掌握分不开的。巴典 (Bardeen) 在他的紀念晶体放大器誕生十周年的文章中也曾強調了这点。他指出在过去的十年中，科学家对微量杂质在固体中的影响作了广泛、深入的研究，并作出了巨大的貢獻。

今天鍺晶体的完整性和超高純度都是过去所想象不到的。我們知道晶体放大器的心脏就是鍺。有健康的心脏（接近完整的高純单晶）才能制出性能优良的器件，而这又必須制备出超高純度的材料才有可能。

陈存礼同志近年来在这方面的的工作积累了一些經驗，把这些經驗編成了这本小冊子。他在这本小冊子中說明了有关区域提純法的一些应有的設備和操作，对于区域提純的理論也作了适当的敘述。这本冊子不但对于从事半导体材料提純工作者們有很大的用处，就是对于其他不同技术部門在提純材料方面也有很大的帮助。

熊子璈 1959年12月

目 录

§ 1. 引言	1
§ 2. 超純度鍺的获得——区域提純	4
一、杂质在鍺中的溶解度	4
二、正常凝固的缺点	8
三、区域提純	11
§ 3. 鍺的区域提純的设备	21
一、真空系统	21
1. 高真空的获得	21
2. 高真空的測量	27
3. 真空系统的连接	32
4. 漏气的检查	35
二、加热器	36
1. 电炉絲加热器	37
2. 石墨加热器	39
3. 高频感应加热器	39
三、移动装置	46
四、舟皿	47
五、透明炉管	48
六、金属密封塞	49
§ 4. 鍺区域提純的操作过程及应注意的事项	51
一、化学清洁处理与热处理	51
1. 透明炉管与石英舟的化学清洁处理	52

2. 石墨舟的化学清洁处理.....	52
3. 石墨舟的高温热处理.....	53
4. 锗原料在提纯前的清洁处理.....	54
二、提纯的操作步骤及应注意的事项.....	55
§ 5. 纯度的检验	65
一、导电的类型.....	64
二、电阻率的分布	66
1. 双探针法测电阻率.....	66
2. 四探针法测电阻率.....	67
三、载流子的浓度与迁移率	74
附录：测量霍尔效应时一些副效应的来源及消除法	89

§1. 引 言

早在1900年，波波夫就使用了半导体晶体检波器(当时他叫它为金属屑检波器)。在无线电技术的早期，晶体检波器用来作为无线电讯号的检波。当时所用的材料是各种矿物的自然结晶，如方铅矿、金刚砂、黄铁矿、闪锌矿等等的晶体。检波作用是用一根很细很尖的金属丝和这些晶体相接触而得到的。这些检波器都存在着一些很严重的缺点，不仅工作电流密度与整流功率小，而且由于接触点的位置容易变动，它的工作性能很不稳定，有时甚至不能工作。真空电子管发明以后，晶体检波器很快就被电子管所代替，因为电子管的工作性能比初期的晶体检波器稳定可靠。

直到第二次世界大战，由于雷达的特殊要求，使得无线电超高频技术大大发展，对电子管提出了极高频率的要求，而电子管由于固有的缺点不能胜任这一任务，人们又把目标转向原来的晶体检波器。因为电子管的阳极与阴极之间的极间电容比较大，电子由阳极到阴极的飞越时间也比较长，这就使得使用的工作频率受到了限制。而晶体检波器则没有这一缺点，它的极间电容很小，而飞越时间则更是电子管所望尘莫及的。飞越时间由极间的距离而决定，极间距离愈小，飞越时间愈短，反之，飞越时间愈长。在晶体检波器中，极间距离(即阻挡层的厚度)可以小至 10^{-5} 厘米，这在电子管中阳极与阴极之间的极间距离根本无法与其比拟。再加上晶体检波器体积很小，又

不需要电子管里的加热灯絲的电压，这就使得晶体检波器重新挽回了声誉，被人們所重視。

自此以后，半导体逐漸地在科学领域中，扩大它的作用，愈来愈多的为人們所注意和利用。但是半导体科学得到蓬勃地发展，还是近十几年的事情，因此半导体科学还是一門比較年青的科学。由于科学工作者的努力，以及半导体具有一系列的特点和优点，已經成功地应用在无綫电技术、自动控制 and 动力工程等方面。現在，半导体已經成为固体物理的中心問題。

为什么半导体在最近十几年內才得到蓬勃的发展呢？这是由于以前我們对它的性能还不能很好地掌握，特别是在半导体材料的純度方面无法提得很高，因而在理論上就不能充分地了解它的內部結構与各种性質，这就大大的妨碍了它的发展和應用。

