

209354

7722.13
1
高等学校教学用书

半导体材料

BANDAOTI CAILIAO

(锗硅部分)

北京大学物理系
半导体物理教研室编著

2.13

人民教育出版社

209354

高等学校教学用书



半 导 体 材 料

(锗硅部分)

北 京 大 学 物 理 系
半 导 体 物 理 教 研 室 編 著

人 民 教 育 出 版 社

半 导 体 材 料

(锗硅部分)

北京大学物理系編著
半导体物理教研室

北京市书刊出版业营业登记证出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

统一书号K15040·811 开本 850×1168 1/32 印张 5¹⁵/₁₆

字数 112,000 印数 10,001—15,000 定价(7) 0.65

1961年8月第1版 1962年5月北京第2次印刷

目 录

第一章 锗和硅的化学制备	1
§ 1. 锗的资源	2
§ 2. 锗的富集和制取	3
§ 3. 硅的资源和制取	8
§ 4. 硅的化学提纯	9
第二章 锗、硅的区域提纯	20
§ 5. 分凝现象	21
§ 6. 正常凝固	27
§ 7. 区域提纯原理	35
§ 8. 锗的区域提纯	44
§ 9. 硅的区域提纯	58
第三章 锗、硅单晶的制备	69
§ 10. 单晶的生长	70
§ 11. 锗单晶的制备	75
§ 12. 硅单晶的制备	92
§ 13. 影响单晶生长的因素	97
§ 14. 单晶生长中杂质的分布与控制	102
§ 15. 单晶中的缺陷	126
第四章 材料的测试	135
§ 16. 用热探针测量半导体的导电类型	137
§ 17. 电阻率的测量	139
§ 18. 霍尔系数的测量	148
§ 19. 寿命的测量	153
§ 20. 用劳埃相的方法确定晶向	169
§ 21. 位错的观察	178
附录	181
参考文献	186

第一章 鍺和硅的化学制备

用鍺和硅制造的晶体三极管、二极管以及其他类型的器件现在已經广泛使用于无綫电技术、計算技术以及其他現代科学技术中。这是目前半导体技术应用中使用最广、发展最迅速的一个方面。因此，鍺和硅的資源情况与制取方法就是个很重要的問題了。

鍺在地球中是分散的。目前，获得鍺材料的来源有三个：一是从煤或烟道灰中提取，二是作为鋅矿、銅矿、鉄矿、銀矿等的微量副产品，三是从含有鍺的矿物中提取。针对不同来源，发展了各种不同的提取方法，但一般都經過下列过程：富集，氯化得 GeCl_4 ，蒸餾提純，水解成 GeO_2 ，氫还原成鍺材料。这些内容，在本章的 §1、§2 中加以一般介紹。这样所获得的鍺材料的純度不能滿足制造一般晶体管的要求，还需要进一步提純，并且制成加有一定量杂质的单晶。在緒論中已經提到，利用区域提純，可以較方便地获得制造晶体管工艺所需要的純度（8 个“9”左右），所以并不需要用化学提純方法来获得高純度的鍺材料。事实上，对高純鍺的化学提純方法研究得不多，实际工艺上极少应用，所以我們不专门加以介紹。但是，應該注意，由于区域提純的效率和原材料的純度很有关系，并且对某些杂质（分配系数^①接近于 1 的杂质）很难除去，所以在区域提純前的制备过程中，还需要尽可能达到較高的純度。区域提純应用很广，其原理是利用一种叫作分凝現象的物理过程（有人称区域提純为物理提純），我們在第二章中仔細叙述它的原理和工艺。

硅在地球中的含量非常多，在石头和岩石中硅元素都占有相当大的百分比。石英就是二氧化硅，利用电解方法可还原为硅材

① 分配系数的意义可參閱第二章 §5。

料。比起制取鍺來說，制取硅是較為方便的，它不需要經過富集過程。但是硅的提純比起鍺來說困難得多，使用區域提純方法不如鍺那樣方便和效率高，因此硅的化学提純就显得很重要了。目前大量使用的高純硅材料都是經過化学提純法获得的，而且对各种化学提純方法还进行着大量的研究工作和改进。硅的制取和化学提純在本章的§ 3、§ 4 中再詳細敘述，并且簡單地比較一下硅的化学提純和区域提純。

