

“十三五”高等教育能源类专业规划教材

晶体硅太阳能电池制备技术

主 编 潘红娜 李小林 黄海军
副主编 张忠山 袁 英 代术华 张建生



北京邮电大学出版社
[www. buptpress. com](http://www.buptpress.com)

内 容 简 介

本书全面且深入地介绍了晶体硅太阳能电池的基础知识、工作原理及制造工艺等,并对蓬勃发展的硅原材料相关知识及制备、晶体硅太阳能电池制备工艺等做了简要介绍。

全书分为8章,具体内容包括绪论、硅材料基础知识、晶体学基础、多晶硅的制备、单晶硅的制备、硅材料的加工、硅电池片的制备工艺、分析与测试技术。

本书可作为高等院校(本科院校、高职院校)新能源技术及应用、光伏发电技术及应用新能源科学与工程等专业的教学用书,也可供太阳能电池企业的技术人员和管理人员以及广大太阳能电池发电爱好者参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

晶体硅太阳能电池制备技术 / 潘红娜, 李小林, 黄海军主编. -- 北京: 北京邮电大学出版社, 2017. 10
ISBN 978-7-5635-5246-7

I. ①晶… II. ①潘… ②李… ③黄… III. ①硅太阳能电池—制造 IV. ①TM914.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第197202号

书 名: 晶体硅太阳能电池制备技术
著作责任者: 潘红娜 李小林 黄海军 主编
责任编辑: 满志文 王 鹏
出版发行: 北京邮电大学出版社
社 址: 北京市海淀区西土城路10号(邮编:100876)
发 行 部: 电话: 010-62282185 传真: 010-62283578
E-mail: publish@bupt.edu.cn
经 销: 各地新华书店
印 刷:
开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16
印 张: 11.25
字 数: 290千字
版 次: 2017年10月第1版 2017年10月第1次印刷

ISBN 978-7-5635-5246-7

定 价: 32.00元

· 如有印装质量问题,请与北京邮电大学出版社发行部联系 ·

前 言

能源是人类社会赖以生存发展的重要资源。21 世纪,随着社会的快速发展,常规能源消耗迅猛,一方面能源问题越来越严重,另一方面常规能源使用过程中排放出来的物质给环境带来了严重危害。为了解决能源与环境的压力,人类不得不寻找一种新型能源来替代目前使用的常规能源。

太阳是地球生命发展的源泉,太阳能是取之不尽、用之不竭的。将太阳能转化为电能,一直是人类美好的理想。近几十年来,随着科学技术的不断发展,使用太阳能代替传统化石能源已经不再是遥不可及的梦想。预计到 2050 年,太阳能光伏发电将占世界总电力的 50% 以上。由此可见,光伏发电是世界未来能源发展的主要方向,其前景十分广阔。

清洁能源主要有风能、水能、太阳能等,由于风力和水力的利用受地理环境和天气情况的制约比较大,而太阳能是一种干净、清洁、无污染、取之不尽、用之不竭的自然能源,因此,大规模开发、利用太阳能成为人类的首选。而将太阳能直接转换为电能是大规模利用太阳能的一项重要技术基础——光伏产业。在我国,近几年光伏产业发展迅速,由下游向上游迅猛发展,许多上游原料制备企业也纷纷上马光伏项目。太阳能电池是将太阳能转换成电能的基础器件,在制造太阳能电池的半导体材料中,硅是最丰富最便宜的,其制造工艺也最为先进,因此,硅太阳能电池是目前人们普遍使用的太阳能电池。目前,国际上 98% 以上的太阳能电池是利用硅材料制备的,显然,硅已成为太阳电池的基础材料。

本书以晶硅太阳能电池的生产流程为主线,介绍一些晶体材料及半导体相关知识,从硅料到硅片再到电池片各个环节的生产原理、工艺、设备及质量管控,重点讲述了单晶硅、多晶硅制备工艺,硅片的加工过程以及电池片的制备过程。本书可作为本科和高职院校光伏专业学生的教材,同时也可作为企业对员工的岗位培训教材,还可供相关专业的工程技术人员参考学习。

本书由潘红娜、李小林、黄海军担任主编,张忠山、袁英、梅强、张常友担任副主编。具体编写分工如下:潘红娜编写第五、六章,李小林编写第一章,黄海军编写第三章,张忠山编写第二章,袁英编写第四章,梅强编写第七章,张常友编写第八章。全书由潘红娜统稿。

由于编者水平有限,经验不足,又加上时间仓促,书中难免会有些错误和疏漏,真诚地希望广大师生和读者批评指正,使本书不断改进、不断完善。

编 者

目 录

第一章 绪论	1
第一节 太阳能电池种类	1
一、晶体硅太阳能电池	1
二、硅基薄膜太阳能电池	1
三、化合物半导体薄膜太阳能电池	2
四、染料敏化 TiO ₂ 纳米薄膜太阳能电池	2
五、其他新型太阳能电池	2
第二节 硅太阳能电池的发展现状	3
第二章 硅材料基础知识	5
第一节 硅元素及其性质	5
一、硅元素简介	5
二、硅的物理性质	6
三、硅的化学性质	7
第二节 硅的化合物	8
一、二氧化硅(SiO ₂)	8
二、一氧化硅(SiO)	9
三、硅的卤化物(SiX ₄)	10
四、三氯氢硅(SiHCl ₃)	10
五、硅烷(SiH ₄)	10
第三节 硅的分类	11
第四节 硅半导体材料的基本知识	13
一、能带理论	14
二、本征半导体与杂质半导体	15
第五节 PN 结	16
一、PN 结的形成	16
二、PN 结的单向导电	17
三、PN 结方程	18
第三章 晶体学基础	19
第一节 晶体结构	19

