

毛主席语录

列宁为什么说对资产阶级专政，这个问题要搞清楚。这个问题不搞清楚，就会变修正主义。要使全国知道。

古为今用，洋为中用。

前 言

在无产阶级文化大革命、批林批孔、学习无产阶级专政理论和反击右倾翻案风的推动下，我国半导体工业得到迅速发展，半导体器件日益广泛应用于工业生产和国防方面，为巩固无产阶级专政、建设社会主义服务。

在半导体材料中，稀散金属——锗、镓、铟、铊、硒、碲和铋占有重要地位。锗是半导体的重要材料之一。高纯度镓和铟是制造 *N* 型或 *P* 型锗单晶的掺杂元素，由于 III-V 族化合物半导体材料的发现，镓和铟是这些新型半导体材料的主要原料。这些化合物半导体种类很多，其中最重要的有砷化镓、砷化铟、磷化铟及碲化铟等。硒作为整流器材料用在中小功率整流方面。碲化铅及碲化铋是热电及致冷半导体材料，有着重要的用途。此外，铋也是优良的电子管灯丝及阴极材料。

锗、镓、铟、铊、硒、碲和铋之所以称为稀散金属，是因为这些元素并无天然独立矿物存在，而是分散于其他矿物中的。其中锗、镓、铟、铊、硒、碲多伴生于重有色金属铜、铅、锌矿物中，而铝矾土矿石中含有铋，辉钼矿中含有铋。

铜、铅、锌等金属称为重有色金属。铝、镁等金属称为轻金属。这些金属都是大规模进行工业生产的金属，在国民经济中占有重要的位置。这些金属的矿石原料中皆含有稀散金属。这些稀散金属都已作为重要副产品回收。

在制定从重有色金属矿石中综合回收稀散金属的方法时，必须注意稀散金属在重有色金属的选矿、冶炼过程中的分

布规律, 仔细研究铜、铅、锌精矿及各种各样的中间产品, 弄清各种稀散金属最富集的地方。同时要研究稀散金属及其化合物的性质, 例如稀散金属氧化物或硫化物的挥发和易于收尘的性质, 以便制定最有效地综合利用各种有益成分的生产流程。

发展稀散金属工业从技术方面可从以下几方面来考虑:

1. 如前已提到, 在研究并制定重有色金属及轻金属的冶炼流程时, 摸清稀散金属在选矿、冶炼过程中的富集规律, 并采用最新技术加以回收, 这样就能制定综合利用矿石中一切有益成分的回收方案, 使生产流程能满足多、快、好、省的要求, 取得最高的经济效益。

2. 由于半导体工业要求纯度极高的稀散金属, 因此要掌握生产这些超纯金属的最新技术和分析检验方法。

3. 研究这些稀散金属的用途, 为这些稀散金属大规模进行生产创造条件。

为此目的, 作者遵照毛主席关于“洋为中用”的教导, 搜集国外有关这方面的资料写成本书, 其内容为各种稀散金属及其化合物的性质, 在冶炼过程中的行为, 制成金属的冶炼方法, 超纯金属的制备方法以及它们在电子工业及其他方面的用途, 供生产这些金属的工业部门的干部、工人和技术人员参考。

目 录

前 言

第一章 锆	1
一、锆的性质	1
二、锆的用途	9
三、锆的原料来源	11
四、锆的冶炼方法	14
五、高纯锆的制备及提纯	33
六、超纯锆的制备	44
七、单晶锆的制备	53
八、纯锆的工业生产	60
第二章 铪	65
一、铪的性质	65
二、铪的用途	69
三、铪的原料来源	71
四、铪的冶炼方法	73
五、高纯度铪的制备方法	82
第三章 镓	90
一、镓的性质	90
二、镓的用途	94
三、镓的原料来源	96
四、镓的冶炼方法	97
五、高纯度镓的制备方法	100
第四章 铊	111

