

100-5-17
序

1959年在北京大学物理系開設了一門新課“半导体材料”。次年首次讲课结束后，师生合作，编写了一本教材，内容仅限于讲述锗和硅这两种材料。此后该课有了较大的扩充和改进，本书乃是在目前课程内容的基础上写成的。究竟教学大纲如何才好，还有待探索；加以作者本人学识有限，故本书实在不成熟，定有许多缺点。请诸大家酌情使用，深望来信批评指正。

本书主要是为综合大学物理专业学生写的，也希望能供高等工业院校学生和专门工作者参考使用。内容主要是讲述半导体材料的制备和特性、杂质和缺陷对半导体性质的影响、杂质和缺陷的运动规律以及对它们的控制等方面的原理，也介绍了一些实际工艺和测量方法。此外，有些补充性章节，如化学制备等，属一般介绍之类。

本书前五章中用了1960年所编教材作为一部分素材，本校半导体物理专门化1955级的许多学生参加了当时的编写工作。本书第一章是他们起草后经作者修改的。

第三、四章大部分及第五章一部分内容的初稿是陈轶雄同志执笔的，她并参与全书的整理加工工作。

在本书的编写过程中，中国科学院林兰英先生给作者以不少鼓励和帮助。同时，作者也得到清华大学李志坚先生的帮助。南开大学赵香笙、李长健，复旦大学屈逢源、包宗明，清华大学应联华、庄同曾，厦门大学周必忠，中国科学院崔仙航诸位同志都看过部分原稿，提了许多有益的意见。本校半导体物理教研室不断关心本书的写作，组织了多次讨论，许多同志都给过很多帮助。吾师黄昆先生审阅了原稿，使作者受到很大教益。黄敏先生也提出过宝贵的建议。在这里作者谨向他们表示感谢。

作者 1962年4月

上册目录

序	19
引言	1
第一章 锗和硅的化学制备	2
§1 锗的来源、富集和制取	2
§2 硅的来源、制取和化学提纯	6
第二章 锗和硅的区域提纯	16
§3 分凝现象	17
§4 正常凝固	21
§5 区域提纯原理	30
§6 锗的区域提纯	38
§7 硅的区域提纯	44
§8 材料纯度的鉴定	52
参考文献	55
第三章 锗和硅的单晶生长	57
§9 从液相中生长单晶的过程和理论	58
§10 锗和硅的单晶生长方法	78
§11 生长锗、硅晶体的新方法	84
§12 单晶的检验和晶向测定	91
参考文献	94
第四章 半导体中的位错	97
§13 位错的产生	99
§14 减少位错的方法与生长无位错的锗、硅单晶	110
§15 位错对半导体电学性质的影响	114
§16 位错对原子过程的作用	120
§17 位错的检验和位错密度的测量	123
参考文献	128
第五章 锗和硅中的杂质	131
§18 锗和硅中杂质的物理化学性质	132
§19 杂质在晶体中的分布与掺杂	145
§20 获得均匀电阻率的方法	161
§21 锗和硅中的非 III 族、非 V 族杂质	173
§22 电学性质的测量	181
参考文献	204



引 言

半导体材料是多种多样的^①，其中锗和硅在近十多年来的科学研究和技术应用中占有特别重要的位置，这与晶体管的迅速发展有密切的关系；相应地在锗和硅材料的制备及其性能控制方面获得了许多重要的进展。其中包括提纯（特别是区域提纯）、单晶生长、杂质的研究和控制、缺陷（包括位错）的研究和控制等等。其他半导体材料，尤其是化合物半导体的研究规模和应用范围也越来越扩大。其中Ⅲ-V族化合物得到很大的发展和重视。化合物半导体材料除了与锗、硅等元素半导体相似，有着提纯、晶体生长、杂质和缺陷的控制等问题之外，还有化合物的合成、化学比的偏离等问题。

