

無機化學(一)

復旦大學化學系

1960·5

二、学期无机化学基本要求

I. 从元素的电子结构出发明确并掌握下列问题:

1. 元素的活泼性, 氧化数的变化, 及其形成化合物的性质。

2. 氢氧化物的酸碱性, 溶解度及脱水性。

3. 外界性质及离子极化对下列各质的影响:

熔度、沸点、导电性、热分解形成络合物、形成共价化合物等。

4. 元素的提取: 分离及鉴定。

(实验中所做过的制备、性质、离子分离及鉴定都需了解)

II. 介绍近代技术相联系的内容和理论。

* 1. 络合物的结构、

* 2. 含氧酸的规律性

* 3. 元素、

4. 半导体的导电性质

5. 高聚物的结构

6. 高温材料、

7. 氧化物的结构、

8. 放射性同位素和示踪原子。

III. 实验方面的基本要求

1. 制备方法

2. 分离的原理、方法及鉴定

3. 溶液配制、

4. 仪器的使用和基本操作。

说明: 第一部份为同学们必须掌握的, 第二部份有*者也需重点掌握, 其他为一般要求。第三部份是实验方面的要求。

目 錄

一、半導體的簡單原理。

二、半導體的材料。

三、半導體材料的制备。

四 半導體的應用。

半导体是一个新兴的科学技术部门，它在国民经济中的作用日益重大，如在电讯、电焊、电工、照相、广播导电、生产自动化以及国防工业等方面都有着非常广泛的用途。目前，不利用半导体的技术部门是很少的，特别是利用半导体来发电，具有更重大的意义，只要建一个一百公里见方的半导体发电厂，它就能充足供给人类用电的需要了。

半导体的材料很广，在元素中虽然只有硅、锗等11种元素可作为半导体的材料，但我们周围自然界中的大部分矿石和金属都属于半导体的范围，化合物中很多硫化物和氧化物也都可作半导体。

可是，目前有实际应用价值的只有少数几种，这就对我们化学工作者提出了寻求新半导体材料的任务。苏联科学家最近制成了有机半导体，这也可作为我们一个新的研究方向。

一 半导体的简单原理

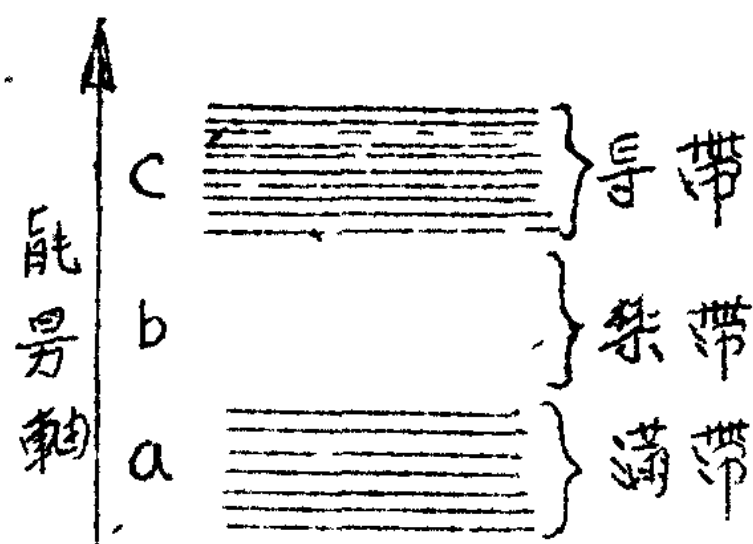
固体按其导电能力可分为导体、绝缘体和半导体三种。导体的电阻率小于 10^{-5} 欧姆—厘米，绝缘体的电阻率大于 10^8 欧姆—厘米，半导体的导电能力介于二者之间，电阻率为 10^{-5} 欧姆—厘米至 10^8 欧姆—厘米。

金属与半导体在导电性上的相同处是二者都具有电子导电的特征，电流长时间通过后并不改变物质的化学成分和物理性质，这是工业中应用的最重要的条件。但二者也有很大的不同，金属中的电子是自由的，受了电场的作用便能产生电流。半导体中电子反是被束缚着的，受了光、热和快速粒子的撞击后，才能从束缚中解放出来，它的导电率随着温度的升高而减小，这是半导体区别于金属的主要特征之一。

这些只是从表面现象来区分，要深入了解它们的区别，需引入能带的概念。

在系统介绍能带前，我们必须明确能带只是反映了电子在固体中的能量状态，固体中并不存在着恒有空间的能带，这一概念在谈到能带时，特别在谈到电子由一能带跳到另一

能帶时必须牢记。原子中的各电子都处于一定的能级。在晶体中，由于分子间的相互作用，各原子的电子层都发生了一些变形。原来处在相同能级的电子，产生了在能级上的一些差异，即各原子的同一能级分裂成数值上彼此相近的许多能级，这些能级组成了一个能带。当温度为绝对零度时，