一、铊的性质	111
二、铊的用途	114
三、铊的原料来源	115
四、铊的冶炼方法	116
五、高纯度铊的制备方法	121
第五章 硒	125
一、硒的性质	125
二、硒的用途	131
三、硒的原料来源	132
四、硒的冶炼方法	134
五、高纯度硒的制备方法	144
第六章 碲	149
一、碲的性质	149
二、碲的用途	152
三、碲的原料来源	154
四、碲的冶炼方法	156
五、高纯度碲的制备方法	161
第七章 铼	165
一、铼的性质	165
二、铼的用途	171
三、铼的原料来源	173
四、铼的冶炼方法	173
五、金属铼的制备及提纯方法	184
六、铼的粉末冶金	190

第一章 锗

一、锗的性质

1. 锗的物理性质

早在 18 世纪六十年代,人们根据周期律,曾经预测了自然界中存在着一种原子量为 72 的化学元素,由于它和硅的主要物理性质和化学性质相似,故当时该元素称之为“类硅”。此后有人在研究硫银锗矿时,发现了和“类硅”性质相似的元素,分析证明,矿中新发现的元素含量为 6~7%,这个新元素最后命名为锗。

锗是银灰色性脆的金属,具有美丽的光泽,原子价键是共价键(由电子对形成)。即使是高纯的锗,在室温下也是很脆的;但在温度高于 600°C 时,锗单晶可以经受塑性变形。锗的主要物理性质如表 1 所示。

在实用上最重要的物理性质是锗具有特别高的电阻。锗的导电率随着其纯度的不同而显著变化,纯度增加,导电率降低,也就是电阻增加,因此由于锗的纯度不同,其比电阻可变化于 0.001 至 60 欧姆·厘米之间。

锗的比电阻会随着温度升高而下降。

锗是重要的半导体材料,在半导体电子学中的应用日益广泛,因此有必要了解锗的半导体性质。

半导体有两种导电性,这两种导电性是共价键破坏的结

表 1 锗的物理性质

项	目	数	量
原子序数		32	
原子量		72.60	
稳定的同位素	No. 70	20.4%	
	No. 72	27.4%	
	No. 73	7.8%	
	No. 74	36.6%	
	No. 76	7.8%	
颜色		银灰色	
晶格类型		金刚石型立方晶格	
		(指 99.999% 纯锗)	
折射系数		4.068~4.143	
硬度		6.25	
展性		脆	
密度(克/厘米 ³) (25°C)		5.32	
比容(厘米 ³ /克) (25°C)		0.188	
熔点(°C)		936	
沸点(°C)		≈2700	
熔化热(卡/克)		111.5	
气化热(卡/克)		1200	
比热(卡/克·°C)		0.086	
比电阻(欧姆·厘米) (25°C)		47	
Ge ⁺⁺⁺⁺ /Ge 电极电位 (H ₂ =0.0 伏)		-0.15 伏	
电化学当量 Ge ⁺⁺⁺⁺ (毫克/库伦)		0.1881	

果,结果有一电子脱离,余下一空位,叫作“空穴”。

当电场作用于半导体晶体时,各个自由电子向生成电流的作用力方向移动,这种传导性称为半导体的电子传导性。但由于电子从饱和键跳越到邻近的未饱和键时,可发生新的空穴,在电场作用下,空穴发生位移,其运行方向相当于正电荷移动方向,这种传导性称为半导体的“空穴”传导性。

半导体的自由电子为数不算很多，同时束缚在原子上面的电子，在受到激发时，能比较容易地放出来，转变为自由电子，由于这两种原因，形成了半导体的主要特点：由于外界的影响，它的电子数目容易改变，加上它原来的自由电子少，所以外界的影响能使它的性质显著变化。

半导体的性质容易变化，也表现在杂质的作用上。例如纯净的锗是清一色的锗原子，如果里面掺了一些别的原子（例如铟），这种杂质原子上的电子往往比半导体本身的电子容易释放，因而常常有这样的情况：一个半导体中只有很少的杂质，然而里面的自由电子大部分是从杂质原子里放出来的。由于这种原因，微量杂质对半导体的性质有决定性的影响。