§ 1. 鍺的資源

在地壳中，鍺的含量約占百万分之二，并不比鋅和鉛少。可是，因为它分布得极为分散，而且在鍺二极管檢波器問世之前，鍺的用途并未被人們重視，所以开采制备得不多，因此人們常称它为稀有元素。

鍺的資源主要有三方面：1. 在煤和烟灰中，在一般的煤中常含有微量的鍺，但有的煤中含得多一些，有的煤含得少一些，这决定于各个煤矿的具体条件，一般每吨煤中含几克鍺，含鍺量高的可达几千克。一般多作为副产品来提取。煤燃燒后，烟灰中保留了鍺元素，所以烟灰是提取鍺的一个重要来源。2. 在一些金属矿，如閃鋅矿、銅矿、鉄矿等中也有微量的鍺，含量約 0.01—0.1%，一般也作为副产品来提取。3. 有些地区(主要在非洲、南美洲)发现有含鍺較多的矿，如硫銀鍺 ($4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$) 矿中含鍺达 6%；在鍺石 ($7\text{CuS} \cdot \text{FeS} \cdot \text{GeS}_2$) 矿中含鍺达 10%，这是最重要的鍺矿；硫砷銅鍺矿，是一种絡合的 Cu-Fe-Ge-As 硫化物，其含鍺量达 7%，可能成为一种重要的鍺矿。不过，这些矿是很罕見的，目前看来，不能作为鍺的主要来源。此外，在硅酸盐矿物中，也有极微量的鍺。由于硅酸盐能稍溶于水，所以在温泉中有时也能发现鍺。

§2. 鋇的富集和制取

除少数稀有的鋇矿外，鋇存在于各式各样的矿物中，并且含量很微，因而提取的方法也是多种多样的。下面只对主要的方法作简单介绍。

(一) 鋇的富集

下面分别介绍从煤中的富集与从金属矿副产品中的富集。

1. 鋇从煤中的富集 工业上如使用含鋇的煤时，可以通过各种各样的方式来获得鋇。煤在工业应用中所起的化学变化，可分为干馏、燃烧和氯化三种。而我們就要从这样一些变化的产物中来提取鋇，这些反应物包括烟灰、焦炭、煤焦油和氨水等四种。

燃烧和氯化导致鋇集中在烟灰中，我們称之为富集。收集的办法是在炉子的口外装一段冷却管，热的烟灰就在管壁沉积下来。可以限制气体的逸出，以减少损失。另外也还会有一些鋇仍留在炉渣中。

干馏时可以得到贵重的煤焦油，同时鋇也会随着煤气喷了出来。于是我們在炉口装一喷头，用循环的氨水来收集煤气，然后把氨水和煤焦油分离，剩下的一部分氨水继续投入新的循环，另一部分氨水被送到回收工序就可以提取鋇了。这样得到的氨水和焦油都含有相当数量的鋇。而且两种产品都是液体，特别是氨水则90%以上为水，在工业处理上比较容易。因此，这两种物质都是在工业上提取鋇的很好的原料。在炉内剩下的焦炭中也含有一些剩余的鋇，不过从其中直接提取鋇将是很困难的。应该指出，上面所讲的某物中有鋇，全是指化合物状态存在的鋇，因为在较高的温度下鋇是不能以单质态存在的。