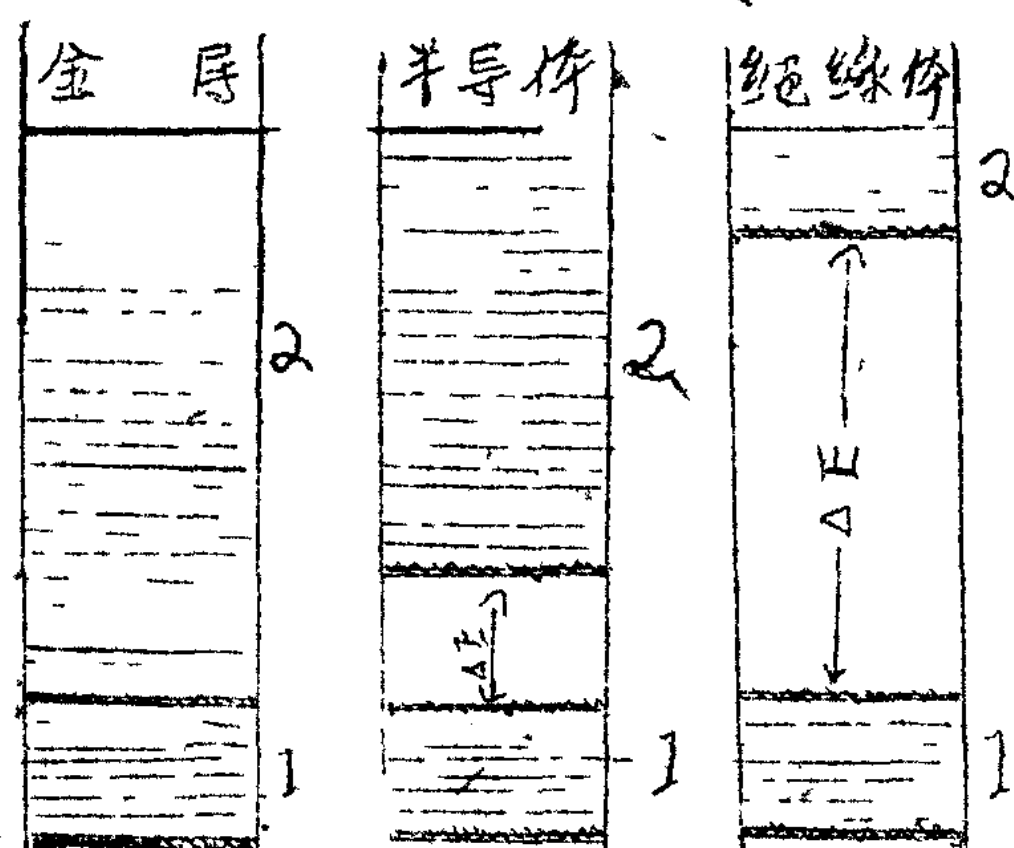


图(一)

全部电子都在自己的最低能级上，就整个晶体而言，各电子都处在被称做满带的能带上。(见图(一)a) 在外界供给能量的电子(一般是价电子)由满带跳到能量较高的空带(也称导带)上去。(见图(一)c)

满带和导带间的部分称做禁带。(见图(一)b) 在单个原子中，电子的能量必须量子化，电子只能处在一定的能级上，不能处在二个能级间。在晶体中，电子也只能处在一定的能带上。在满带和空带间就不可能有电子存在，故称禁带。必须重复一次，能带在图中是不存在的，我们谈到满带或空带上的电子，意味着这些电子具有从某一些数值到另一些数值之间的能量。这些数值的上下限就是能带的上下限。满带和空带上的那些电子是分布在晶体晶阵的整个体积中的。

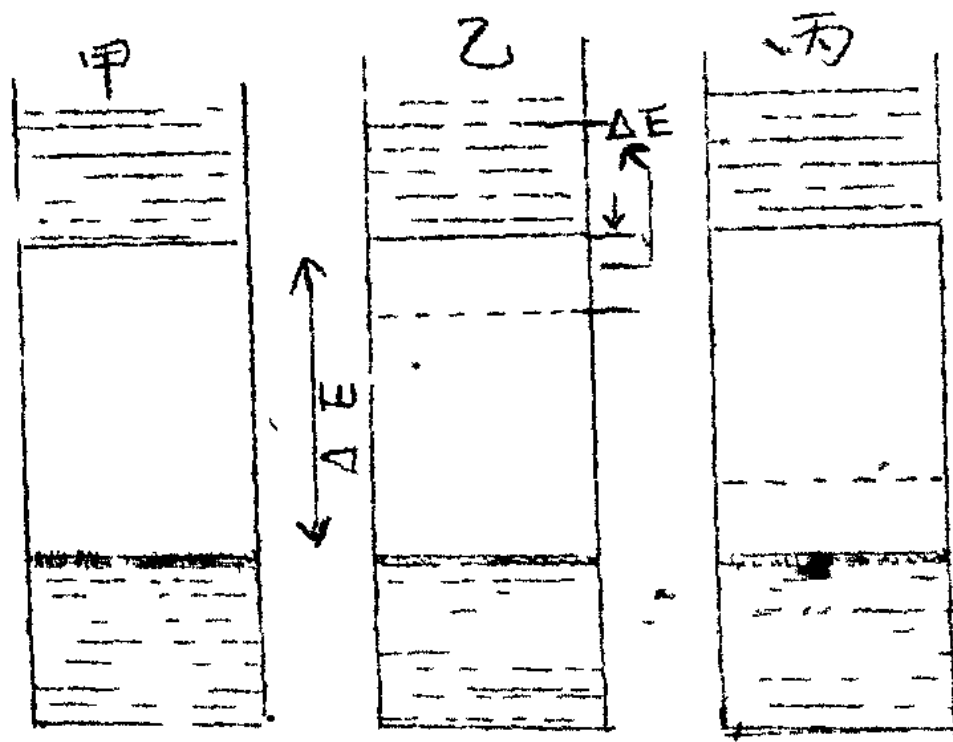
满带没见全被价电子充满的物质称为导体。满带全被价电子充满，但禁带宽度在15电子伏特以上的物质称绝缘体。满带被价电子充满，但禁带宽度在0.1—15电子伏特之间的半