使锗成为电子导电性的杂质是铟、砷及磷，称为施主杂质，其原因是由于铟或砷等的第五个价电子与原子微弱结合，容易分开。这样的半导体材料称为 *N* 型材料。

使锗成空穴导电性的杂质是镓或铟，称为受主杂质。当三价镓或铟原子代替四价锗原子时，留下一个未充填的键，在这种情况下空穴的数量可超过电子的数量。

因此半导体材料需要极高的纯度，例如作为代替电子管的晶体管材料需要把杂质控制到千万分之一以下，制造这样超纯度的锗晶体是半导体工业所必需的。

2. 锗及其化合物的化学性质

锗最普通的化合物是四价化合物。此外比较详细研究过的是锗的两价化合物，这种化合物较不稳定，并且是还原剂。

（一）锗的氧化物

锗的氧化物有两种，一种是二氧化锗(GeO_2)，一种是一氧化锗(GeO)。

（1）二氧化锗(GeO_2)：二氧化锗有下列两种晶体和一种

无定形的变体。

1) 金红石型：为四方晶体，比重为 6.239，熔点为 $1086 \pm 5^\circ\text{C}$ 。几乎不溶于水、盐酸和氢氟酸；在 100°C 时仅缓慢溶解于 5*N* 氢氧化钠中。

2) 石英型：为六方晶体，结晶象石英的低温变体。比重为 4.228，熔点为 $1116 \pm 4^\circ\text{C}$ 。在 25°C 时，100 克水能溶解 0.435 克的 GeO_2 ；同氢氟酸和盐酸起反应溶解，并分别生成 $\text{H}_2[\text{GeF}_6]$ 、 GeCl_4 ；在 100°C 时很快地溶解于 5*N* 氢氧化钠中。

3) 无定形玻璃状的氧化物：比重为 3.627，无固定熔点。在 30°C 时，100 克水能溶解 0.5184 克。容易溶解于氢氟酸和盐酸中，也容易溶解于 5*N* 氢氧化钠中。

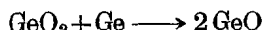
二氧化锗的熔点为 1115°C 。温度达 1250°C 以上时，二氧化锗显著蒸发。二氧化锗的生成热为 128 千卡/克分子。在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 时，二氧化锗可被氢或碳还原成为金属。

二氧化锗是工业上制取金属锗的主要化合物，是由中和含有锗盐（氯化物、硫酸盐、硝酸盐）的溶液而析出的水合沉淀物 $(\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 经脱水而获得。

经高温灼烧的各种晶形二氧化锗，其溶解度与灼烧温度有关，常随温度升高而降低。

(2) 一氧化锗 (GeO)：一氧化锗是深灰色粉末，不溶于水但易溶于酸而生成二价锗的盐类。在 700°C 以上时，一氧化锗即显著升华。

一氧化锗可以用二氧化锗和锗的混合物在氮气流中加热到 850°C 的方法来制成，反应式为



另一种制备方法是將锗在一氧化碳气流中加热到

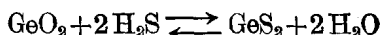
800~900°C, 并将一氧化锗沉积在一个冷却的表面上。

碱能自含有二价锗离子的溶液中沉淀出黄色的氢氧化物—— $\text{Ge}(\text{OH})_2$ 。

(二) 锗的硫化物

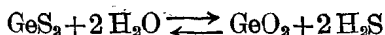
锗的硫化物有两种：一种是二硫化锗，白色；另一种是一硫化锗，棕色。

(1) 二硫化锗(GeS_2)：二硫化锗可由二氧化锗的强酸溶液和硫化氢起反应生成，其反应式为



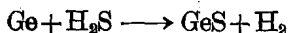
当酸浓度超过 4N 时，才大量沉淀出来。

二硫化锗可按以下反应式水解：



二硫化锗在 400~600°C 时可被氢还原而生成一硫化锗。结晶状的二硫化锗可用一硫化锗在硫蒸汽中升华而制成。二硫化锗的熔点为 800°C。

(2) 一硫化锗(GeS)：一硫化锗可由二氧化锗在氢和硫化氢混合气体中加热到 700°C 制得；最简单的制备方法是将锗在硫化氢气流中加热到 700~900°C，反应式为