一、晶体分类	19
二、晶体特征	20
三、晶向指数	20
四、晶面指数	21
五、立方晶体	21
六、几种典型半导体材料的结构	23
第二节 晶体缺陷	25
一、缺陷的种类	25
二、点缺陷	25
三、线缺陷	26
四、面缺陷	30
五、体缺陷	31
第三节 硅晶体结构	32
一、硅中的化学键	32
二、硅的晶体结构	32
三、硅中的点缺陷	33
四、硅中的位错	35
五、硅材料的掺杂	36
第四章 多晶硅的制备	42
第一节 工业硅的制备	42
一、工业硅的制备原理	42
二、工业硅的生产工艺	43
第二节 高纯多晶硅原料的制备	44
一、三氯氢硅还原法	44
二、硅烷热分解法	50
三、流化床法	52
四、太阳能级多晶硅制备新工艺及技术	53
第三节 铸造多晶硅的制备	54
一、多晶硅锭的铸造技术	54
二、多晶硅铸锭原料	56
三、铸锭原料配置	57
四、铸锭坩埚	59
五、多晶硅铸锭设备及工艺	66
六、影响多晶硅锭的质量因素	72
七、铸造多晶硅中的缺陷	74
第五章 单晶硅的制备	76
第一节 直拉单晶硅	76

一、基本原理及示意图.....	76
二、直拉单晶硅工艺流程.....	77
三、直拉法单晶硅生长设备简介.....	88
四、新型 CZ 硅生长技术	92
第二节 区熔生长单晶硅	93
一、区域熔炼.....	94
二、FZ 硅的制备	94
第三节 单晶硅中的杂质	96
一、硅中的氧.....	97
二、硅中的碳	101
三、硅中的氮	102
四、硅中的氢	103
五、硅中的金属杂质	103
第六章 硅材料的加工.....	105
第一节 单晶硅的加工.....	105
第二节 多晶硅的加工.....	109
一、硅块的制备	109
二、硅片的制备	112
第三节 硅片的清洗.....	121
一、清洗的作用	121
二、清洗的原理	121
三、常用的清洗方法	122
第四节 浆料回收技术.....	124
一、浆料回收工艺简介	124
二、浆料的检测	127
第七章 硅电池片的制备工艺.....	133
第一节 硅片检测.....	133
第二节 硅片的腐蚀及绒面制作.....	133
一、单晶硅片制绒	133
二、多晶硅片制绒	137
第三节 扩散.....	138
一、扩散方程	139
二、磷扩散工艺原理	139
三、扩散制结工艺过程	140
四、扩散参数的控制	141
第四节 刻蚀、去磷硅玻璃	145
一、刻蚀及去 PSG 目的	145

二、刻蚀种类	145
三、湿法刻蚀流程	146
第五节 减反射膜的制备技术	146
一、减反射原理	146
二、减反射膜的材料及制备	147
三、SiN 减反射膜和 PECVD 技术	148
第六节 电极的制作及烧结	149
一、欧姆接触	149
二、太阳能电池的收集电极	151
三、电极的制备技术	151
四、电极的烧结	153
第七节 高效太阳能电池	154
一、紫电池	154
二、背场(BSF)太阳能电池	155
三、铝背场的制备及形成	157
四、埋栅太阳能电池	158
五、PERL 太阳能电池	158
第八章 分析与测试技术	159
第一节 导电型号测试	159
一、整流法	159
二、热电动势法	159
第二节 电阻率测试	160
一、四探针法	160
二、非接触法	161
三、扩展电阻法	161
第三节 少子寿命检测	162
一、光电导衰减法(PCD)	163
二、表面光电压法(SPV)	163
三、微波反射光电导衰减法(MWPCD)	164
第四节 硅块、硅片检测技术与设备	165
一、硅块的红外探伤检测	165
二、硅片厚度及 TTV 检测	166
三、硅片表面粗糙度检测	167
四、全自动硅片分检机	168
参考文献	169

第一章 绪 论

能源是人类社会赖以生存的物质基础,是经济和社会发展的重要资源。长期以来,化石能源的大规模开发利用,不但迅速消耗着地球亿万年积存下的宝贵资源,同时也带来了气候变化、生态破坏等严重的环境问题,直接威胁着人类的可持续发展。随着科学技术的进步,人类对可再生能源尤其是风能、太阳能、水能等新型能源的认识不断深化。太阳能作为取之不尽的可再生能源,其开发利用日益受到世界各国尤其是发达国家的高度重视,太阳能光伏产业的规模持续扩大,技术水平逐步提高,成为世界能源领域的一大亮点,呈现出良好的发展前景。

第一节 太阳能电池种类

太阳能电池按材料可分为晶体硅太阳能电池、硅基薄膜太阳能电池、化合物半导体薄膜太阳能电池和染料敏化 TiO_2 纳米薄膜太阳能电池等几大类。开发太阳能电池的两个关键问题就是提高效率和降低成本。