半导体材料的研究是半导体科学技术发展中的一个极其重要的問題。p-n 結、固体整流器、晶体管以及随后許多半导体科学的发展，都是基于 1950 年前后对半导体材料的提純、抽制单晶、杂质浓度的控制技术发展的結果，其中尤以材料的提純更为重要。如果没有超純的半导体材料，半导体的发展就没有今天这样的成績。半导体的器件对材料的要求极其严格；要求它的純度达到 8 个 9 (99.999999%) 到 9 个 9 (99.9999999%)，即其中杂质含量低到 10^{-8} 到 10^{-9} 浓度，也就是說平均每一千万个金属原子到每一亿个金属原子中，才允許有一个杂质原子存在，否則将大大地影响半导体材料的电学性能。还要求晶格有高度的完整性，晶体內尽可能去除或降低晶粒边界、鑲嵌、位錯、复合中心等各种各样的晶体缺陷，也就是要求有接近完整的单晶体。另外还要求能严格的控制

雜質的濃度。所有這些，如果沒有超純的半導體材料，將不可能做到或者是無意義的。所以說，制取超純的半導體材料是一項異常重要的工作。

鍺(Ge)是一種很重要的半導體材料，要使鍺達到上面所要求的純度，用一般的化學純化方法是不可能達到的。必須借助於物理提純，即所謂區域提純，才能滿足要求。

這本小冊子的內容，主要是根據工作中的一些經驗，特別是在大躍進的1958年中的工作成就的總結。我們南京大學物理系半導體教研組和其他各個部門一樣，在黨的總路線的光輝照耀下大踏步地前進，結合教學、生產勞動進行科學研究，部分同學及本室嚴錫金同志參加了這方面的工作，對工作的進展起了很大的作用。一些設備如：真空系統、提純裝置、高頻感應電爐，以及用硬質玻璃管代替石英管等方面的工作，都是在相當艱苦的條件下發揮了沖天的干劲而完成的。

這本小冊子實際上是1958年大躍進的產物，其中也參考了一些別人的工作成就，但大多是經過具體實踐的。書中的內容和編排等方面，可能存在著一些缺點和錯誤，誠懇地歡迎同志們提出批評和指正。

§2. 超純度鍺的获得—— 区域提純^{[1],[2],[3]}

一. 杂质在鍺中的溶解度

作为半导体材料的鍺,对它的純度的要求是极其严格的。一般希望它能达到8个9到9个9,而通常的化学純化法远远不能满足这个要求,它只能使鍺的純度提高到4个9到5个9。这只有物理提純的方法才能胜任。

半导体材料的物理提純方法是很多的,但从理論的角度出发,可以归納为两个类型^[4]。一类是区域提純和浮置区域法,以及所有其他建筑在这种方法的技术基础上的提純和均質法,都是属于同一类的方法。另一类方法,包括在熔融物中通过籽晶来培育单晶体的所謂勃立其曼(Bridgeman)法和苏拉尔斯基(Czochralski)法,以及所有由此而引导出的大同小异的方法。在这些方法中,最有效的是区域提純法,实际上这也就是通常所指的物理提純。

图1是表示这四种提純方法的基本情形, L 是錠的总长, l 是熔炼区域的寬度,而 x 为位置座标。所有的方法都是利用了一个相同的效应——各种杂质在基本材料的液相及固相中具有不同的溶解度——来达到提純的目的。提純方法数学討論的标准,仅是杂质在基本材料中溶解度之比,即所謂分

凝系数 k :

$k = \text{固态中的溶解度} / \text{液态中的溶解度}$

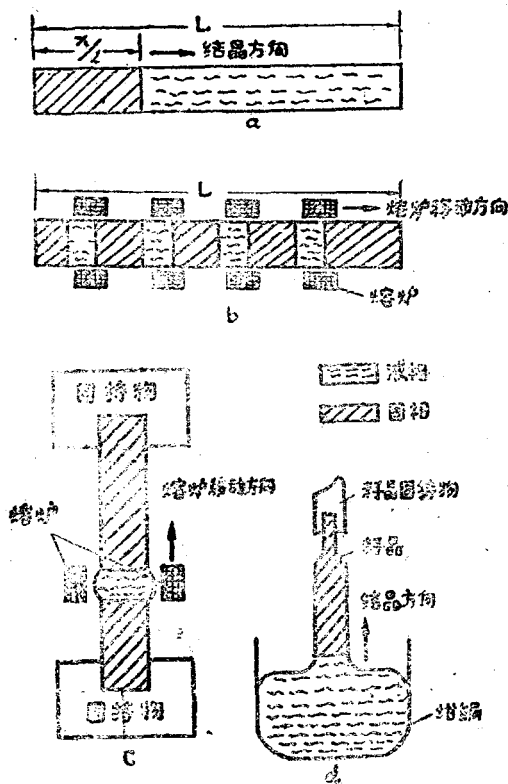


图1 物理提纯法示意图

a. 勃立其曼法(在坩锅中进行)