图(二) 金属、半导体以及绝缘体的电子能谱的能量结构。

导体。(见图2) 一方面由于满带被充满，另一方面由于禁带不宽，只要稍加能量，电子就能被激发到导带。所以半导体在受到光和热后，就能产生电流。元素硅、锗和硒就具有这样的能带结构。它

们是很好的半导体材料。绝对纯的半导体几乎是很难制得的，它掺有杂质的导电情况可分
为电子导电和空穴导电二种。



(三) 杂质的能级

甲 无杂质的半导体。乙 施主能级
丙 受主能级。

假定在硅中掺有了少量磷。由于磷原子有五个价电子比硅原子多了一个，这个价电子与核的结合要比硅原子的价电子的结合弱得多，它就在带间靠近带附近。磷的电子进入导带比硅的电子进入导带所消耗的能要少，所以只有很小的能量，它就可以变成自由电子。在室温下，这个能量很容易从原子的振动获得，这样自由电子大大增加了，在硅中掺有了万分之一的磷，自由电子就增加了几十万倍，室温下这些自由电子都进入了导带，从而外加电压时就有电场产生，这种导电称电子导电，这种杂质称施主。（因为给出了电子），

半导体在低温时由于带间电子少，电子不能在带内流动。掺有一类叫做受主的杂质，如硅中加入了一些硼。由于硼只有三个价电子，比硅少一个，它很容易从硅那里取得电子。从能量的角度看，硅原子有了个受主的能级，它在绝对温度时是空着的；当温度升高时，电子就能跳入。受主能级位于带间附近（见图三）它从带间获得电子比带间从带间获得电子容易得多。一些电子离开了带间，使带间内出现了空的能级，更说在带间上的电子也能具有导电性。一部分电子离开了带间，形成了很多空的能级，靠近的受主电子就可以在电场的作用下跳到这些空能级，这样又造成了

新的空能级，这个空能级又能被邻近的其他电子所占据，如此继续不已。这些空能级常被人们不恰当地称为空穴。(注)因此这类导电称为空穴导电。空穴的移动方向将和电子的移动方向相反。

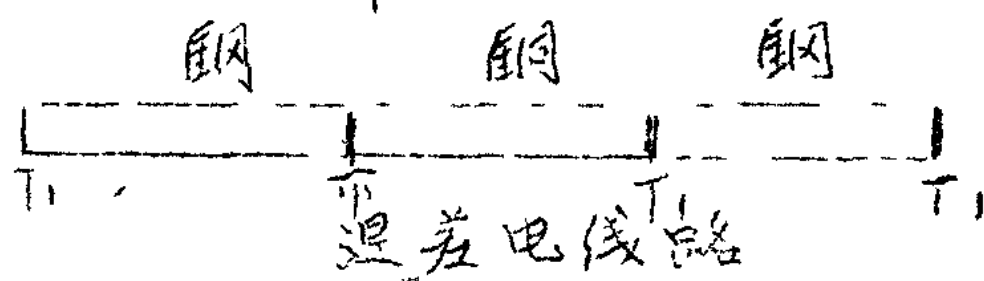
纯净的半导体如硅，它的导电除了由电子获得能量变成自由电子后，就有一空穴产生。因此它是电子和空穴同时参加导电，它们的数目正好相等。这种不含杂质的半导体中所发生的导电性称为本征导电。杂质所引起的导电称为杂质导电。

利用杂质对半导体的影响，我们可控制杂质的含量，制成各种类型的半导体，但一般半导体杂质的含量都很少，因为微量的杂质将引起导电性的极大变化，硅中含量才三分之一时，导电能力就增加了几十万倍。因此半导体的制备中必须将原料提得很纯。

半导体除了有受到光和热后，导电率增大的特性外，还有很多奇妙的性质。

或一块半导体与一块半导体的接触处
在很多情形下，在一块金属与一块半导体的接触处，能产生单向的（单极的）导电性。如果在 1020°C 温度下把铜片在空气中加热几分钟，则在铜的表面附上了一层氧化亚铜（ Cu_2O ）这样的铜片就具有这种特性。产生单极导电性的主要原因这是由于接触体中存在着一层很薄的，欧姆电阻很大的阻障层。这种阻障层的厚度约为 10^{-5} — 10^{-6} 厘米。当铜片加热而产生了氧化亚铜薄层以后，在这薄层靠近铜片的地方便形成了阻障层。如果将此铜片接入电路中后，那末电子当由氧化亚铜片运动时，阻障层就显示了很大的电阻，反之，沿着相反的方向，电子却可自由通过。一般半导体具有二种不同导电机构的半导体，如一块具有空穴型导电机构，而另一块具有电子型导电机构，它们在接触时，将产生良好的整流作用。