一、晶体硅太阳能电池

晶体硅太阳能电池是 PV(Photovoltaic)市场上的主导产品,优点是技术、工艺最成熟,电池转换效率高,性能稳定,是过去 20 多年太阳能电池研究、开发和生产的主体材料;缺点是生产成本低。在硅电池研究中人们探索各种各样的电池结构和技术来改进电池性能,希望进一步提高效率,如发射极钝化、背面局部扩散、激光刻槽埋栅和双层减反射膜等,而高效电池正是在这些实验和理论上发展起来的。

二、硅基薄膜太阳能电池

多晶硅(ploy-Si)薄膜和非晶硅(a-Si)薄膜太阳能电池可以大幅度降低太阳能电池价格。多晶硅薄膜电池优点是可在廉价的衬底材料上制备,其成本远低于晶体硅电池,效率相对较高,不久将会在 PV 市场上占据主导地位。非晶硅是硅和氢(约 10%)的一种合金,具有以下优点:它对光的吸收系数高,活性层只有 $1\ \mu\text{m}$ 厚,材料的需求量大大减少,沉积温度低(约 $200\ ^\circ\text{C}$),可直接沉积在玻璃、不锈钢和塑料薄膜等廉价的衬底材料上,生产成本低,单片电池面积大,便于工业化大规模生产。缺点是由于非晶硅材料光学禁带宽度为 $1.7\ \text{eV}$,对太阳辐射光谱的长波区域不敏感,限制了非晶硅电池的效率,且其效率会随着光照时间的延续而衰减(即光致衰退),使电池性能不稳定。

三、化合物半导体薄膜太阳能电池

化合物半导体薄膜太阳能电池主要由铜铟硒(CIS)和铜铟镓硒(CIGS)、碲化镉(CdTe)、砷化镓(GaAs)等制作而成,它们都是直接带隙材料,带隙宽度 E_g 在 $1\sim 1.6$ eV 之间,具有很好的大范围太阳光谱响应特性,所需材料只要几个微米厚就能吸收阳光的绝大部分,是制作薄膜太阳能电池的优选活性材料。GaAs 带隙宽度 1.45 eV,是非常理想的直接迁移型半导体 PV 材料,在 GaAs 单晶衬底上生长单结电池效率超过 25%,但价格也高,主要用于太空科学领域。CIS 和 CIGS 电池中所需 CIS、CIGS 薄膜厚度很小(约 $2\ \mu\text{m}$),吸收率高达 $10^5/\text{cm}$ 。CIS 电池的带隙宽度 E_g 为 1.04 eV,是间接迁移型半导体,只要用 Ga 替代 CIS 材料中的部分 In,形成 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (简称 CIGS)四元化合物,即可提高效率,可实现将带隙宽度 E_g 调到 1.5 eV,因而 CIGS 电池效率高。CIS 和 CIGS 电池由于廉价、高效、性能稳定和较强的抗辐射能力得到各国 PV 界的重视,成为最有前途的新一代太阳能电池,非常有希望在未来十年中进行大规模应用。缺点是 Se、In 都是稀有元素,大规模生产材料来源受到一定限制。CdTe 电池的带隙 E_g 为 1.5 eV,光谱响应与太阳光谱十分吻合,性能稳定,光吸收系数极大,厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 的薄膜,足以吸收大于 CdTe 禁带能量的辐射能量的 99%,是理想化合物半导体材料,理论效率为 30%,是公认的高效廉价薄膜电池材料,一直被 PV 界看重。缺点是 CdTe 有毒,会对环境产生污染。因此 CdTe 电池用在空间等特殊环境。

四、染料敏化 TiO_2 纳米薄膜太阳能电池

1991 年瑞士 Gratzel 教授以纳米多孔 TiO_2 为半导体电极,以 Ru 络合物作敏化染料,并选用 I_2/I_3 一氧化还原电解质,发展了一种新型的染料敏化 TiO_2 纳米薄膜太阳能电池(简称 DSC)。DSC 具有理论转换效率高、透明性高、成本低廉和工艺简单等优点,实验室光电效率稳定在 10% 以上。缺点是液体电解质使用不便及会对环境造成污染。染料敏化 TiO_2 纳米化学太阳能电池受到国内外科学家的重视,目前对它的研究尚处于起步阶段,具有不错的市场前景,近年来成为世界各国争相开发研究的热点。

五、其他新型太阳能电池

除了以上种类的太阳能电池,目前研究得比较多的新型太阳能电池有有机聚合物太阳能电池、有机无机杂化太阳能电池、钙钛矿太阳能电池等。有机太阳能电池以其材料来源广泛,制作成本低、耗能少、可弯曲、易于大规模生产等突出优势显示出其巨大的开发潜力,但目前的光电转换效率较低,仅为 5%~10%,存在着载流子迁移率比较低、高体电阻及耐久性差的问题,仍然需要科研人员深入研究。由于共轭聚合物内部存在着大量的电子陷阱,致使其电子迁移率很低,严重束缚着电池效率的提高,而无机半导体材料(如 TiO_2 、 ZnO)则显示了很高的电子迁移率。因此,将无机半导体材料与共轭聚合物进行复合而制备的太阳能电池——杂化太阳能电池,为太阳能电池效率的提高提供了新的可能性。特别是纳米级的无机半导体粒子与共轭聚合物间形成的体相异质结型结构显著提高了激子的分离效率,大大降低了载流子结合的概率,为太阳能电池效率的提高做出了巨大贡献。目前最热门的研究领域则是钙钛矿型甲胺铅碘薄膜太阳能电池(简称钙钛矿太阳能电池),从 2009 年到 2014 年的 5 年间,光电转换效率便从 3.8% 跃升至 19.3%,增长了 4 倍多。钙钛矿电池并不是用钙钛矿材料制成的,而是使用了与钙钛矿晶体结构相似的化合物。太阳能电池中用到的钙钛矿(CH_3NH_3

