

鍺的区域熔化法提純

冶金工业部有色金屬研究院 編著

内部資料・注意保密

鎂的区域熔化法提純

冶金工业部有色金屬研究院 編著

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 内部发行

— * —

1960年1月 第一版

1960年1月 北京第一次印刷

印数 2,620 册

开本 $850 \times 1168 \cdot 1/32$ ·40,000 字·印张 $1\frac{22}{32}$

— * —

統一書号15062·2065 定价 0.29 元

这本小冊子簡明地敘述了制取超純度金屬鎢的新方法——區域熔化提純法的理論和實踐問題。

作者在論述這些問題時引用了國內外文獻中的有關資料和數據。

本書內容新穎、簡明適用，對有關科研部門和生產單位都將有一定參考價值。

02738

序 言

随着我国社会主义建设和科学技术发展的需要，各地从事于金属锗冶炼工艺的研究、试制和生产已越来越多。金属锗是一种重要的半导体材料，不仅要求有足够的数量，而且也要求有非常严格的质量。因此，对于金属锗的冶炼应该注意到超纯度金属和单晶体的制备以及物理检验等各个方面。这本小册子主要是叙述用区域熔化法制备超纯度金属锗的问题。

区域熔化法是一个新颖的提纯方法。它不但成功地应用于锗的提纯，并可以广泛地应用于其他金属；因此，关于原理部份本书也作了较为详细的介绍。

由于在半导体冶金中都需要掺制母合金的工作。其掺制的方法很多，而区域熔化法则是比较简易可行的，即采用所谓区域匀平法。利用这个方法还可以得到电阻率分布均匀的单晶体。因此这本小册子里对区域匀平也作了简要的介绍。

本书要求简明适用，但因笔者学识水平有限，实际经验缺乏，因此错误遗漏在所难免。希读者提出宝贵的意见，以便再版时加以修正。

目 录

序言	6
第一章 緒論	7
§ 1. 区域熔化及其应用范围	7
§ 2. 区域熔化在半导体冶金中的重要性	8
§ 3. 区域熔化法的优越性和发展前途	8
第二章 区域熔化的基本原理	10
§ 1. 新相成长时的扩散过程	10
§ 2. 分配系数	10
§ 3. 定向結晶	11
第三章 区域精炼	14
§ 1. 区域精炼的实质	14
§ 2. 熔区大小的选择	15
§ 3. 熔区移动次数的决定	19
§ 4. 熔区移动速度的决定	21
§ 5. 熔区在錠上的移动方式	22
§ 6. 关于錠的傾斜	25
第四章 区域匀平	28
§ 1. 区域匀平的意义和它的用途	28
§ 2. 区域匀平的基本原理	28
§ 3. 区域匀平的技术条件	31
第五章 用区域精炼法制备超純度鍺	38
§ 1. 超純度鍺及其用途	38
§ 2. 用区域精炼法制备超純度鍺的优越性	33
§ 3. 区域精炼提純鍺的主要設備	39
§ 1. 操作过程	44
§ 5. 对原料純度的要求和提純結果	48

§6. 工作环境的整洁、..	49
§7. 对区域精炼提純鎢中几个問題的討論 .	50
参考文献 ..	53

鍺的区域熔化法提純

冶金工业部有色金屬研究院 編著

内部資料・注意保密

鎂的区域熔化法提純

冶金工业部有色金屬研究院 編著

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业許可証出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 内部发行