当成分不同的两块半导体（金属导体也可）组成一个闭合电路时，则在这些导体两两连接的地点的温度不相同时，闭合的电路中便会有电流出现。



我们先来看由三根均匀金属丝所组成的电路的一个和

第二个焊接点之间存在温度差的情形。在导线两端存在温度差时，则从导线较热一端移向较冷一端的电子数，将大于沿相反方向移动的电子数，因此热端便带正电，而冷端带负电。由于导线两端束缚了正电荷和负电荷，就产生了电场，方向是由导线的热端指向冷端。在金属互相接触时所产生的电位差很少，如半导体在相互接触时产生的电流的电位差要比金属高得多。

如果两块成分不同的金属或者半导体组成了一个电路，通入直流电后，则两种物质上的温度发生了显著的不同，如铜棒和铜棒组成的电路通入直流电后，如电流由铁流向铜时，则焊接点的温度将升高 10°C 。当电流反向流时，焊接点的温度就将低了 5°C 。用半导体后温度可降低60度，如几级串联后温度可降得更低。

半导体具有创造两种特性，特别是将热能变成电能的性能对人类开辟新能源具有重大的意义。太阳能的主要标志者——植物——在作为燃料时，利用的效率只有1%，从燃料的能量变成电能，还得借助于蒸汽锅炉，蒸汽轮机和发电机。目前制成的能直接将太阳能变成电能效率已达10%，半导体对人类所起到的巨大作用时无法估量的。

参考资料：半导体理论（M. C. 赖明斯基著）

半导体及其应用（黄昆著）

谈半导体（1956年科学大众第九期）

半导体选集（谢蔚华编译）

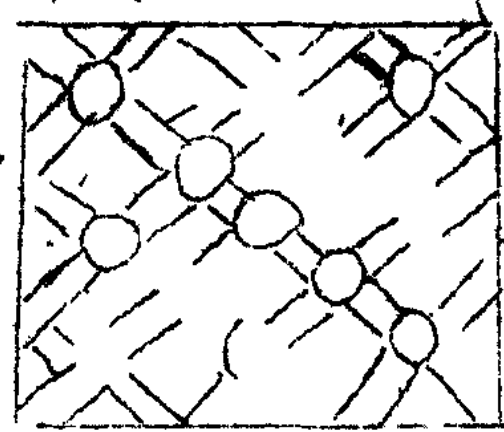
半导体 <约雅>

[注]

空穴是什么，很显然，如果在结晶点阵间是个地方有一个电子离开，因而在这地方出现了一个空穴，这也就好象是地方出现了一个正电荷，所以空穴的性能就象是一个正电荷一样。

二、半导体的材料

最常见的半导体是硅和锗。硅和锗在结成晶体时的时候，通常是依靠他们外层的价电子来结合的。每个硅或锗的原子有四个价电子。原子在物质晶体中的排列是，每个原子周围有四个原子，每个原子和它相邻原子的联系，由两个原子各贡献出一个电子来实现，这是原子之间的另一种结合方式，简称为共价键。在独立的锗原子中有三十二个电子，其中四个价电子与核的结合能力比较弱，当许多锗原子结合在一起时，虽然原子与原子之间的相互排斥力会减低价电子和核之间的结合力，但如果没有任何因素破坏的话，这种相互作用不足以使价电子完全脱离它原来所属的原子，变成全部原子所提供的自由电子，而这种作用仅能使每个价电子变成最相邻的两个原子能共有。这些价电子经常使锗原子结合成固体的晶系。如图示，每个锗原子有四个最相邻的原子（用立体图来看），由于四个价电子变成同相邻的原子所共有，锗原子变成带四个正电荷的离子。每两个相邻的电子之间两条连线代表它们所共有的两个电子。在这种情况下，没有一个电子能在整个晶体中自由运动，因此即使加上电压也不会传导电流。



在上述材料中，价电子受到它所属的锗原子束缚，不能在整个固体中自由地运动。如果如果让价电子受到足够大的外力作用，就可能克服所受到的束缚，使价电子变成自由电子，晶体就能导电了。

像锗晶体这样的结构，我们说它的原子间彼此以共价键联系着，这种键在Si、C 金刚石中都存在。

元素能不能作为半导体的材料，决定于它们的原子结构。对于碱金属来说，它们的原子核对最外层电子的吸引力很小，并且没有禁带（严格一些应该说只有极窄的禁带），所以，对典型的碱金属来说，它们的外层电子被核吸引得非常牢固，禁带又很宽。所以碱金属的价电子在平常状态下就被激发到导带去了，而典型非金属的价电子即使接受了很大的外加能量，如把这些物质加热等，也很难激发出去。导电率随温度的升高而增大是半导体的特征，也就是在平常

状态下价电子在满带上，接受电子到能带空，价电子可以激发到空带上去。显然，只有核对电子的吸引力界于典型金属和典型非金属之间、且禁带不太窄也不太宽（同族元素的禁带宽度随原子号增大而变宽），才可能是半导体。因此，可作半导体材料的元素一定处于周期表的中间位置，它们的电势和负电性等都界于导体和绝缘体之间。