在本书的编排上，企图把按材料的种类（如锗和硅、Ⅲ-V族化合物、氧化物和硫化物等），与按专题的划分（如提纯问题、单晶生长问题、位错问题、杂质问题、化合物的合成问题、化学比问题等）结合起来讲述。至于锗和硅的基本物理性质，在有关的半导体物理的书籍[例如黄昆、谢希德著“半导体物理学（1958）”]已有所介绍。故本书只着重讲述杂质和缺陷对半导体性质的影响。另辟一章介绍Ⅲ-V族化合物的特性，也是侧重于它们与锗、硅之不同处。

半导体材料中杂质和缺陷对材料的性质有着根本的影响，本书的中心问题是研究它们的运动规律及如何利用这些规律来控制它们。提纯、单晶生长、化学比偏离的控制等均与杂质、缺陷密切相关。杂质和缺陷除了独自地运动和起作用外，它们之间还会发生相互作用、除了在有关章节中讲述外，在最后一章还补充介绍一些近来在这方面的研究成果。

^① 可参阅林兰英，物理通报，3期，103页（1960）；吕狄龙，汪炳南，科学通报，16期，508页（1959）。

第一章 鍺和硅的化学制备

本章簡要地介紹鍺和硅的来源、制取和化学提純的一般情况。由于本书主要是为物理系学生和从事物理方面的工作者而写的，因此这里不准备闡述有关化学制备的理論^①。

§ 1 鍺的来源、富集和制取

在地壳中，鍺的含量約占百万分之二，并不比鋅和鉛少。由于鍺分布得极为分散，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，开采制备得不多，因此，人們常称它为稀有元素。

鍺的来源主要有三方面：(1) 在一般的煤中常含有微量的鍺，有的煤含得多一些，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。当煤燃燒后，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) 在一些金屬矿，如閃鋅矿、銅矿、铁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($4Ag_2S \cdot GeS_2$)矿中含鍺达6%；在鍺石($7CuS \cdot FeS \cdot GeS_2$)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%。不过，这些矿是很罕見的。

^① 本章中不給出原始文獻。可參閱總結性文章及书籍：H. II. 薩仁等著，楊善濟、汪炳南等譯，鍺硅及其应用(譯文集，1958)；J. M. Wilson. Progress in Semiconductors, vol. 3 (Edited by A. F. Gibson, P. Aigrain, R. E. Burgess, 1958), p. 27; Ю. М. Шашков, Металлургия Полупроводников (1960), глава II.

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。

由于鍺的來源是各色各样的，因而提取的方法也是多种多样的。下面只简单介绍一下某些重要的方法。因为鍺是分散的稀有元素，在煤或金属矿副产品中的含量是很微的，所以首先要进行富集的手續，下面分别介绍。

(1)煤中鍺的富集。工业上使用含鍺的煤时，可以通过各种各样的方式来获得鍺。煤在工业应用中所起的化学变化，可分为干餾、燃烧和氯化三种。就是要从这样一些化学变化的产物中来提取鍺，这些反应物主要包括烟灰、焦炭、煤焦油和氨水等四种。

燃烧和氯化导致鍺集中在烟灰中，收集的办法是在炉子的口外装一段冷却管，热的烟灰就在管壁处沉积下来。可以设法限制气体的逸出，以减少损失。另外也还会有一些鍺仍留在炉渣中。

干餾时可以从煤气中得到含鍺的煤焦油，同时鍺也会随着煤气喷了出来。可以在炉口装一喷头，用循环的氨水来收集煤气，然后把氨水和煤焦油分离，其中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鍺了。这样得到的氨水和煤焦油中都含有相当数量的鍺。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鍺的很好的原料。在炉内剩下的焦炭中也含有一些剩余的鍺，不过从其中直接提取鍺比较困难。应该指出，上面所讲的某物中有鍺，全是指化合物状态存在的鍺，因为在较高的温度下鍺是不能以单质态存在的。

(2)金属矿物副产品中鍺的富集。在锌矿、铜矿等矿物中含有微量的鍺，冶炼的方法大致可分为：(i)铜矿冶炼——含砷或硫的铜矿在砷或硫挥发时，鍺几乎不挥发，残留于矿渣中；或把矿物放在反射炉中熔炼时，得到含鍺的烟灰；把反射炉的熔渣进一步进行