— * —

1960年1月 第一版

1960年1月 北京第一次印刷

印数 2,620 册

开本 $850 \times 1168 \cdot 1/32$ ·40,000 字·印张 $1\frac{22}{32}$

— * —

統一書号15062·2065 定价 0.29 元

这本小冊子簡明地敘述了制取超純度金屬鎢的新方法——區域熔化提純法的理論和實踐問題。

作者在論述這些問題時引用了國內外文獻中的有關資料和數據。

本書內容新穎、簡明適用，對有關科研部門和生產單位都將有一定參考價值。

目 录

序言	6
第一章 緒論	7
§ 1. 区域熔化及其应用范围	7
§ 2. 区域熔化在半导体冶金中的重要性	8
§ 3. 区域熔化法的优越性和发展前途	8
第二章 区域熔化的基本原理	10
§ 1. 新相成长时的扩散过程	10
§ 2. 分配系数	10
§ 3. 定向結晶	11
第三章 区域精炼	14
§ 1. 区域精炼的实质	14
§ 2. 熔区大小的选择	15
§ 3. 熔区移动次数的决定	19
§ 4. 熔区移动速度的决定	21
§ 5. 熔区在錠上的移动方式	22
§ 6. 关于錠的傾斜	25
第四章 区域匀平	28
§ 1. 区域匀平的意义和它的用途	28
§ 2. 区域匀平的基本原理	28
§ 3. 区域匀平的技术条件	31
第五章 用区域精炼法制备超純度鍺	38
§ 1. 超純度鍺及其用途	38
§ 2. 用区域精炼法制备超純度鍺的优越性	33
§ 3. 区域精炼提純鍺的主要設備	39
§ 1. 操作过程	44
§ 5. 对原料純度的要求和提純結果	48

§6. 工作环境的整洁、..	49
§7. 对区域精炼提純鎢中几个問題的討論	50
参考文献	53

序 言

随着我国社会主义建设和科学技术发展的需要，各地从事于金属锗冶炼工艺的研究、试制和生产已越来越多。金属锗是一种重要的半导体材料，不仅要求有足够的数量，而且也要求有非常严格的质量。因此，对于金属锗的冶炼应该注意到超纯度金属和单晶体的制备以及物理检验等各个方面。这本小册子主要是叙述用区域熔化法制备超纯度金属锗的问题。

区域熔化法是一个新颖的提纯方法。它不但成功地应用于锗的提纯，并可以广泛地应用于其他金属；因此，关于原理部份本书也作了较为详细的介绍。

由于在半导体冶金中都需要掺制母合金的工作。其掺制的方法很多，而区域熔化法则是比较简易可行的，即采用所谓区域匀平法。利用这个方法还可以得到电阻率分布均匀的单晶体。因此这本小册子里对区域匀平也作了简要的介绍。

本书要求简明适用，但因笔者学识水平有限，实际经验缺乏，因此错误遗漏在所难免。希读者提出宝贵的意见，以便再版时加以修正。

第一章 緒 論

§ 1. 区域熔化及其应用范围

区域熔化是在一个长形的金属锭上产生一个或数个局部熔化的小段，如图 1 所示。这局部熔化的小段称为熔区。熔区可以在锭上移动。控制熔区体积的大小和它的移动方向，就可以得出下列各种结果。

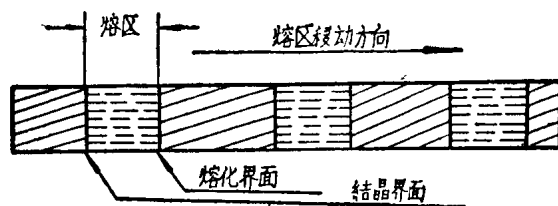


图 1 区域熔化示意图

(1) 几个熔区同时向一个方向移动，结果可以使金属或其它物料达到提纯的目的，这称为区域精炼⁽¹⁾。

(2) 在一个超纯金属的锭上，用一个含有一定量有用杂质的熔区，并使之保持一定大小的体积向一个方向缓慢移动，结果可以得到杂质均匀分布的金属锭，这称为区域匀平⁽¹⁾⁽²⁾。譬如含 In 或含 Sb 的均匀锗锭就可以用这个方法制得。在半导体冶金中称为掺制母合金。凡是要研究某种杂质对金属的影响而欲制备一个含杂质均匀的金属锭时，都可用这个方法。

(3) 利用区域熔化法还可制成 P—N 结或 P—N—P 结等

半导体材料，这时称为区域重熔法〔3〕。

此外根据熔区中杂质成份在结晶过程中的改变，而使结晶界面和熔化界面处的熔点也随之改变，若配合具有一定温度梯度的加热器，不移动加热器，也不移动加热物，可以使熔区自动地向一个方向移动。这称为温度梯度区域熔化法。利用这个方法同样可以有培育单晶、提纯金属和制成半导体器件等各方面的用途〔4〕〔5〕。

在超纯度金属分析过程中，为便于分析，可以考虑用区域熔化法把杂质富集起来。

§ 2. 区域熔化在半导体冶金中的重要性

现在半导体科学研究和半导体工业中所要求的超纯金属的提炼都采用区域精炼法。在超纯度金属锗的工业生产中，区域精炼法已成为标准的工业流程。在拉制N型或P型锗单晶时，需要含Ⅲ族或Ⅴ族的母合金。这利用区域匀平法来制备比其他方法更为简易。利用区域匀平法制备比电阻分布非常均匀的N型或P型锗单晶，在某些国家里已获得显著的成效。这个方法在制成大型单晶和减少位错等方面有它的优越条件〔7〕。