半导体是一种具有共价键（大多数半导体）和饱和原子价的物质。除硼外所有具有类似金刚石结构的物质都是半导体，由实验总结，一般具有 sp^3 型晶格的二元化合物都可以作半导体，所以 $A^{II}B^{VI}$ 型化合物都是半导体。

任一化合物若与一已知半导体具有同样结构，且供价电子与原子数之比和该已知化合物的这种比一样，而其价电子数尚待八所除尽，则此一化合物可能就是半导体。

可以把半导体材料分一下种类。

1. 元素半导体。凡是电导率与温度关系符合公式

$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_g}{2kT}}$ 的元素都是半导体， σ_0 是标准状况下的电导率，对单晶一元系这比准确，对非晶系尔兹曼近似，也是不差的。

例：T表示绝对温度， σ 表示该温度下的电导率。

已发现的元素半导体有11种 C, P, S, B, Si, Ge, Te, I, Sn, As, Sb。

2. 具有金刚石型结构 从四面体方向键价能材料特征的物质。

(1) 二元化合物。 $A^{IV}B^{IV}$ 化合物，如 SiC, GeC, GeSi, SiC 等， $A^{III}B^{V}$ 化合物，如 InSb, AlSb, GaSb, GaAs, AlAs, AlP, GaP, InP 等， $A^{II}B^{VI}$ 型化合物，如 PbS, CdS, PbTe, HgSe, HgTe, Ga₂Te₃, In₂Te₃, Tl₂Te₃ 等； $A^{II}B^{III}$ 型化合物如 KCl, R, Cl 等加入V号价，Ag, Cu, Pb 等也具有半导体性质，还有其他不符上述各类型的二元半导体也很多，如 Ga_3Sb , Cu_2Cl , Mg_3Sb_2 , Al_9Si_{12} 等。

(2) 三元化合物

$aX + bY + cZ = 8n$ 是半导体三元化合物 $A_xB_yC_z$ 的普遍式，式中 a, b, c 表示 A, B, C 原子价电子数，n 为整数，这普遍式有么类化合物， $A^{II}B^{III}C^{III}$ 型如 $CuGaSe_2$, $AgFeSe_2$, $CuInTe_2$ 等， $A^{II}B^{III}C^{III}$ 型化合物，如 $CuFeS_2$, $AgFeTe_2$ 等。

$A^I B^V X^{\text{IV}}$ 化合物, 如 CuSbSe_2 , AgSbSe_2 等。

也可以按周期表来配, 只要化合物能满足公式 $\frac{n}{a} + b = 8$, 它就具有半导体的性能。

na = Ⅲ至Ⅴ族中每个化合物中分子中的原子数。

n_c = 假电子数的总和。

b = Ⅲ至Ⅴ族的反方向的键数目的数目。

如 Bi_2CuN_9 就是半导体。

3. 氧化物和尖晶石类 如 Cu_2O , CoO , NiO , TiO_2 , Fe_3O_4 , BaTiO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 , NaTaO_3 , KTaO_3 等。

4. 固溶体半导体: 如 $\text{Si}-\text{Ge}$ 合金或 $\text{Si}-\text{AsP}$, GaAs 或以 $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ 为基, 以 $A^{\text{II}}B^{\text{IV}}$ 为基的固溶体是半导体。还有如 $\text{InAs}-\text{InSb}$, $\text{GaSb}-\text{GaAs}$, $\text{AlAs}-\text{GaAs}$ 等。

5. 玻璃态半导体。如碲酸盐 $\text{Te}-\text{As}-\text{Se}$, $\text{As}-\text{Se}-\text{Te}$ 体系等。

6. 有机半导体: 如高分子半导体。不久前苏联合成了一种人造塑料半导体, 这种用聚合物制成的半导体比一般半导体更稳定, 处理也更容易, 原料是聚乙烯, 见在450°K 经紫外光照射下便产生了导电, Ge-样半导体性能。

另外, 关于薄膜半导体的研究正在进行, 苏联学者对 InSb 及 Te 的薄膜物理性质进行了研究。

主要参考资料: “对半导体材料研究的一些意见”
1959年第16期科学通报。

三、半导体材料的制备

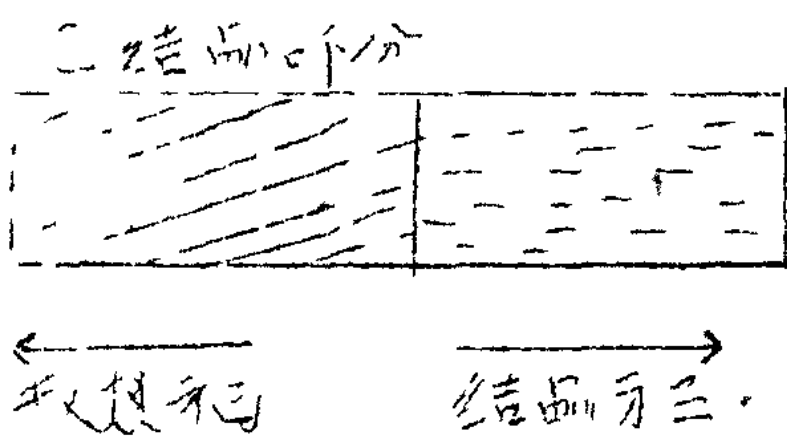
目前在半导体材料制备方面, 锗和硅较成熟, 因此这里作简略的介绍。

用作半导体的材料必须是纯度很高的, 因为半导体的性能, 随杂质多寡和类型而改变, 因此, 一般步骤是先由化学制备得到较纯的物质, 然后, 用物理方法提纯, 使纯度达到半导体材料的要求。