挥发提炼处理时，则锗又跑到烟灰中去。(ii) 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。(iii) 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。

通过富集过程之后，含有锗的各种中间产物如烟灰、氨水或煤焦油，就成为进一步加工的对象了。

图 1.1 表示在富集以后制取锗的某种过程的示意图。虽然制

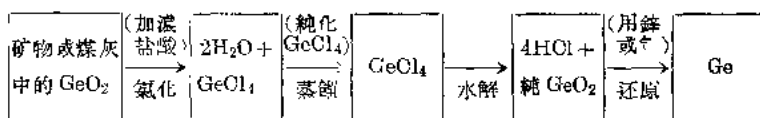
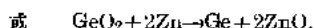
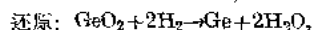
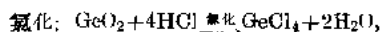


图 1.1 由矿物或煤灰中的 GeO_2 制取锗的过程的示意图。

反应式表示如下：

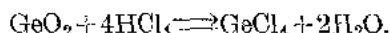


取的方法可以有許多种，但一般最后都归结到制出纯二氧化锗上。此处介绍的方法是氯化蒸馏法。

氯化蒸馏法是一种较好的方法，由于四氯化锗在常温下是液体，常压下的沸点较低，而且在它沸点附近的温度区间内，其他不少氯化物的蒸气压都较小，因此易于简化设备和可以提取较纯的四氯化锗。

氯化蒸馏法包含二步：一步是氯化，一步是蒸馏。

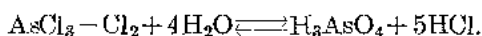
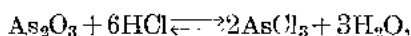
氯化剂可用盐酸或氯气，前者反应式为



这个过程是可逆的，如果加高温度，则反应向右方进行。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回流。这样可使反应物保持

有一定的酸度，因為酸度的下降不利於向右方反應的進行。一般情況下，以 11 克當量濃度較為合適。但是氯化速度不宜太快，所以反應溫度不宜太高。

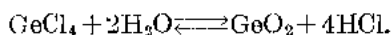
同樣在下一步的蒸餾過程中，也要求較大的酸度和不太快的蒸餾速度。蒸餾時氯化氫和四氯化銻一同跑出來，冷凝後分成二層：上面為氯化氫，下面為四氯化銻。可惜三氯化砷的沸點在四氯化銻的沸點附近，所以四氯化銻中含有砷，必須進一步處理。所用的辦法是在四氯化銻中加入濃鹽酸，並通入大量氯氣，使生成砷酸，它留在鹽酸溶液內。反應式如下：



應該指出，再強的鹽酸，再多的氯氣，也不能和四氯化銻起化學反應，因此這樣處理過的四氯化銻中含砷量就大大降低了。以後再把四氯化銻進行多次精餾，就得相當純的四氯化銻了。

還有一種除砷的方法，就是在精餾過程中，在精餾柱中填充了純銅或純鋅。如在精餾前每噸有 10 克砷，則精餾後每噸只有 0.1 克了。

把經過精餾提純的四氯化銻再用純水（三、四級的蒸餾水）進行水解，即可得到二氧化銻，反應式如下：



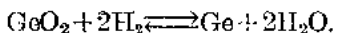
反應是放熱的，為了使反應向右方進行，必須冷卻容器。

最後應強調指出，以上過程中一切容器必須高度清潔，容器內也不能有雜亂氣氛，才能保證高純二氧化銻的獲得。

經過氯化精餾法處理後水解所得的二氧化銻或尚未水解的中間產物四氯化銻，再進行還原即可得到銻。常用如下的二個還原方法：一為氫還原法，一為鋅還原法。

(1) 氫還原法。將二氧化銻裝入石英船或石墨船，再放到石英

管中，通入純的氫氣，在 600—650°C 下還原。反應式如下：



反應的終止與否，以是否還繼續產生水為標志。一般這段時間約需 5 小時左右。還原完後，再在 850°C 高溫下灼燒半小時，以後就慢慢冷卻，直到室溫時停止通氫氣，即可得到暗灰色粉末狀的鍺，純度^①可以達到 4—5 個“9”。還原過程中有微量的二氧化鍺及鍺的氯化物揮發出去，不過損失還不到百分之五。