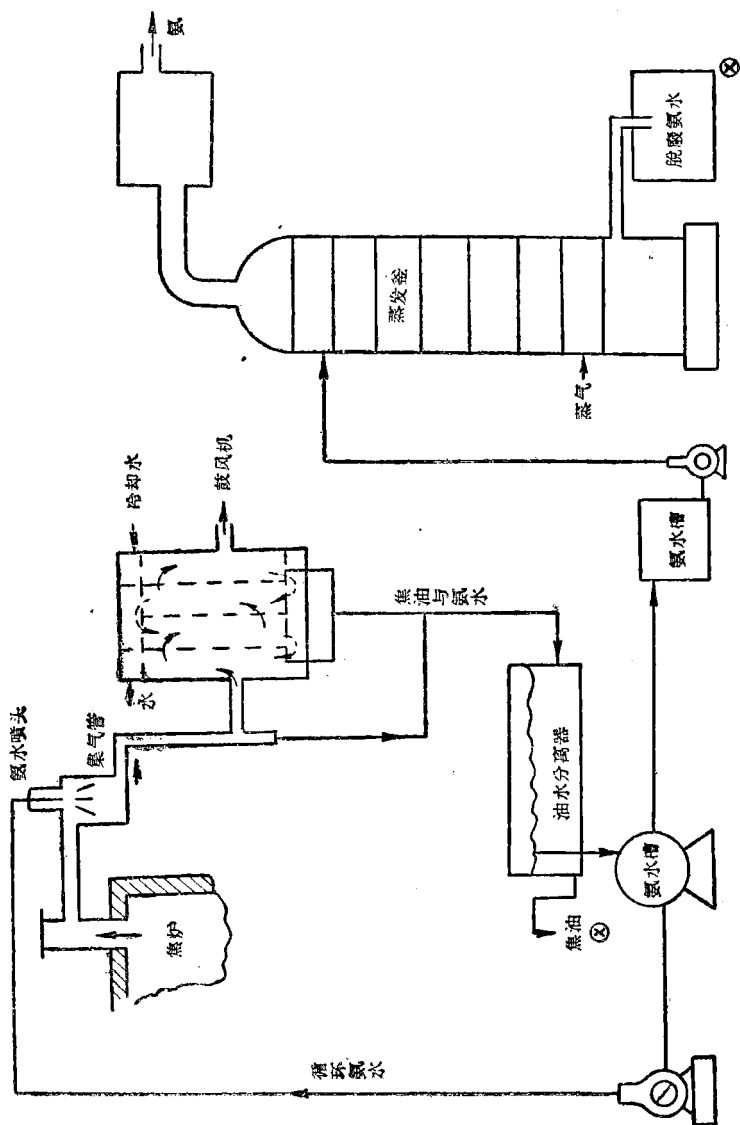


图 1.1 干馏得到含有锆的氨水和焦油的生产系统。⊗处为提取锆的原料。

2. 金属矿物副产品中锗的富集 前面已经说过, 在锌矿、铜矿等矿物中, 含有微量的锗, 锗可以作为冶炼金属的副产品来获得。冶炼的方法大致可分为: ①铜矿冶炼——含砷或硫的铜矿在砷或硫挥发时, 锗几乎不挥发, 残留于矿渣中。或把矿物放在反射炉中熔炼时, 得到含锗的烟灰, 反射炉的熔渣进一步进行挥发提炼处理时, 则锗又跑到烟尘中去。②锌矿冶炼——在锌矿烧结冶炼时, 锗便挥发, 同时在锌电解液净化时, 锗又进入残渣内。③铅矿冶炼——锗跑到熔渣内。熔渣再挥发时, 锗便跑到烟灰中。总之, 在冶金过程中, 锗可能富集于烟灰中, 也可能富集于熔渣中, 富集的程度和所采用的矿物、冶金温度以及炉子结构等条件都有密切的关系。

富集的过程是得到锗的整个过程中较重要的一步, 富集后的含量多少, 直接决定以后过程中的生产效率和成本。由于有各种不同的来源, 富集的方法又是多种多样的。上面所讲的方法都是常用的, 也是较有效的方法。

(二) 锗的制取

通过第一阶段——富集过程的大量工作, 含有锗的各种化合物如烟灰、氨水或炼焦油, 就成为加工的对象了。

图 1.2 表示在富集以后制取锗的一种过程的示意图。虽然制

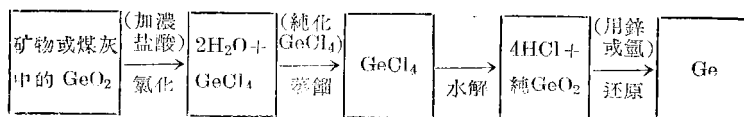
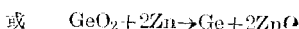
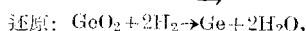
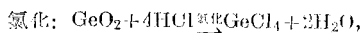


图 1.2 由矿物或煤烟中的 GeO_2 制取锗的过程示意图。

反应式表示如下:

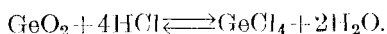


取的方法可以有許多种,但一般最后都归結到制出純二氧化锗上。此处介紹的方法是氯化蒸餾法。

氯化蒸餾法是一种較好的方法,由于四氯化锗在常温下是液体,常压下的沸点較低,而且在它沸点附近的温度区間内,其他不少氯化物的蒸气压都比較小,因此提供了簡化設備和提取較純四氯化锗的可能性。