生成的一硫化锗，在 600°C 时已经显著挥发，可借气相在冷却表面上沉积成为灰黑色而有光泽的晶体。

在惰性介质中加热到 400°C 以上，二硫化锗会离解，生成一硫化锗和元素硫。

一硫化锗的蒸气压和温度之间的关系可由下列方程式表示：

$$\log P = -\frac{6526}{T} + 9.07 \quad (P \text{ 用毫米汞柱表示})$$

几种温度下的一硫化锗蒸气压如表 2 所示。

表 2 一硫化锗在各种温度下的蒸气压

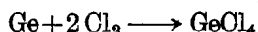
温 度 (°C)	蒸 气 压 (毫 米 汞 柱)
400	0.25
450	1.60
500	3.48
550	14.21
600	40.96

(三) 锗的卤化物

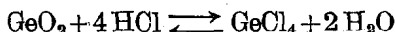
(1) 锗的氯化物：已知的有四氯化锗和二氯化锗。

四氯化锗(熔点为 -51.8°C ，沸点为 84°C)是最重要的锗化合物，其比重为 1.88，是无色的液体，在空气中会发烟。

制备四氯化锗可用锗在氯气中燃烧的方法，反应式为



在氯化氢气流下将二氧化锗的浓盐酸溶液蒸馏，可制得很纯的四氯化锗，反应式为



反应是可逆的：当盐酸浓度高于 $6N$ 时，反应向右进行，当盐酸浓度降低时，四氯化锗会发生水解而生成 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

四氯化锗在盐酸中的溶解度决定于盐酸的浓度，如表 3 所示。

由于四氯化锗具有较低的沸点，因而在盐酸溶液沸腾时将挥发出来。

当四氯化锗蒸气通过加热的锗时，便获得二氯化锗，反应式为

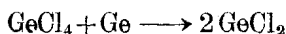


表 3 25°C 时四氯化锗在盐酸中的溶解度

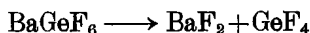
盐 酸 浓 度 (克分子/升)	四 氯 化 锗 含 量	
	克/1000 克溶液	克分子/升
7.77	85.36	0.398
8.32	61.83	0.288
9.72	17.84	0.083
12.08	1.82	0.0085
16.14	0.88	0.0041

制成的二氯化锗为棕色, 将它加热即起歧化作用。

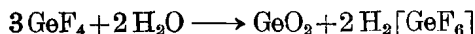
GeOCl_2 是油状液体, 在水中水解生成氢氧化锗, 而不生成 $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 锗的其他卤化物:

1) 四氟化锗: 四氟化锗是无色液体, 可由 BaGeF_6 在 700°C 时热分解获得, 反应式为

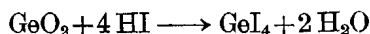


四氟化锗容易吸收水分生成二氧化锗及锗氟氢酸, 反应式为



2) 四溴化锗: 四溴化锗是无色物质, 熔点为 26°C , 沸点为 186°C 。

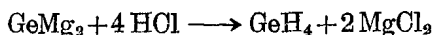
3) 四碘化锗: 四碘化锗是橙色至黄色晶体, 在 146°C 时熔化, 375°C 时沸腾。可由碘和锗在 560°C 合成, 亦可借二氧化锗和碘化氢起反应制得, 后者的反应式为



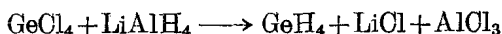
(四) 锗的氢化物

锗与氢能生成很多化合物, 其中主要的是甲锗烷。

甲锗烷是无色的气体(常温), 可由盐酸分解锗与镁的化合物制成, 反应式为



也可由 LiAlH_4 和四氯化锗在乙醚溶液中制成, 反应式为

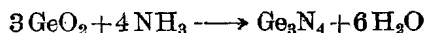
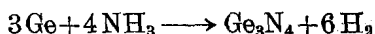