應該指出，氫氣的純化是個重要問題，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態空氣的冷阱，則效果將更好了。

(2) 鋅還原法。在石英管中裝有原料四氯化鍺，通入鋅蒸氣，以惰性氣體作為攜帶氣流，加熱至 950°C 即可。

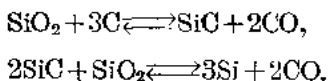
此法較氫還原法較差一些，一是不易得到很純的鋅，二是反應時有生成鋅鍺合金的危險。

經過氯化、精餾、水解和還原所得到的鍺，就能作為進行區域提純（見第二章）的原料了。

§ 2 硅的來源、製取和化學提純

硅的資源比鍺更豐富，約占地殼的 20%。硅的來源主要是石英砂（SiO₂）。自然界各種礦物中也含有大量的硅酸鹽。

硅的製取方法一般是把石英與焦炭放在高溫電爐中還原，反應式如下：



^① 關於純度的表示法，見第二章開始時的註。

这种方法所取得的硅的纯度一般在97%左右，所以还要再进一步提纯。

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来还原二氧化硅。

与锗不同，目前大批生产高纯度硅主要是靠化学提纯的方法，因此对用化学方法获得高纯度硅的研究得到很大的重视，曾经发展了多种方法，但其中几种主要的方法具有同一线索：先从二氧化硅还原得粗硅（见前述），对粗硅进行酸洗除去杂质，然后制备硅的卤化物或氢化物，再对它进行纯化，最后还原或热分解得到高纯度硅。

为清楚起见，我们把硅的提取与化学提纯过程用图1.2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，或用碳精电极在高温下电解已熔的二氧化硅的办法来提纯，但前者需要很大的设备费用，后者因为不可避免的要与电极材料反应产生碳化化合物，因此目前很少应用。

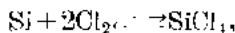
用焦炭还原获得的硅可以用酸洗法进行第一步纯化，方法是在盐酸和硝酸的混合液中加热处理，再用氢氟酸与硫酸混合液加热处理，用以除去表面的杂质和二氧化硅，两次处理之间要用水充分洗涤，如此重复处理，最后洗净烘干。经过酸处理以后的硅，纯度能达到99.8—99.9%，这就可做为进一步提纯的原料。