在各种精煉法中，结晶物理提純法居首要地位，杂质在基質* 性质中存在的分凝現象——杂质在固溶基質中的溶解度和液态基質中的溶解度有些不同，例如大多数物质喜欢在液相中生长，当一端开始缓慢凝固时，杂质便向液相那端跑，这就是此类提純法的原理。

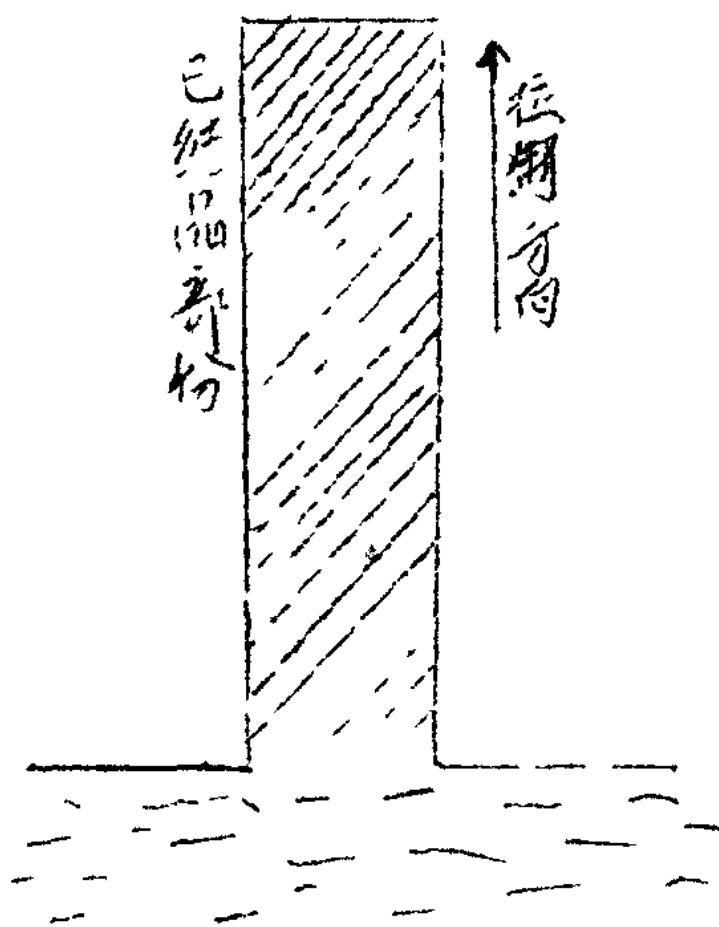
下面介绍几种半导体材料制取中最主要的结晶过程。

1. 平衡定向结晶法——如图1所示



取圆柱形试样或任何形状的试样，加以溶化，然后由一端缓慢冷却，则会得到杂质含量，在长度上逐渐变化的试样。

2. 当熔融物控制其成分有变化的晶体方法——如图2所示：杂质在炉中的熔剂内溶化，然后熔剂中放入成分与熔剂物相似不大的晶种溶化后，把晶种缓慢向上移动，晶体就带着熔剂物核，熔剂物进入温度较低区域时，便逐步结晶，长形晶体中杂质含量也是沿长度而变化的。



用结晶法提純制取具有一定导电性的半导体，只要加熔剂物中加入杂质，这样可制出沿长度具有交替变化的导电性能。

3. 区域熔煉法。把所要研究的材料个别部分（区域）溶化，随着该区域溶化的推进，在区域前便发生提純，在区域后则发生结晶，因此，杂质则沿区域长度而分配，造成成分，与双晶法相比其导电性较小，但只需要几次，成分就会提純。此外，与普通的多次分步结晶法相比，区域熔煉法有很多优点，如：节省时间，不必在每步都进行提純。

其纯的部分同原含量高的部分分离。如图所示：

已结晶部分 熔化的部分 固态原料



熔化的部分的推移方向

对於区域熔炼法有很多研究，可看科学新闻1957.33 p4-8
硅和锗的制备。

一、硅的制备

1 原料的来源。硅在地壳中含量占 $10^{-4}\%$ ，属于分散元素，其分布很广，可从硅的许多废料（硅灰，二硅器内残渣及煤矸物浸出后的滤饼），煤加工的产面积灰与（灰分，沥青，煤焦油及焦炉化学工业的氨水），以及发生微量的煤灰和煤烟，以及动力煤燃烧时灰和沥青中都会含有硅，但原料中硅含量极少，只有万分之几。有时甚至到十万分之二，但硅很容易收集。硅的化合物也容易和多种试剂作用，同时，硅的性质不同，便于提纯，这些特性弥补了硅在原料中含量低的缺点。