氯化蒸餾法包含二步:一步是氯化,一步是蒸餾。

氯化剂可用盐酸或氯气,根据原料成分决定,用量反应式为



这个过程是可逆的,如果加高温度,則反应向右方进行。可加热至盐酸的沸点(110°C)以下的一个合适温度,并且在氯化氢和四氯化锗蒸气上升的路上加以冷却造成迴流(见图 1.3),这样可保持反应物有一定的酸度,因为我們知道,酸度的下降不利于向右方反应的进行。一般情况下,11 克当量濃度較为合适。但是氯化速度不宜太快,所以温度不宜太高。温度愈高,則反应愈快。

同样在下一步的蒸餾过程中,也要求較大的酸度和不太快的蒸餾速度。蒸餾时氯化氢和四氯化锗一同跑出来,冷凝后分成二层:上面为氯化氢,下面为四氯化锗。可惜三氯化砷的沸点在四氯化锗的沸点附近,所以四氯化锗中含有砷,必須进一步处理。所用的办法是在四氯化锗中加入强盐酸,并通入大量氯气,使生成砷酸,并留在盐酸溶液内。反应式如下:

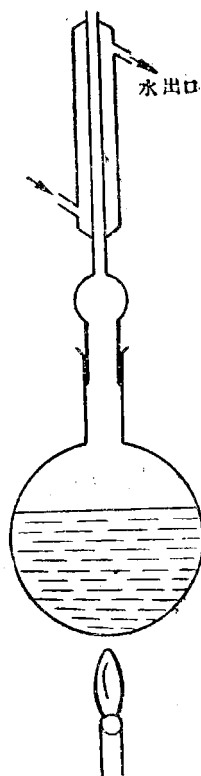
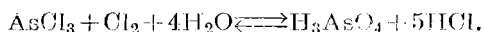
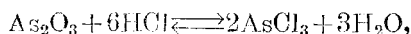


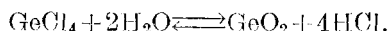
图 1.3 氯化锗氯化示意图。



應該指出,再强的盐酸,再多的氯气,也不能和四氯化锆起化学反应,因此这样处理过的四氯化锆中含砷量就大大降低了。以后再把四氯化锆进行多次精餾,就得相当純的四氯化锆了。

还有一种除砷的方法,就是在精餾过程中,在精餾柱中填充了純銅或純鋅。如在精餾前每吨有 10 克砷,則精餾后每吨只有 0.1 克了。

把經過精餾提純的四氯化锆再用純水(三、四級的蒸餾水)进行水解,即可得到二氧化锆,反应式如下:

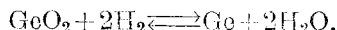


反应是放热的,为保証反应向右方进行,必須冷却容器。

最后应特別強調指出,以上过程中一切容器必須高度清洁,容器内也不能有杂乱气氛。这样才能保証高純二氧化锆的获得。

經過氯化精餾法水解所得的二氧化锆或尚未水解的中間产物四氯化锆,再經過还原即可得到锆,一般有如下二个还原方法:一为氫还原法,一为鋅还原法。

①氫还原法。将二氧化锆装入石英或石墨船,再放到石英管中,通入純的氫气,在 600—650°C 下还原,反应式如下:



反应的終止与否,以是否还产生水为标志。一般这段时间約需 5 小时左右。还原完后,再在 850°C 高温下灼燒半小时,以后就慢慢冷却,直到室温时停止通氫气,即可得到暗灰色粉末狀的锆。还原过程中有微量的二氧化锆及锆的氯化物揮发出去,不过損失也还不到百分之五,純度可以达到 4—5 个“9”。

这里應該指出一点,氫气的純化是个重要問題,一般可用焦性沒食子酸和銅氨溶液去氧,濃硫酸、硅胶和五氧化二磷去水,如果

再加一級干冰或液态空气的冷阱,則效果將更好。

②鋅还原法。在石英管中裝有原料四氯化鋅, 通入鋅蒸气和无氧的气流作为携帶气体, 加热至 950°C 即可。

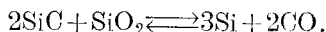
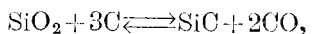
此法較氫还原法稍差一些, 一是鋅的純度問題, 不易得到很純的鋅, 二是反应时有生成鋅鋅合金的危險, 这样將带来很大的麻煩。