下面分别介绍获得高纯硅的几种化学提纯方法。

1. 四氯化硅的锌还原法

这方法包括：

(1) 制 SiCl_4 。可由酸洗过的硅或粗硅与氯气在450—500°C时反应获得 SiCl_4 ，反应式为：



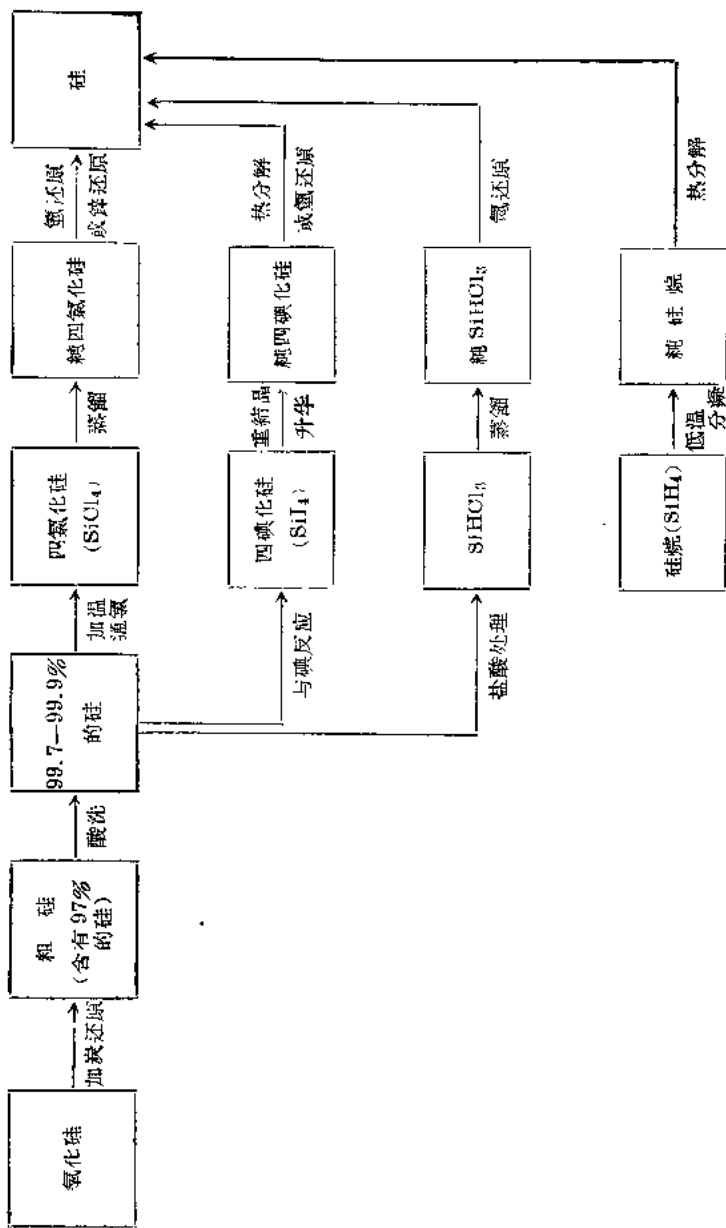


图 1.2 由石英砂(二氧化硅)制取硅的过程的示意图。

SiCl_4 是无色液体。

(2) 提纯 SiCl_4 及 Zn 。这种方法所获得的硅的纯度基本上是由 SiCl_4 及锌的纯度决定的。下面分别谈谈 SiCl_4 与 Zn 的提纯过程。

由粗硅与 Cl_2 反应而获得的 SiCl_4 必须经过纯化，可用蒸馏精制法除杂质 Fe , Al , Ti , Cu , Mg 等的氧化物；在 SiCl_4 中加铜粉及水银，加热得蒸气，经冷凝后流回原容器，经一段时间后硅的氯化物为铜粉及水银作用成高沸点化合物，对它再进行精馏，就可除去硅的氯化物。

这样得到的 SiCl_4 ，其中主要的杂质是碳的氯化物，通常可用下法除去：把 SiCl_4 气化后通入充填着石英片的用石英制的热分解炉，温度约 $975\text{--}1200^\circ\text{C}$ ，滞留时间为 $1\text{--}5$ 秒。这样，碳的氯化物便分解了，而 SiCl_4 在这温度下不会分解，此后再依靠蒸馏，便能进一步将杂质的热分解物除去，获得高纯度 SiCl_4 。

一般采用电解法以及精馏法来提纯锌，最近也有人采用区域提纯的办法。

实际上， Zn 的纯度对 Si 的纯度起着决定性作用。试验表明，当 Zn 纯度为 99.99% 时，获得的 Si 的纯度能达到 $99.999\text{--}99.9999\%$ ，当 Zn 的纯度为 99.999% 时， Si 的纯度可达到更高一级，但把 Zn 的纯度提高到 5 个“9”或更高是更困难的，即使得到了比较纯的锌，但获得的 Si 还要受到锌的污染，即使以后加以酸处理，也总难以彻底避免污染。

(3) Zn 还原 SiCl_4 。 SiCl_4 经过蒸馏提纯后，需要把它还原为硅材料。

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：(i) 它本身具有足够高的纯度，(ii) 它和硅不会形成硅化物，(iii) 产品与过量试剂及副