2 制备方法

(1)制取四氯化硅：在制取四氯化硅方法很多，可从氯气中将硅燃烧或从二氧化硅与盐酸的混合物加热而制得。



从矿石或烟道灰中制取四氯化硅方法也很多，这些方法随原料不同而不同，以下举一例来说明：从煤灰和烟灰中提取硅。在某些情况下，可用盐酸处理原料热解生成 SiCl_4 （以浓盐酸在加热到酸的沸点的条件下，因为四氯化硅沸点低（ 53°C ）因此加热后，四氯化硅很容易挥发，然后回收在冷凝器中而被获得。在这种情况下，硅和大部分元素氯化，Cl, Cd, Zn, Pb, Si等分离出来），但用酸处理并不能保证全部回收，因此可采用分馏法——加碱及熔剂并有氯化硅或氯化硅在以下例述区域熔炼法，或加碱熔炼法。现在主要介绍还原熔炼法来制取。先将烟灰和煤灰同 CaO , CaCO_3 , Na_2CO_3 及煤灰混合并燃烧（其中 CaO 是还原剂， CaO 和 Na_2CO_3 是熔剂），然后生成硅的熔体，然后通入氯气或加入 FeCl_3 溶液（氯化硅起催化作用）使熔体溶解，将所得溶液中加入 H_2SO_4

和 7.1% 的 HCl (加入 H_2SO_4 主要使反应完全, 同时, 这里必须加入 7.1% 浓盐酸, 因为高酸度低于 6.2% 时, 会形成四氯化硅即水介面析出水后的二氯化硅, 而二氯化硅不容易和苯胺分开) 然后加热蒸馏, 得挥发性氯化物则被苯胺馏得, 所得的馏出物分为两层, 上层大部分是 HCl , 下部是粗四氯化硅, 两层中析出 Al_2Cl_3 。

(2) 纯化四氯化硅。如果四氯化硅^精含有 $AsCl_3$, 这杂质是很有害的。因此必须把杂质除去, 主要方法有两种: 第一种是精馏法, 即把所制得四氯化硅放在由石英和耐烧玻璃制成的柱状塔中, 在精馏塔中放入附有氧化铝料。当粗四氯化硅通过时, Al_2Cl_3 被 Cl_2 还原, 生成砷化物 As_2O_3 或砷元素砷以在底部表示, 而其余馏出可除去砷。第二种方法是硫酸萃取法, 由于 $GeCl_4$ 和 Al_2Cl_3 在浓硫酸中溶解度不同。当通入饱和氢气用硫酸萃取时, 因为 $AsCl_3$ 被氧化而生成砷酸, 这样砷和 $GeCl_4$ 分离来 $AsCl_3 + 4H_2O + Cl_2 \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 5HCl$, 为了使反应完全, 所以必须在低温 ($0^\circ C$ 或更低) 进行。

(3) 二氯化硅的制取。把从 (2) 制得高纯度的四氯化硅, 经水介面得 $GeCl_4 + (2+11)H_2O \rightarrow GeO_2 \cdot 12H_2O + 4HCl$ 水介面时必须保持得很清洁, 因此必须用高纯度的水以及耐和二氯化硅很稳定容器中進行。否则 GeO_2 被一些杂质污染。水加后進行加热, 温度在 $15:200^\circ C$ 下进行, 使 GeO_2 完全脱水。

(4) 三氯化硅的制取。主要用氢气还原 GeO_2 , 反应在石英管内进行, 为了减少副产物氯化物 (GeO) 的生成, 因此反应必须逐步进行。 $GeO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons Ge + 2H_2O$
 $GeO_2 + H_2 \xrightarrow{600-800^\circ C} GeO + H_2O$
 $GeO + H_2 \xrightarrow{900-950^\circ C} Ge + H_2O$

(5) 纯化硅。使硅适合于制造半导体器件, 这里用单晶硅法, 因为熔点较低 ($936^\circ C$) 因此可放入石英坩埚或石墨坩埚中熔化, 然后放在真空或氢气, 氩或氦气中冷却, 拉引成单晶硅。用这种办法提纯单晶硅直径可达 50 毫米, 长可达 100 毫米。其中杂质电阻率约为 $55-60 \Omega \cdot cm$, 即纯度为 99.9999% 。

二、硅的制备

1. 原料制取：硅在地壳中占有27%，供给制原料也是无穷无尽的——水、石英、纯净的砂等。开采成本很低，但硅的熔点很高，不便于提纯，当冶炼时，杂质很容易溶入硅中，所以不能用坩埚区域熔炼法。

2. 制备方法：

(1) 首先用化学方法，除去天然 SiO_2 中的酸、碱、碱土金属和碱土金属的氧化物，而制得纯度很高的 SiO 。

(2) 从 SiO 制得高纯度的硅：总的原则是制得各种硅的氯化物 (SiCl_4 、 SiI_4) 或氢化物 (SiH_4 、 SiHCl_3)，利用它们的沸点低，易挥发性质进行分馏精制，再经还原或热分解制得硅。

(i) 用酸处理：因为硅的单质和王水以及硫酸、硝酸、磷酸和氢氟酸都不起作用。因此可以把硅单质和其他杂质分离开来，达纯度达到97.95%—99.97%，但用这方法，不可避免保有了某些杂质（因某些杂质也不和酸起作用的原因）同时用这方法，在提纯过程中在技术上也存在很多困难。