§ 3. 区域熔化法的优越性和发展前途

首先从区域熔化的原理来看，只要技术上能够产生熔区的一切金属、金属盐类和其他化合物，都可利用区域熔化的原理来达到提纯的目的。所以，区域熔化的最大特点是适用范围非常的广泛。由于区域熔化是一个物理冶金的过程，在这里不需要加入任何的化学药剂，这不仅节省化学药剂，而且可以避免化学药剂对金属的污染。整个过程可以在严密的真空中或在非常洁净的惰性气氛下进行。

由于尖端科学的飞速发展，对超純金屬的需要也越来越迫切。区域熔化具备有制成超純金屬的优越条件，加之适用范围非常广泛，所以，探討区域熔化在某些金屬提純方面的应用是非常必要的，如Sb、Te、Bi、Al、Zn、Cu、Zr、Cr、Sn、Cd、Si、In、Ga等金屬的区域精炼已陸續見于文献中。

不仅如此，采用結晶分离提純物料的生产部門也可以考虑用区域熔化法来代替結晶分离法，这无疑将会大大减少結晶分离过程中的繁复操作 和 加 快产品在結晶分离过程中的周轉速度。

第二章 区域熔化的基本原理

§ 1. 新相成长时的扩散过程

金屬凝固时常常伴随着偏析现象的发生，这是冶金工作者所熟知的事实。在金屬凝固过程中，多数杂质原子逐渐析离到最后凝固的熔液里。在此新相不断成长和杂质析离的过程中，现代学说是作为扩散移动的情况来研究的。

如有一个熔融的金屬，当它开始结晶凝固时，邻近结晶界面处熔液中的杂质浓度必然比熔液的其它部份为高，这时就在熔液里形成杂质的浓度梯度。因此，结晶界面处的杂质就往熔液里扩散，结晶过程不停止，熔液中的杂质浓度梯度就不会消失，扩散过程也就能继续不断地进行。随着结晶过程的结束，杂质就越来越多地浓集到最后凝固的熔液里。

但是，在结晶的每一瞬间，在结晶界面上很快就建立起杂质的平衡浓度。由于溶液中的扩散作用而破坏了结晶界面上的平衡浓度。结果引起固相和液相间的相间扩散。因此，假如结晶速度很慢，杂质就有充分的机会扩散到熔液里，而结晶出来的金屬里所含杂质就会非常少。

以上所讨论的是根据这样一个普遍的情况：即熔融金屬中的大多数杂质在结晶过程中是属于往熔液里扩散的，至于以相反方向扩散的杂质却是极少的。

§ 2. 分配系数

根据上节所述，在结晶过程中，凝固部份里的杂质浓度与

原来熔液中杂质浓度的比值称为分配系数，即 $K = \frac{C_s}{C_l}$ （ K —分配系数， C_s —凝固体中杂质的浓度， C_l —熔液中原来的杂质浓度）。因此，凝固体中所含杂质的浓度可用公式来表示，即 $C_s = KC_l$ 。

显然，分配系数 K 值的大小是与凝固速度有关的，凝固速度愈快，杂质就愈没有充分的机会往熔液里扩散，于是就较多地停留在凝固的金属里。如果凝固速度很慢，这即所谓在平衡条件下进行的结晶过程。此时，杂质的分配系数称为平衡条件下的分配系数，用 K_0 表示。

K_0 的大小取决于杂质原子取代金属原子位置的多少而定的。所以，不同的杂质在某一金属中的 K_0 是不相同的。同一个 K_0 的杂质在各种不同结晶速度下的分配系数 K 又是不一样的，这个 K 值在确定晶体中的杂质浓度与晶体生长速度的关系时具有非常重要的意义。在拉制 N 型或 P 型锗单晶时，常常要根据不同晶体生长速度下锑和镓的分配系数^[22]来进行一些掺入杂质量的计算工作。

§ 3. 定向结晶

把含有某些杂质的金属熔化在一个长形槽里，然后从一端开始逐渐凝固（图 2），按照结晶时杂质扩散的规律，大多数杂质向熔液里扩散，极少数的向凝固界面扩散。待槽里的金属全部凝固结束时，杂质在锭中分布的浓度 C 随着凝固部份与锭长的比值 g 成一函数关系，即：

$$C = KC_0(1-g)^{K-1} \quad (1)$$

C ——锭中任一断面上的杂质浓度；

C_0 ——金属中原来的杂质浓度；