經過氯化、精餾、水解和还原所得到的鋅, 就能作为进行区域提純的原料了。

§ 3. 硅的資源和制取

鋅和硅是目前使用得最广泛的两种半导体。虽然目前鋅比硅用得更加广泛, 但由于硅的矿源比鋅丰富得多, 約占地壳的 20%, 而鋅只有 $2 \times 10^{-4}\%$ 。因为硅的禁帶寬度比鋅的大得多, 因而本征激发温度也就更高, 这样它就能在較高温度范围($150-200^{\circ}\text{C}$)内使用, 它的 $p-n$ 結反向电流也要比鋅的小上千倍, 所以适用于制造大功率的器件。由于这些优点, 所以近几年来硅的制备以及硅器件的制造有了迅速的发展。

硅的来源主要是石英砂(SiO_2)。自然界各种矿物中也含有大量的硅酸盐。硅的制取方法一般是把石英与焦炭放在高温电炉中还原, 反应式如下:



这种方法所取得的硅的純度一般在 97% 左右, 所以对这种还原后的粗硅还要再进一步提純。

除了常用碳来还原二氧化硅外, 还可以有其他制取硅的方法, 例如用热的 Mg , Al , K , Na 还原二氧化硅。

为了进一步提純, 和鋅一样, 可以采用区域提純法。但是, 由

于硅的熔点很高(1400°C),在高温下化学性能很活潑等等原因(詳見 § 9),給区域提純过程造成了一系列的困难,提純效率不高。所以,用化学冶炼的方法获得尽量高純度的硅,以减少区域提純的次数,甚至于可以不經過区域提純就能直接用以制备单晶,就成了硅材料制备中的极重要的任务。我們将在 § 4 中介绍化学提純的几种主要的方法。

§ 4. 硅的化学提純

目前用化学冶炼获得高純度硅的方法較多,但其中几种主要的方法具有同一綫索:先从二氧化硅經还原得粗硅(見 § 3),对粗硅进行酸洗除去杂质,然后制备硅的卤化物或氰化物,再对它进行純化,最后还原或热分解得到高純度硅。

为了清楚明了,把硅的提取与化学提純过程用图 1.4(列在第 10 頁上)表示出来,具体内容下面还要讲到。

除此之外,也有采用高真空蒸馏工业硅的办法,也有用碳精电极在高温时电解已熔的二氧化硅的办法来提純,但前者需要很大的设备費用,后者因为不可避免的要与电极材料的反应产生碳化硅化合物,因此目前很少应用。

用焦炭还原获得的硅可以用酸洗法进行第一步純化,方法是在盐酸和硝酸的混合液中加热处理,再用氢氟酸与硫酸混合液加热处理,用以除去表面的杂质和 SiO_2 ,两次处理之間要用水充分洗滌,如此重复处理,最后洗净烘干。經過酸处理以后的硅,純度能达到 99.8—99.9%,这就可做为进一步提純的原料。