PbI_3 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ 等)属于半导体,有良好的吸光性。钙钛矿太阳能电池不仅转换效率有明显优势,制作工艺也相对简单。今后,它的发电成本甚至有可能比火力发电还低。

第二节 硅太阳能电池的发展现状

从 20 世纪 70 年代中期开始了地面用太阳能电池商品化以来,晶体硅就作为基本的电池材料占据着统治地位,而且可以确信这种状况在今后 20 年中不会发生根本的转变。以晶体硅材料制备的太阳能电池主要包括:单晶硅太阳能电池、铸造多晶硅太阳能电池、非晶硅太阳能电池和薄膜晶体硅太阳能电池。单晶硅电池具有电池转换效率高、稳定性好的特点,但是成本较高;非晶硅太阳能电池则具有生产效率高、成本低廉的优点,但是转换效率较低,而且效率衰减得比较厉害;铸造多晶硅电池则具有稳定的转换效率,而且性能价格比最高;薄膜晶体硅太阳能电池则现在还只处于研发阶段。目前,铸造多晶硅太阳能电池已经取代直拉单晶硅成为最主要的光伏电池。近年来各种太阳能电池的市场占有率如图 1-1 所示。

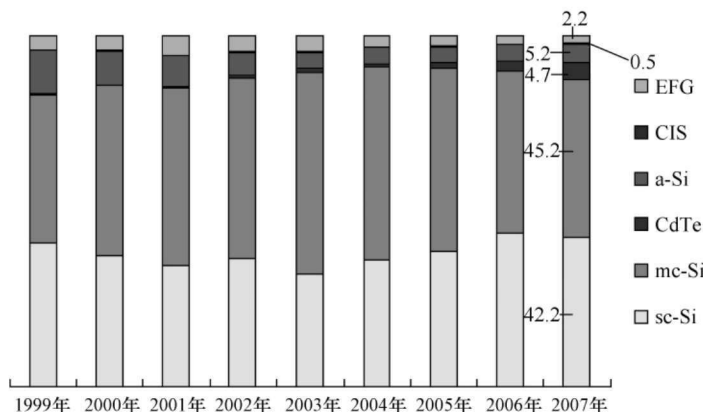


图 1-1 近年来各种太阳能电池的市场占有率

第一个晶体硅太阳能电池出现在 1954 年,恰宾和卡尔松等人在贝尔实验室用表面抛光的硅片制作 PN 结,然后分别在两侧蒸镀上金属电极,就制成了光伏转换效率达 6% 的世界上第一块实用性硅太阳能电池,标志着现代硅太阳能电池时代的开始。经过几十年的发展,晶体硅太阳能电池经历了几个快速发展期,效率不断攀升,从最初的 8% 提升至目前的 25% (实验室效率),如图 1-2 所示。

通常来讲,铸造多晶硅太阳能电池的转换效率略低于直拉单晶硅太阳能电池,具体原因包括:材料中的各种缺陷,如晶界、位错、微缺陷和材料中的杂质碳和氧,以及工艺过程中玷污的过渡族金属等,因此,关于铸造多晶硅中缺陷和杂质规律的研究,以及工艺中采用合适的吸杂、钝化工艺是进一步提高铸造多晶硅电池的关键。另外,寻找合适铸造多晶硅表面织构化的湿化学腐蚀方法也是目前低成本制备高效率电池的重要工艺。

目前,中国已成为全球主要的太阳能电池生产国。2007 年中国太阳能电池产量达到 1 188 MW,同比增长 293%。中国已经成功超越欧洲、日本等地区和国家成为世界太阳能电池生产第一大国。在产业布局上,中国太阳能电池产业已经形成了一定的集聚态势。在长三角、环渤海、珠三角、中西部地区,已经形成了各具特色的太阳能产业集群。

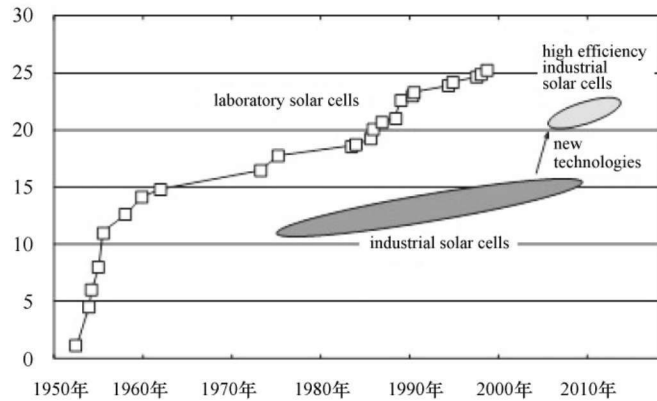


图 1-2 晶体硅电池实验室和产业化效率进展

中国的太阳能电池研究比国外晚了 20 年, 尽管最近 10 年国家在这方面逐年加大了投入, 但投入仍然不够, 与国外相比差距还是很大。政府应加强政策引导和政策激励, 尽快解决太阳能发电上网与合理定价等问题。同时可借鉴国外的成功经验, 在公共设施、政府办公楼等领域强制推广使用太阳能, 充分发挥政府的示范作用, 推动中国市场尽快起步和良性发展。