甲锗烷加热分解可生成一种光亮的锗。

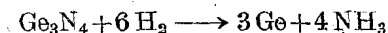
(五) 锗的氮化物

锗的氮化物有四价的 Ge_3N_4 和两价的 Ge_3N_2 。

Ge_3N_4 可借氨气流中加热锗至 700°C 制成, 也可由二氧化锗和氨起反应来获得, 反应式为



Ge_3N_4 在 900°C 时迅速分解, 在 700°C 和氢起反应, 反应式为



Ge_3N_4 为棕色粉末, 容易还原和水解, 在 800°C 时迅速分解为锗和氮气,

(六) 锗酸盐

二氧化锗和强碱金属氧化物烧结或熔融生成偏锗酸和正锗酸盐, 如 Na_2GeO_3 、 BaGeO_3 、 Mg_2GeO_4 等。在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 或 $\text{K}_2\text{O}-\text{GeO}_2$ 体系中有下列一些化合物: $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ 、 Na_2GeO_3 、 $\text{Na}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 及 $\text{K}_2\text{Ge}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ 等。

若有氨存在时, 将 Mg^{++} 离子加入二氧化锗溶液, 则沉析出白色无定形的正锗酸镁(Mg_2GeO_4)。

Na_2GeO_3 溶液加氯化铝得无定形沉淀, 其组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{GeO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ 。

二、锗的用途

在湿法炼锌的过程中，电解锌所用的硫酸锌溶液中锗的含量不允许超过 0.1 毫克/升，否则电解锌质量会变坏，因此锗是炼锌工业中最有害的杂质元素之一，在净化电解液过程中必须除去锗。由于锗的用途有限，炼锌工业皆不回收锗。

在四十年代，国外在微波雷达装置上采用晶体检波器，而用于这种检波器最好的材料为锗和硅。

前面已经提到，一个无极性（共价键）半导体的电气性质，在很大程度上受其中所含某些极少量杂质的影响，例如在 10^8 份锗中引入 1 份铋，锗的导电率可以加倍。现代半导体物理中所要求锗的纯度是极高的。1952 年蒲凡利用了新的区熔提纯的方法，这种方法在制备高纯金属工业中有着重要的意义。首先应用这种方法制备的金属是锗，经过区熔提纯后的锗，其纯度可达到 10^{12} 个原子锗中只含有一个杂质原子。这种锗的电气性能与未经净化的金属的性质有显著的区别。经过净化的超纯度锗才是最好的半导体材料。

由于锗具有这种特性，因此在半导体电子学中起着极其重要的作用，被广泛用来制造晶体整流器（二极管）和晶体放大器（三极管），这种器件与电子管比较有很多优点，它在复杂的计算机、遥控机构、雷达装置等方面的应用有着广阔的前景。

在各种不同传导性的半导体之间的接触点上或半导体与金属的界面上生成一层薄薄的、电阻很大的阻挡层，薄层厚度约为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 厘米，该阻挡层具有能通过单方向电流并对反方向电流生成极大的电阻的性能，这种接触点称为 $P-N$ 结。取得 $P-N$ 结的方法之一是将 N 型锗单晶片与小钢块相

熔,由于铜原子向锗扩散的结果,在接触处生成带有空穴传导性的薄层。

根据上述原理,用锗制成的整流器可用于电流强度达6000~10000 安的普通频率的交流电整流,且效率很高,可超过95%。锗整流器可以在高电流密度下使用,较硒整流器所允许的电流密度高出许多倍,因而体积小,便于运输。

作为整流器材料,锗和硅已逐渐代替硒而占主要地位。半导体整流器使用的范围如表4所示。

表4 半导体整流器使用范围

整 流 器 种 类	使 用 范 围
(1) 氧化亚铜整流器	电压为10伏以下(直流),功率为5瓦
(2) 硒整流器	电压为50伏以下(直流),功率为10000瓦
(3) 锗整流器	电压为100伏以下(直流),功率为100兆瓦
(4) 硅整流器	电压为10000伏以下(直流),功率为100兆瓦

阻挡层的作用也应用于三极管。半导体三极管的优点是体积小而轻,不怕震动,寿命比电子管长几十倍,同时不象电子管那样要用电加热灯丝,消耗电量极小,半导体三极管的收音机只要有三节或四节的干电池,就可以用几百小时。由于体积和重量都小,并且避免了笨重的电源,因此半导体三极管在国防工业上有着重要的意义。