下面分別介绍获得高純硅的几种化学提純方法。

(一)四氯化硅的鋅还原法

这种方法包括: (1) 由酸洗过的硅或粗硅制成 SiCl_4 , (2) 提純

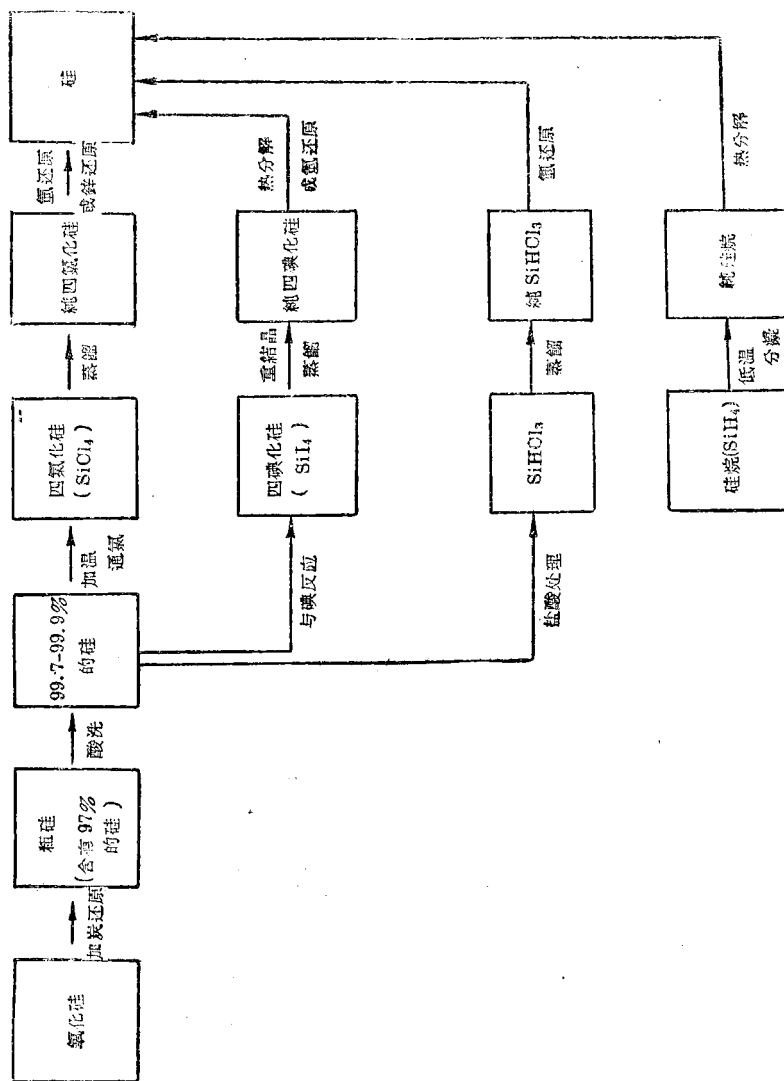
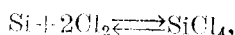


图 1.4 由石英砂(氧化硅)制取硅的过程示意图。

SiCl_4 和 Zn, (3) 用 Zn 还原 SiCl_4 得純硅。下面分別加以叙述。

(1) 制 SiCl_4 , 可由酸洗过的硅或粗硅与氯气在 $450-500^\circ\text{C}$ 时反应获得 SiCl_4 , 反应式为:



SiCl_4 是无色液体。

(2) 提純 SiCl_4 及 Zn 这种方法所获得的硅的純度基本上是由 SiCl_4 及鋅的純度决定的。下面分別談談 SiCl_4 与 Zn 的提純过程。

由粗硅与 Cl_2 反应而获得的 SiCl_4 必須經過純化, 純化的方法是用蒸餾精制法以除杂质 Fe, Al, Ti, Cu, Mg 等的氧化物; 硅的氯氧化物可与銅粉、水銀一起迴流除去, 即在 SiCl_4 中加銅粉及水銀, 加热得蒸气, 經冷凝后流回原容器, 經一段时间后硅的氯氧化物为銅粉及水銀作用成高沸点化合物, 对它再进行精餾, 这样就除去硅的氯氧化物。

这样得到的 SiCl_4 , 其中主要的杂质是碳的氯化物通常用下法除去: 把 SiCl_4 气化后通入充填着石英片的石英制热分解炉, 温度約 $975-1200^\circ\text{C}$, 滯留時間 1—5 秒。这样, 碳的氯化物便分解了, 而 SiCl_4 在这温度下不会分解, 此后再依靠蒸餾, 便能进一步将杂质的热分解物除去, 获得高純度 SiCl_4 。

一般采用电解法以及精餾法来提純鋅, 最近也有人采用区域提純的办法。

实际上, Zn 的純度对 Si 的純度起着决定性作用。試驗表明, 当 Zn 純度为 99.99% 时, 获得的 Si 的純度能达到 99.999—99.9999%, 当 Zn 的純度为 99.999% 时, Si 的純度更高一級, 但把 Zn 的純度提高到 5 个“9”或更高是极困难的, 即使得到了比較純的鋅, 但获得的 Si 还要受到鋅的沾染, 即使以后加以酸处理, 也总难以彻底避免。