太阳能光伏发电在不久的将来会占据世界能源消费的重要席位, 不但会替代部分常规能源, 而且将成为世界能源供应的主体。预计到 2030 年, 可再生能源在总能源结构中将达到 30% 以上, 而太阳能光伏发电在世界总电力供应中的占比也将达到 10% 以上; 到 2040 年, 可再生能源将占总能耗的 50% 以上, 太阳能光伏发电将占总电力的 20% 以上; 到 21 世纪末, 可再生能源在能源结构中将达到 80% 以上, 太阳能发电将占到 60% 以上。这些数字足以显示出太阳能光伏产业的发展前景及其在能源领域重要的战略地位。由此可以看出, 太阳能电池市场前景广阔。

目前太阳能电池主要包括晶体硅电池和薄膜电池两种, 它们各自的特点决定了它们在不同应用中拥有不可替代的地位。但是, 未来 10 年晶体硅太阳能电池所占份额尽管会因薄膜太阳能电池的发展等原因而下降, 但其主导地位仍不会发生根本性改变; 而薄膜太阳能电池如果能够解决转换效率不高、制备薄膜电池所用设备价格昂贵等问题, 则会有巨大的发展空间。

第二章 硅材料基础知识

硅,自 20 世纪 50 年代作为整流二极管元件以来,随着其纯度的不断提高,目前在电子工业和太阳能产业得到广泛应用。其丰富的储量、制备工艺的相对成熟性、合适的能带结构、洁净无污染性及高稳定性等,成为光伏市场太阳能电池的主要材料。据统计,各种形态的硅电池总的市场占有率已高达 99% 以上。

第一节 硅元素及其性质

一、硅元素简介

硅元素处于元素周期表第三周期 IVA 族,原子序数为 14,相对原子量为 28.09。硅原子的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^4 3s^2 3p^2$,价电子数目与价电子轨道数相等,被称为等电子原子,原子半径为 117.2 pm,硅主要氧化数为 +4 和 +2,如图 2-1 所示,因而硅的化合物有二价化合物和四价化合物,四价化合物比较稳定。

硅,源自 Ilex,意为‘打火石’;发现于 1823 年,为世界上第二丰富的元素,占地壳 1/4。在自然界有三种同位素分别为 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si ,所占比例分别为 9.23%、4.67%、10%,在地壳中的丰度为 27.7%,仅次于氧,地壳中含量最多的元素氧和硅经化合形成的二氧化硅占地壳总质量的 87%。硅以大量的硅酸盐矿和石英矿的形式存在于自然中,不存在单质。

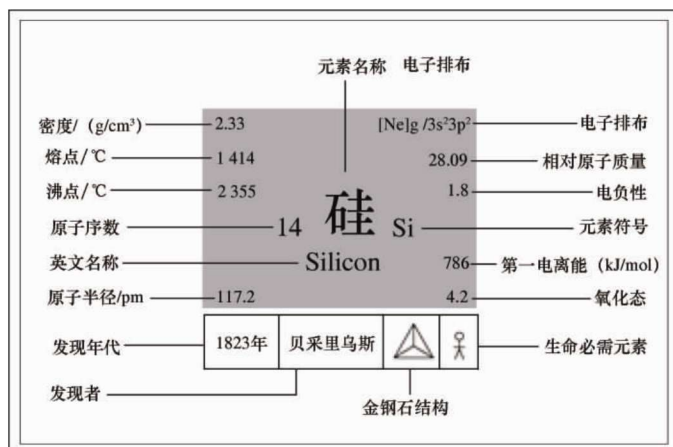


图 2-1 硅

硅的化合物在日常生活中比较常见,如泥土、石头和沙子,建筑上使用的砖、瓦、水泥、玻璃和陶瓷等,都是硅的化合物。纯硅则用在电子元件上,像人造卫星上的仪器所用的太阳能电池就是硅。如果说碳是组成生物世界的主要元素,那么硅就是构成地球上矿物世界的主要元素。

二、硅的物理性质

硅有晶态和无定形态两种同素异形体。硅晶体是原子晶体,硬而脆,是深灰色而带有金属光泽的晶体,熔点为 1414°C ,沸点为 2355°C ,密度为 $32\sim 34\text{ g/cm}^3$,比热为 $0.7\text{ J/(g}\cdot\text{k)}$,莫氏硬度为7。硅晶体形成过程是硅原子中的价电子进行杂化,形成4个 sp^3 杂化轨道,相邻硅原子的杂化轨道相互重叠,以共价键结合(见图2-2),形成硅晶体。