L. 锭之总长

b. 区域提纯法(在坩锅中进行)

1. 熔炼区域宽度

c. 浮置区域法(无坩锅)

x. 位置座标

d. 苏拉斯基法

为了更清楚地了解鍍的区域提純，讓我們先来看一下日常生活中所遇到的一些自然現象。取少量的食盐(溶质)溶于水(溶剂)中，使成均匀的盐水(溶液)。将此溶液的温度逐渐降低，按理在 0°C 純水开始結冰，但由于水中溶有少許食盐，它却要待温度降到 0°C 之下才开始凝固；而凝固点的温度与溶质(食盐)的多少有关。当盐水开始凝固时，我們发现液体部分的咸味比未凝固时浓得多。这表示溶液凝固时，水被析出，而溶液中的杂质(盐)則富集于溶液中，这显然是一种提純的效果。如果加入的溶质(杂质)使溶液的凝固点升高，則杂质将被析出，而剩下的是比較純的溶剂，它和上面的情况正好相反，但也存在着純化的效果。所以会如此，是因为溶质在固体中与液体中的溶解度不同所致，也就是分凝系数 $k \neq 1$ ，前者的 k 小于1，后者的 k 大于1。

两种不同的金属A与B，将其熔化在一起成为合金后，則和上面的盐水溶液情况相似。从合金的相图(图2)可以看出，

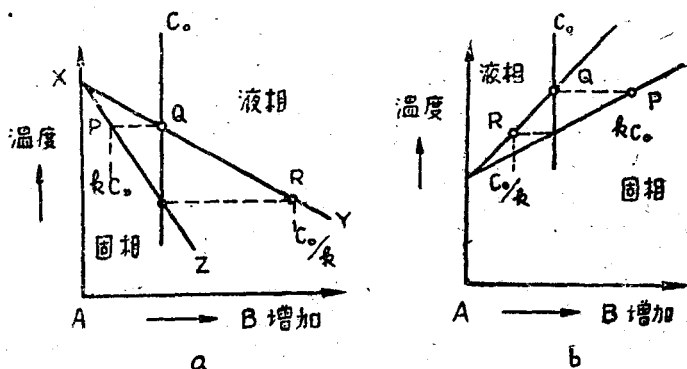


图2 二元合金相图的一部分

a. $k < 1$ b. $k > 1$

在液相与固相平衡时,液相中的杂质浓度 $C_l (=C_0)$ 与固相中的杂质浓度 $C_s (=kC_0)$ 是不同的,它们的比值即为分凝系数 k 。

$$k = \frac{C_s}{C_l}。$$

k 的数值可以是小于 1 (溶质的加入使凝固点降低), 也可以是大于 1 (溶质的加入使凝固点升高), 很少是等于 1 的。在 $k < 1$ 的情况下, 合金熔融后开始凝固时, 溶质都累积在溶液中。在 $k > 1$ 的情况下, 凝固时, 溶质则先被析出。由此可见, 通过一次凝固, 部分的材料是被纯化了的。当 $k = 1$ 时, 溶质的溶解度在固体中与液体中完全一样, 通过一次凝固后溶质的分布毫无变化。因此, 在 $k = 1$ 时是无法进行提纯的。

一般在锗中常见的杂质以及它们在锗中的分凝系数如表 1 [5] 中所示。

表 1 锗中杂质的分凝系数

杂 质 元 素	在 锗 中 的 分 凝 系 数
B	>10
Al	0.10
Ga	0.10
In	0.001
Tl	4×10^{-5}
P	0.12
As	0.04
Sb	0.003
Bi	4×10^{-5}
Sn	0.02
Li	>0.01
Zn	0.01
Cu	1.5×10^{-5}
Ag	10^{-4}
Au	3×10^{-5}
Ni	5×10^{-6}
Co	10^{-6}