在整流器方面近年来硅的用途已超过锗。硅的优点是能在更高温度(锗为60~70°C,硅为150~200°C),和更高电压(锗为1000伏,硅为5500伏)下工作,在同样体积下功率比锗大4倍。硅的缺点是电子迁移率较低,只有300兆周,而锗能达1000兆周。

锗虽然早已提纯到理论的本征值,但实际上还有一些杂

质(如氧和重金属杂质)没有除去。例如 γ -辐射探测器方面,晶体灵敏度与原子序数的五次方成比例。锗的效率应为硅的 65 倍,实际上锗比不上硅。因此对锗做了进一步提纯工作,工业上已生产辐射探测器级的大直径锗单晶,重量为 2.7 公斤。

和其他半导体一样,锗可用于热敏电阻及光电管,掺金或锌的锗,可以和碲化镉一样,作为红外线探测器,在火箭技术、自动控制方面用途很大。

三、锗的原料来源

锗的矿物特点是能构成特有的结晶格架并以显著的数量集中在一些极其稀有的矿物中。

(1) 硫银锗矿($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$): 含锗 5~7%, 为等轴晶系, 性脆, 硬度为 2.5, 比重为 6.1~6.3, 金属光泽, 钢灰色, 见于玻利维亚、德意志联邦共和国萨克森等地矿床中, 伴生矿物有白铁矿、闪锌矿、辉银矿、黝铜矿等。

(2) 黑硫银锡矿($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot (\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_2$): 晶体为八面形, 性脆, 硬度为 2.5, 比重为 6.3, 金属光泽, 见于玻利维亚矿床中, 矿物含锗 1.82%。

(3) 锗石($3\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot 2\text{GeS}_2$): 为等轴晶系, 致密, 硬度为 4, 比重为 4.46~4.59, 金属光泽, 暗浅红灰色, 褐色, 红色, 见于纳米比亚(西南非洲)楚麦勃矿山, 矿物含锗 6~10%。

(4) 乌硫锑银铅矿($28\text{PbS} \cdot 11\text{Ag}_2\text{S} \cdot 3\text{GeS}_2 \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$): 是斜方晶系的柱状晶体, 硬度为 5, 比重为 6.03, 金属光泽, 黑色, 矿物含锗在 4% 以下。

(5) 硫锗铁铜矿: 是在扎伊尔(卡普什区)发现的矿物, 这种矿物有磁性, 成分为 $(\text{Cu}, \text{Fe})_3(\text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn}, \text{Sn})(\text{S}, \text{As})_4$,

矿物含锆 6.37~7.8%。

锆的这些矿物极为稀少,还没有发现有大的聚集,因此它们不是锆的实际来源。

在地壳中,大部分锆呈分散状态散布于各种硅酸盐岩石中,在硅酸盐中锆置换了硅,因为锆(Ge^{4+})离子半径为 $0.44 \text{ \AA}$,而硅(Si^{4+})为 $0.39 \text{ \AA}$,化学性质相近。

在各种不同火成岩中锆的平均含量(%)如下:

碱性斜长岩	0.00021
辉长岩	0.0002
花岗岩	0.00035
霞石正长岩	0.00021
云英岩	0.0035

锆的较大富集与氧化作用有关,特别是在云英石及与其有关的矿物中。锆通常以杂质状态存在于闪锌矿及其他硫化物中。闪锌矿中存在着各种稀散元素如铟、镓、锆等,是由于这些元素的原子半径、极化性质相似的原故。在中温热液和低温热液条件下所生成的比较低温的闪锌矿中,锆的富集程度最大(0.01~0.1%)。

有人研究了锆在闪锌矿中的分布情况如表5、表6所示。

表5 锆在闪锌矿中的分布情况

锆的富集程度 (%)	研究试样的数量	
	绝对数	百分比
未发现	91	33.5
0.01 以下	109	46.0
自 0.01 至 0.1	37	15.5
总 计	237	100