硅单质即本征态是半导体,它的电阻率达到 $2.3\times 10^5\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以上,几乎不导电,然而硅对热、光、磁的作用很敏感,它的电阻率会迅速降低,而载流子浓度迅速增多,人们利用这个特点制成电子元件。硅晶体的共价键中电子在正常情况下是束缚在成键两原子周围,它们不会参与导电,因此在绝对温度零度($T=0\text{K}$)和无外界激发的条件下,硅晶体没有自由电子存在。

硅处于原子序数14号位置,属于IV族元素外层价电子数位4个,与其他元素化合时特征价态为4价。当在硅中加入V族元素后(外层有5个价电子),该原子会替代硅原子,并贡献出4个价电子与周围的硅原子形成共价键结合,剩余的1个价电子(带负电)因少受约束而成为自由电子,它会参与导电,称为电子导电;当在硅中加入III族元素后(外层只有3个价电子),该原子会替代硅原子并贡献出3个价电子与周围的硅原子形成共价键,因为少1个价电子,产生一个硅的悬挂键,形成一个空穴(带正电),邻近的电子过来增补,又在邻近处形成一个新的空穴,相当于空穴在运动,参与导电,称为空穴导电,如图2-3所示。

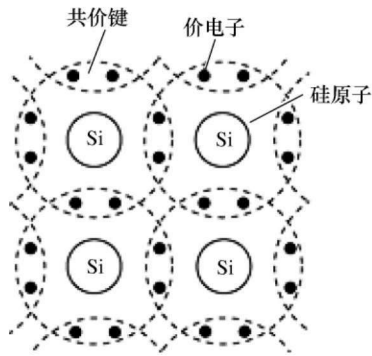


图 2-2 硅晶体的共价键

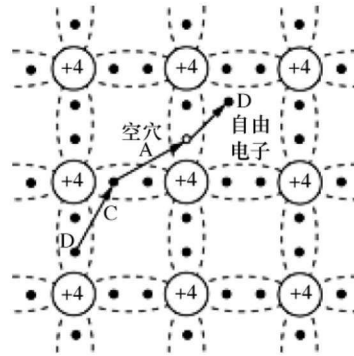


图 2-3 硅晶体中的自由电子和空穴

硅在室温下的禁带宽度为 1.11 eV ,光吸收处于红外波段。人们利用超纯硅对 $1\sim 7\ \mu\text{m}$ 红外光透过率高达 $90\%\sim 95\%$ 这一特点制作红外聚焦透镜。半导体硅材料是间接带隙材料,其发光效率极其低下,为 10^{-3} 左右,不能做激光器和发光管;它又没有线性电光效应,不能做调制器和开关。因此,一般认为硅材料不是光电子材料,不能应用在光电子领域。但用分子束外延(MBE)、金属有机化学气相沉积(MOCVD)等技术在硅衬底上生长 SiGe/Si 应变超晶格量子阱材料,可形成准直接带隙材料,并具有线性电光效应。此外,在硅衬底上异质外延 GaAs 或 InP 单晶薄膜,可构成复合发光材料。

室温下硅无延展性,属脆性材料,但在温度高于 700°C 时的硅具有热塑性,在应力作用下

会呈现塑性形变,其内部存在的位错才开始移动或攀移。而常温时,在外力作用下,单晶硅中很难产生位错和进行位错的移动。硅的抗拉应力远大于抗剪应力,在切割、研磨和机械抛光等时因承受剪切应力而易于产生破碎。同样硅片也要经历不同的热处理过程,这必然会在硅片中产生热应力,使硅片产生翘曲,光刻图形套刻的精度下降;并加速位错滑移,产生各类结构缺陷,甚至使硅片破裂。而随着 IC 用硅片直径的不断增大,上述情况将更趋严重。同时,硅片背损伤吸杂也在生产中经常使用,由此产生的后果是硅片本身就具有微裂纹,易于脆断或自然解理断裂,影响下一步加工处理。再者,硅材料和器件的机械可靠性也是器件制造和使用中所关注的问题。微机械加工的硅器件可能会处于复杂的应力状态,从而使其断裂或性能失效。

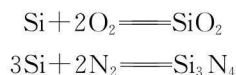
尽管半导体材料的(事实上是任何固体的)理论解理强度从未被达到过,但计算理论解理强度的一个相当简单的模型,为我们了解影响断裂韧性的材料参数提供了机会。半导体材料的所有断裂特性中,最为我们了解的就是解理面和解理方向了,这在很大程度上归因于解理是快速有效地从硅片上划分电路的方法。单晶硅的断裂一般是沿着其解理面的,通常的断裂面为{111}面,但由于单晶表面的起始裂纹不同,断裂形式也不尽相同。同一单晶制成的硅片,由于加工方式不同,表面损伤程度不同,断裂强度不同,一般而言,表面损伤越小,断裂强度越大。杂质原子的存在会影响到半导体材料的断裂行为。在一定的直径下,硅片越厚,则越不容易产生变形。这是因为硅片厚度越大,它所具有的热容量也越大,从而使硅片上所产生的温度梯度变小,温度分布更趋于均匀一致。显而易见,如果是一个很厚的单晶锭,要使它产生翘曲,是很不容易也几乎是不可能的。所以在工业上,为了防止硅片翘曲,有时会采取增加硅片厚度的办法。但这种方法的缺点是会产生很大的浪费,使相同长度的硅单晶锭所切的硅片数量大大减少,这对生产来讲是不可取的。但是,随着硅片直径的不断增大,在硅片的机械强度不能大幅度提高的情况下,为了防止翘曲,只能采用增加硅片厚度的方法。