由表1可見，雜質在鎔中的分凝系數 k 絕大多數是小于1的，只有B(硼)的 k 值是大于10。因此可以使鎔熔融后再凝固来进行提純。

二、正常凝固的缺点

把鎔錠放在图3的装置中，用加热器使鎔熔化，并移动加热器，則鎔便从一端慢慢地向另一端凝固。这种凝固称为正常凝固(图3)。

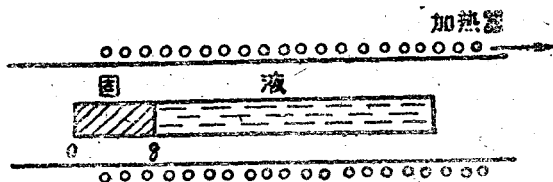


图3 正常凝固

通过一次正常凝固，鎔便得到一次純化。由于雜質在鎔中的分凝系數 k 絕大多數是小于1的，因此鎔中的雜質便富集在尾部。这好象用了一把扫帚从鎔錠的头部將雜質一路扫到尾部一样。因此鎔錠头部的純度就比尾部純得多了。

现在来看一看經過一次正常凝固后鎔錠的純度到底提高了多少。在凝固过程中，假定(1)雜質在液体中的扩散是全面的，(2)固体中的扩散可以忽略不計，以及(3)分凝系數 k 是一个常数。这些假定虽然在实际上常常很难做到，但与实际情况的差別不大，而解决问题却非常简单。

設 g = 原来体积中已凝固的部分

S = 存在液体中的雜質量

S_0 = 雜質的总量

C = 液固两相交界处在固相中的杂质浓度

C_1 = 液相中的杂质浓度

k = 分凝系数

并设原来锍錠的整个体积为单位体积。

按定义
$$k = \frac{C}{C_1}$$

因设原来的体积为单位体积，故液体部分的体积为： $1-g$ (图3)。

由假定 (1)
$$C_1 = \frac{S}{1-g} \quad (1)$$

在已凝固的体积 g 的基础上，再凝固一小体积 dg 时，则 dg 中杂质浓度当为 (利用假定 (2))

$$C = - \frac{ds}{dg} \quad (2)$$

“ $-ds$ ”为凝固 dg 后之减少量。结合 (1)、(2) 三式，并利用

$k = \frac{C}{C_1}$ ，则
$$C = kC_1 = \frac{ks}{1-g} = - \frac{ds}{dg} \quad (3)$$

积分 (3) 式
$$\int_0^s \frac{ds}{s} = \int_0^g - \frac{k}{1-g} dg \quad (4)$$

由假定 (3) k 为常数，(4) 式积分后得

$$S = S_0(1-g)^k \quad (5)$$

以此代入 (3) 式，则得

$$C = - \frac{ds}{dg} = kS_0(1-g)^{k-1} \quad (6)$$

因假定原来体积为单位体积，所以 $S_0 = C_0$ ，此处 C_0 为原始杂质浓度。所以最后得到杂质沿锍錠的分布为

$$C = kC_0(1-g)^{k-1} \quad (7)$$

不同的 k 值, 杂质沿铸锭的分布见图 4。

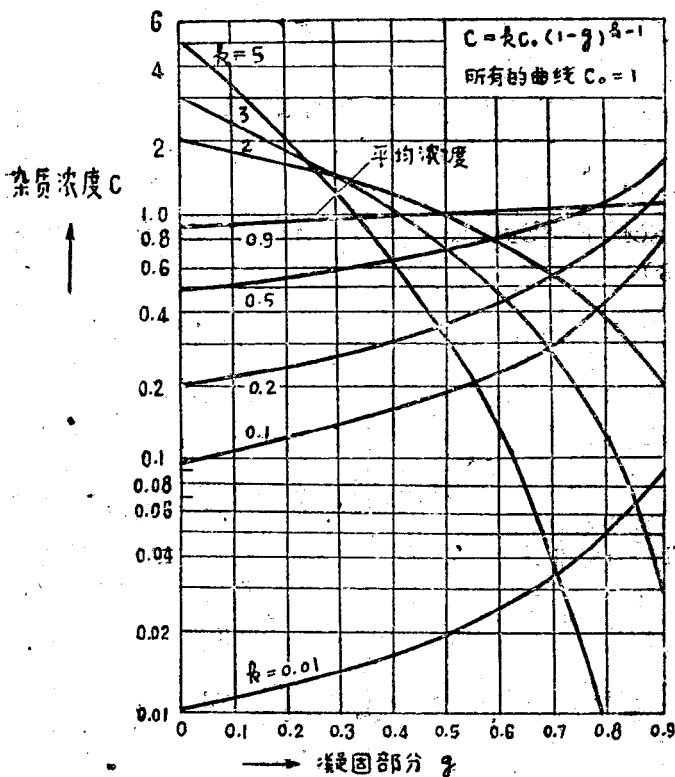


图 4 正常凝固时, 和不同 k 值相对应的杂质浓度 C 与凝固部分 g 之间的关系

对式 (7) 进行一些简单的讨论:

(1) 对 $k < 1$ 的杂质言: $k-1 < 0$, 因而 (7) 式可写成

$$C = \frac{kC_0}{(1-g)^{1-k}}$$

但是:

$$0 < 1-k < 1, \quad 0 < 1-g < 1$$

所以 $(1-g)^{1-k} \rightarrow 1$

故 $C < C_0$ ，而 g 愈大时(即凝固逐渐增大)， $1-g$ 愈小，则 C 慢慢增大，但还是小于 C_0 ，直到最后一小部分才大于 C_0 。

如果 k 愈小，即 $1-k$ 愈大(显然不大于 1)，这时 C 愈小。当 $g \rightarrow 0$ 时， $C \rightarrow kC_0 < C_0$ ，即 k 愈小，首端的杂质浓度愈小。这和图 4 中 $k < 1$ 的曲线完全一致。经过一次从头部到尾部的正常凝固后，杂质都浓缩到尾部。

(2) 对 $k > 1$ 的杂质言： $k-1 > 0$ ，而 $1-g$ 仍然大于 0，小于 1。当 $g \rightarrow 0$ 时， $C \rightarrow kC_0 > C_0$ ，即 k 愈大时，首端的杂质浓度愈大。 g 由 $0 \rightarrow 1$ 时， C 由 $kC_0 \rightarrow$ 小于 C_0 。这和图 4 中 $k > 1$ 的曲线完全一致。经过一次从头部到尾部的正常凝固后，杂质都浓缩到头部。

如果将杂质较浓的部分切割掉，重新熔融后，再来一次正常凝固，则重复多次就可以把材料的纯度提得很高。但是在每次重作正常凝固之前，必须要把杂质较浓的部分切去才行，否则将和原来的结果一样，没有什么改进，这就给工作带来了很大的不便。在正常凝固的基础上，坡方 (Pfann) [1] 想出了一个很巧妙的办法，即所谓区域提纯法，克服了上述的缺点而使工作程序大为简化。区域提纯的方法首先应用于锗，并得到了辉煌的成就。决定锗的半导体行为的杂质含量，如磷、砷和锑等，已经被减少到每 10^{10} 锗原子中只含有一个杂质原子了。区域提纯法不仅成功地用于锗的提纯，还可有效地用来提纯金属、合金、有机物和无机物。

三、区域提纯 [1]、[6]、[7]、[8]、[9]、[10]

在一条长为 L 的锗锭上，把它的一小部分区域熔化，并且

让这一小熔区 1 从铸锭的一端慢慢地向另一端移动 (图 5)。那末, 还是同样可以将 $k < 1$ 的杂质集中在尾部, 使头部纯度提高; 把 $k > 1$ 的杂质集中在头部, 使尾部纯度提高。

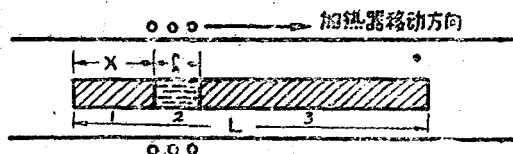


图 5 区域提纯

1. 凝固部分 2. 熔区 3. 原来未熔融的铸锭

假定分凝系数 k 和熔区宽度 l 保持不变, 我们来看一下经过一次区域提纯后, 杂质在铸锭中的分布情况如何。

设 C_0 = 在铸锭中的原始杂质的平均浓度, 它不依 x 而改变

S = 在 x 处熔区中的杂质量

S_0 = 在 $x = 0$ 处熔区中的杂质量

C_1 = 熔区中的杂质浓度

C = 凝固出来的杂质浓度

又设铸锭的截面是均匀的, 而且是单位截面。

当熔区从 x 处再向右移动一个小距离 dx 时, 则左边的凝固部分就增加了一个小体积 dx , 相应地铸锭也被熔化了了一个等量体积 dx 。

凝固出来的杂质浓度按定义应为: $C = kC_1$

凝固出来的一个小体积 dx 内的杂质量当为

$$Cdx = kC_1dx \quad (8)$$

因原设截面为一单位面积, 所以