(3) Zn 还原 SiCl_4 , SiCl_4 經過蒸餾提純后, 还得設法把它还原

为硅材料。

在原理上, K, Mg, Na, Al, Zn 等活泼金属全可以用来还原 SiCl_4 以获得硅。实际上最初曾用过 K 或 Mg 来还原 SiCl_4 , 但是只有符合下面条件的金属才有实际应用价值: ①它本身具有足够高的纯度, ②它和硅不会形成硅化物, ③产品与过量试剂及副产品容易分离, ④它的价格比较低廉, ⑤对反应器皿不会起作用。锌能很好地满足这些要求。实践表明, 此法确能用于较大的工业生产。图 1.5 给出一个实际应用的简单装置。电炉是用耐火砖砌成的。挡板、反应管、收集 Si 和 ZnCl_2 的收集器以及 SiCl_4 预热管是用不透明石英玻璃制成, 反应管长 183 厘米、直径 20 厘米, 挡板用以控制气流速度, 收集 Si 和 ZnCl_2 的收集器直径 30 厘米、高 61 厘米。Zn 蒸发器和 SiCl_4 蒸发器是用透明石英玻璃制成的。反应式为:

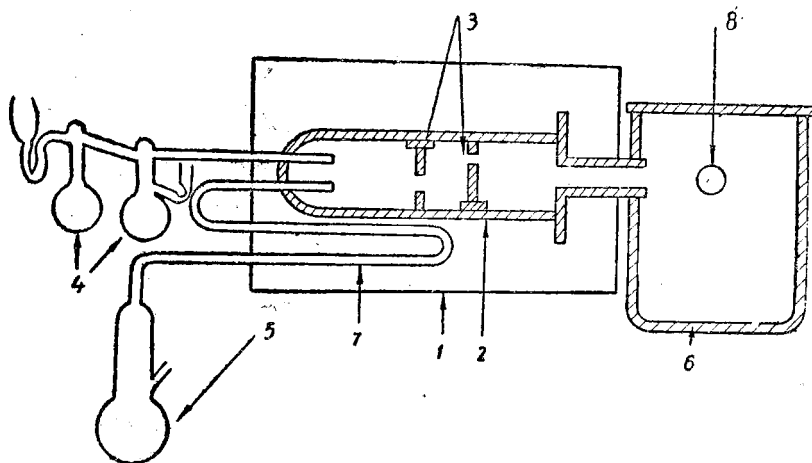
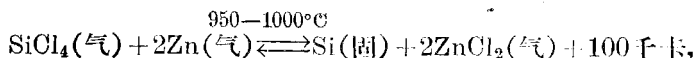


图 1.5 四氯化硅锌还原法的简单装置:

1—电炉; 2—反应管; 3—挡板; 4—Zn 蒸发器; 5— SiCl_4 蒸发器; 6—收集 Si 和 ZnCl_2 的收集器; 7— SiCl_4 预热管; 8—通入收集 SiCl_4 的冷凝装置。

这个反应是可逆反应，在一个大气压、 1000°C 下平衡，达成率为98.2%（即該系統在平衡时有98.2%的Si以单質Si存在），因反应式右方气体的克分子数較小，故压力增加时平衡达成率增加；又因反应是放热反应，温度升高时达成率减小。

因为上述反应达到平衡所需時間較长，所以实际反应过程不是平衡过程，实际反应达成率要受反应速度以及其他因素的影响。为了得到高的达成率，需要选择适当装置与反应条件，例如加擋板与用一适当长的反应管，以增加反应物在反应管内滯留時間，又如适当增加温度以增加反应速度等。

除上述考虑外，还希望这个反应是气相反应——反应物全是气体，并且生成物中硅是固体而 ZnCl_2 是气体，这样便于回收并能提高純度，故反应温度必須在鋅的气化温度(907°C)以上。

利用上述装置，連續反应30小时，用65—68公斤鋅可获得7公斤硅。可見产量还是較大的。

、鋅还原法获得的硅一般是針状結晶，自反应管内取出后須加以与前述相同的酸处理，以除去鋅及其他可溶金属及微量的 SiO_2 ，所用的酸的純度要足够高。酸处理后加以烘干。用此法得到的硅是疏松的針状，不能用于无坩堝提純，而且还容易沾染杂质。为了得到棒状或块状硅，还要进一步燒結或熔結成密致的硅。

(二)四氯化硅的氫还原法

由于目前极純的鋅中也总含有微量杂质，并且鋅难免要对硅有所沾染，因此，要制成高純硅，用鋅还原法是有困难的。但是，若采用氫还原四氯化硅，由于氫可以提得更純，不含金属杂质，也不沾染硅，所以可以获得比采用鋅还原法所得到的更純的硅。

这方法包括：(1)制 SiCl_4 ，(2)提純 SiCl_4 及 H_2 ，(3)用 H_2 还原 SiCl_4 获得高純Si。下面分別加以介紹。