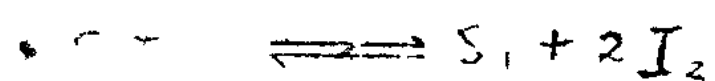
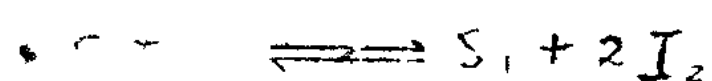
(ii) 还原法：A. 用金属还原法 可用比硅的标准电位高的一些活泼金属还原剂：Mg、Zn、Na 等来作还原剂，还原 SiCl_4 ，可以制得硅，但其中以 Zn 作还原剂最好，主要反应是锌蒸汽和四氯化硅相互作用 (800°C — 900°C) 生成所形成的结晶，然后用酸洗，除去一些杂质，可以制得纯度达到97.98%—99.99% 其中不含氢和五价元素，反应式如下：
$$\text{SiCl}_4 + 2\text{Zn} \longrightarrow \text{Si} + 2\text{ZnCl}_2 \quad (\text{iv})$$

B. 用氢还原法：制得极高纯度的硅，用氢气还原法最好，因为杂质氢，可通过预热至 350°C 的钨石棉或载体的氧化铝作为接触剂，能使氢中极微量的氧变为液体态空气冷凝而充分除去。反应如下：



这方法唯一的缺点是反应速度太慢。

(iii) 热分解法：主要把硅的氯化物和硅烷分解而制得硅：反应如下：



用以上制得硅，总难完全除去对半导体有很大影响的杂质——硼，硼的含量一般决定半导体材料的品位，所以，如何有效把除去，目前最成功的方法是湿氢法，即在湿氢（含微量水蒸气的氢）气氛中进行无坩埚区熔，使硅中的硼以氯化物形态挥发掉。

(3) 硅的纯化：为了制造具有一定物理性能的硅，也必须用物理精制法来加以纯化。这里主要介绍的是控制结晶法，硅的单晶可由直径下（ 10^{-4} 厘米水银柱）的石英坩埚中熔化的熔融物来控制。但这方法不好，因为硅的熔点很高，当用坩埚加热时，很容易把杂质也熔融而渗入硅中，所以最好用垂直状态下的区域熔炼法。

参考资料

稀有元素冶金学

科学新闻：1959 年 27 期

1959 年 33 期

化学通报：第 4 卷第 4 期 1958.

化学通报：1957 年第 6 期

科学通报：1957 年第 16 期

专题文献编半导体材料制备：1959 年 5 月

四、半导体的应用

半导体的应用是非常广泛的，由于半导体的应用介决了科学上介决不了的许多问题，而且随着半导体理论的发展用处也在不断的广泛。下面简单谈一下半导体的应用

半导体最简单的用处是在无线电通讯或是广播事业中用来做检波管，如矿石收音机中的矿石就是最简单的一种半导体，它能将电磁波很快地整流变成电流驱动耳机或喇叭发出声音的电流，而现代的半导体可以制得比矿石的效能高得多。

另一种应用就是利用半导体整流把交流电变成特种用途的必需直流电，由于近代半导体效率的提高，体积小，构造简单，用它来整流，特别是需要供应大电力的整流时，比用其他方法整流有优越的地方。最近半导体整流器获得了新的发展，

区了新型的半导体整流器组合起来，已经可以用来供给大电力了。例如：一个供电几十瓩的半导体整流器组合只有手提包大小，而同样的电力发电机都有一个小房间一样大，把接头接到半导体适当的地方可以代替三极管，半导体电子管和一般真空管比较起来，体积小，十分轻，构造简单又坚固，一般真空管易损坏（在强烈的振动下）而惟有半导体电子管可以不受损害，而照旧工作，其另一个优点是消耗电量小，半导体电子管代替真空管有十分重大的意义，电子计算机中一般有几千万电子管，用半导体代替电子管，不但大小缩小计算机的体积，而且它的各种性能也提高了，许多真空管不能解决的问题如雷达中的杆控问题，用了半导体也得到了很好的办法，由于半导体有受了光和热导电性显著增高的特点使它得到了一系列的应用，半导体精密温度计可以测量半公里以外人体发出的热，可以测量很小物体的温度如树叶的温度，或是变化很快的温度，测量气流的温度，所有这些普通温度计所办不到的，此外还可以利用半导体温度计从电流的变化测出温度变化，因此，可以让电流沿电流线供出，造成遥控控制条件。

凡是利用半导体来反映温度变化的器件，我们统称为热敏电阻，热敏电阻另有一个重要广泛的应用：我们知道电流愈大，就会把半导体烧得愈热，这样就把电流大小变化和半导体导电能力变化结合起来，利用这个原理，已经能够制成各种特殊的电子性能的热敏电阻，用在电工、电讯、自动化方面，半导体可以有自动调节和自动控制作用。

光敏电阻：光的射激可以使半导体中束缚的电子变成为自由电子，这样可以察觉得很微弱的光，而且利用半导体可以度量各种看不见的光来量度它们的强弱。利用光敏电阻来觉察相当暗的物体，例如汽车、军舰等，由于用光敏电阻可以看到红外线，这样可利用红外线来传递信号和无线电相比有避免被人干扰和截获的好处，光敏电阻还可以利用各种各样的机械自动化装置上，基本定理就是光来影响通过光敏电阻射变为电的变化，这种电的变化可以很方便地控制机器的操作。