三、硅的化学性质

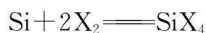
硅在常温下不活泼,但在高温下,硅几乎能与任何物质发生化学反应。

① 硅与非金属反应

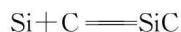
硅容易同氧、氮物质发生作用,硅材料的一个重要优点就是硅表面很容易氧化,形成结构高度稳定的二氧化硅氧化层。它可以在 400 °C 与氧发生反应,在 1 000 °C 与氮进行反应:



硅与卤素发生反应:



在 2 273~2 773 K 时硅能与碳反应:



硅在高温下能与金属反应生成硅化物,如 Mg_2Si 、 CaSi_2 、 NaSi 、 TiSi_2 、 WSi_2 、 MoSi_2 等。

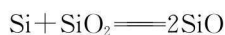
在高温下硅单质能与氢化物发生反应,如在 280 °C 与 HCl 反应:



在 1 673 K 与氨反应:



在高温下硅能与一些氧化物反应,如在 1 400 °C 以上能与二氧化硅反应:

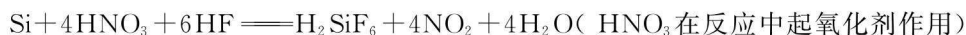


在 1 000 °C 能与水蒸气反应:



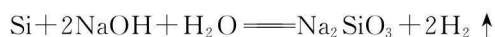
② 与酸作用

硅在含氧酸中被钝化,但与氢氟酸及其混合酸反应,生成 SiF_4 或 H_2SiF_6 :



③ 与碱作用

在常温下硅能与稀碱溶液反应,硅和 NaOH 或 KOH 能直接作用生成相应的硅酸盐而溶于水,并放出氢气:



④ 与金属作用

硅还能与钙、镁、铜、铁、铂、铋等化合,生成相应的金属硅化物。

⑤ 硅能与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^+ 等金属离子发生置换反应,从这些金属离子的盐溶液中置换出金属。

第二节 硅的化合物

一、二氧化硅(SiO_2)

二氧化硅是制造冶金硅的主要原料之一, SiO_2 的同质多晶变体很多,其中最常见、在地球上分布最广的是低温石英,即 β -石英,一般称为石英。而高温石英(α -石英)则少见, SiO_2 的高温变体(鳞石英、方石英等)在自然界少见,而多存在于人造硅酸盐制品中。石英是分布很广的矿物。在地壳中石英成分占 12%,仅次于长石。纯净的石英又称为水晶,是一种坚硬、脆性、难溶的无色透明固体。石英在不同温度下的几种同质异构转变如图 2-4 所示。

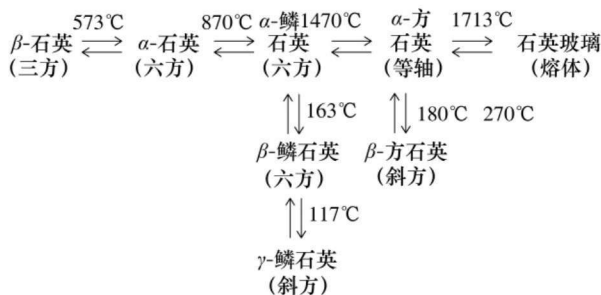
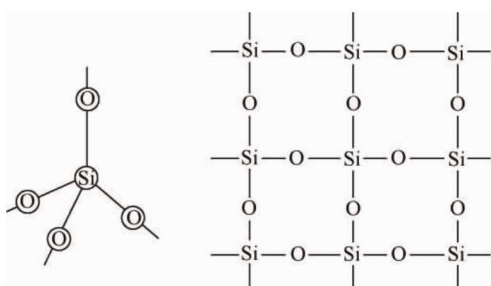


图 2-4 石英在不同温度下的几种同质异构转变

石英为原子晶体,其中每个硅原子以 SP^3 杂化形式同 4 个氧原子结合,形成 SiO_4 四面体结构单元。 SiO_4 四面体间通过共用顶角的氧原子而彼此相连,由此形成硅氧网格形式的二氧化硅晶体(图 2-5)。二氧化硅的最简式是 SiO_2 ,但它不代表一个简单分子。

石英砂即二氧化硅在高温下能与碳反应生成硅,其反应式为



图 2-5 SiO_4 四面体及 SiO_2 的晶体结构示意图

这是制备冶金级硅的方法。在高温下，二氧化硅与焦炭反应，生成液相的硅沉入电弧炉底部，此时用铁做催化剂可有效阻止碳化硅的形成。在电弧炉底部开孔可将液相硅收集，凝固后可得冶金级硅。

制备冶金硅的石英要求纯度较高(98.5%以上)并且一定的粒度，所以适用的主要是脉石英和石英砂。脉石英是一种火成岩，是由酸性岩浆分异后，发育于其他岩石的缝隙之中而形成的矿脉。脉石英主要由 SiO_2 结晶的集合体连生在一起而组成，具有平坦的或鳞纹状断口脉石英中有许多呈透明或乳白色，是制造硅的优良原料。我国的蕴藏量也相当丰富。石英砂，包括河砂、海砂、湖砂等，是一种沉积砂矿。它是由含石英的矿石经自然力破碎、冲击而成，如其中二氧化硅成分含量较高就可以作为冶炼硅的原料。石英砂的加工主要是用水洗掉黏土等杂质和进行筛分，一般不需进行破碎作业。所以，它的开采、加工成本较低，出矿价格只有脉石英加工砂的一半左右。我国广东省新会县就供应这种河砂。

二氧化硅能与 HF 反应：



二氧化硅是酸性氧化物，它是硅酸的酸酐， SiO_2 不溶于水，但能与热的浓碱溶液反应生成硅酸盐，反应较快。 SiO_2 和熔融的碱反应更快。如：



二氧化硅也可以与某些碱性氧化物或某些含氧盐发生反应生成相应的硅酸盐。如：



二氧化硅除了石英外，还有其他的形态，如白炭黑是在特殊设计的炉子里在 1 370 K 下用四氯化硅在氧气流经过气相氧化制得的。这种白烟状硅石聚集在旋转的冷滚筒上，被刮刀刮下，成为密度很小(64 kg/m^3)轻似绒毛的粉末。白炭黑通常是极纯的(99.8%)的二氧化硅，电子显微镜鉴定表示有极小硅石颗粒的链、环，这些极小颗粒的直径大约是 10 nm，并有 $150 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 的有效面积。白炭黑就是利用它的这种非常细小颗粒和极大的表面积。白炭黑是硅氧烷橡胶里的主要增强填料，跟炭黑填料相比，它具有化学惰性，不会与硫化而引入的过氧化物反应。

石英 1 600 °C 熔化成黏稠液体，其结构单元处于无规则状态，急剧冷却时，因不易结晶而形成石英玻璃。石英玻璃是无定形二氧化硅，原子排布是杂乱的。硅藻土和燧石也是无定形二氧化硅。

二、一氧化硅(SiO)

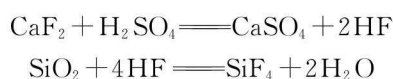
硅和二氧化硅的均匀混合物在低压下加热到 1 450 K 以上，生成挥发性物质一氧化硅。

但对一氧化硅的固态形式是否存在还有争论,实验资料表明,一氧化硅在 1 470 K 以下是热力学不稳定比,它按等摩尔比生成硅石和硅歧化。

三、硅的卤化物(SiX₄)

硅的卤化物都是无色的,常温下 SiF₄是气体,SiCl₄和 SiBr₄是液体,SiI₄是固体。硅的卤化物都是共价化合物,熔点、沸点都比较低,氟化物、氯化物的挥发性更大,易于用蒸馏的方法提纯它们,常被用作制备其他含硅化合物的原料。

SiF₄是无色而有刺激性气味的气体,由于它在水中强烈水解,因而在潮湿的空气中会发烟,无水的 SiF₄很稳定。通常制备 SiF₄是用萤石粉和石英砂的混合物与浓硫酸加热,反应式如下:

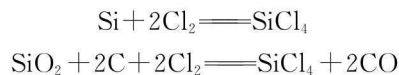


常温下,SiCl₄是无色而有刺鼻气味的液体。分子量 169.90,蒸汽压 55.99 kPa(37.8 °C)。熔点-70 °C,沸点 57.6 °C。可混溶于苯、氯仿、石油醚等多数有机溶剂。在相对密度为 1.48(水=1),298.15 K 时液体标准摩尔生成焓-687.0 kJ·mol⁻¹,标准摩尔生成吉布斯自由能-619.83 kJ·mol⁻¹,标准摩尔熵 240 J·mol⁻¹·K⁻¹。在沸点时的蒸发热为 29.09 kJ·mol⁻¹。SiCl₄易水解,因而在潮湿空气中与水蒸气发生水解作用产生烟雾,其反应方程式如下:



SiCl₄可以吸入、食入、经皮吸收,对眼睛及上呼吸道有强烈刺激作用。高浓度可引起角膜混浊,呼吸道炎症,甚至肺水肿,皮肤接触后可引起组织坏死。

在氯气气流内加热硅(或 SiO₂和焦炭的混合物)可生成 SiCl₄,反应式如下:



SiBr₄和 SiI₄在水中易水解。

四、三氯氢硅(SiHCl₃)

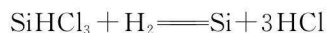
三氯氢硅是无色透明液体,熔点-128 °C,沸点 31.5 °C。在沸点时的蒸发热为 26.58 kJ·mol⁻¹。

三氯氢硅由硅粉与氯化氢合成而得,化学方程式为



上述反应要加热到所需温度才能进行,反应是放热反应。反应除了生成三氯氢硅外,还有四氯化硅或 SiH₂Cl₂等氯硅烷以及其他杂质氯化物;也可以在高温高压下用氢还原四氯化硅生成三氯氢硅:SiCl₄+H₂→SiHCl₃+HCl。但该反应的一次转化率低。

三氯氢硅能在 1 100~1 200 °C 被氢还原为单质硅,其反应方程式为



五、硅烷(SiH₄)

硅和碳一样能和氢生成一系列氢化物,但硅与氢不能生成与烯烃及炔烃类似的不饱和化合物,所以硅的氢化物又称为硅烷。硅烷的通式可以写为 Si_nH_{2n+2},硅烷的结构与烷烃相似。迄今为止,已制得的硅烷也只有二十几种。