产品容易分离, (iv) 它的价格比较低廉, (v) 对反应器皿不会起作用。鋅能较好地满足这些要求。实践表明, 此法确能用于产量较大的工业生产。图 1.3 给出一个实际应用的简单装置。电炉是用

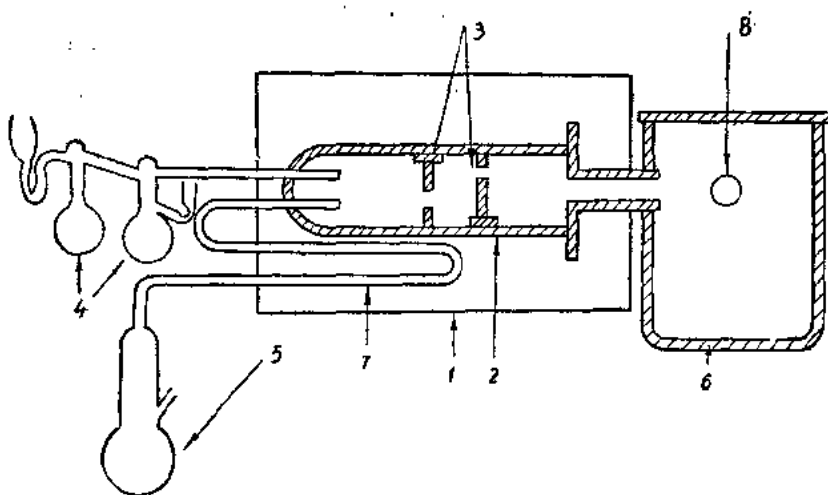
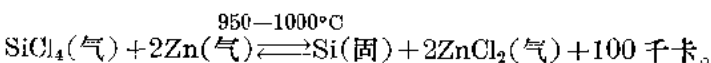


图 1.3 四氯化硅鋅还原法的简单装置。

1—电炉, 2—反应管, 3—擋板, 4—Zn蒸发器, 5—SiCl₄蒸发器, 6—收集 Si 和 ZnCl₂ 的收集器, 7—SiCl₄ 预热管, 8—通至收集 SiCl₄ 的冷凝装置。

耐火磚砌成的。擋板、反应管、收集 Si 和 ZnCl₂ 的收集器以及 SiCl₄ 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, 擋板用以控制气流速度, 收集 Si 和 ZnCl₂ 的收集器直径 30 厘米、高 61 厘米。Zn 蒸发器和 SiCl₄ 蒸发器是用透明石英玻璃制成的。反应式为:



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% (即该系统在平衡时有 98.2% 的 Si 以单质 Si 存在), 因反应式右方气体的克分子数较小, 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时间较长，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，需要选择适当的装置与反应条件，例如加挡板与用一适当长的反应管，以增加反应物在反应管内滞留时间，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纯度，故反应温度必须在锌的气化温度 ($907^\circ C$) 以上。

利用上述装置，连续反应 30 小时，用 65—68 公斤锌可获得 7 公斤硅，可见产量还是较大的。

锌还原法获得的硅一般是针状结晶，自反应管内取出后须加以与前述相同的酸处理，以除去锌及其他可溶金属及微量的 SiO_2 ，所用的酸的纯度要足够高。酸处理后加以烘干。

2. 四氯化硅的氢还原法

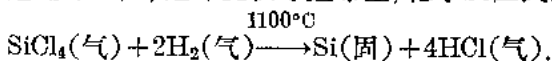
由于目前极纯的锌中也总含有微量杂质，并且锌难免要对硅有所沾染，因此，要制成高纯硅，用锌还原法是有困难的。但是，若采用氢还原四氯化硅，由于氢可以提得更纯，不含金属杂质，也不沾染硅，所以可以获得比采用锌还原法所得到的更纯的硅。

这方法包括：

(1) 制 $SiCl_4$ 。这点在前面锌还原法中已讲述过了。

(2) 提纯 $SiCl_4$ 及 H_2 。 $SiCl_4$ 的提纯已在锌还原法中介绍过。获得纯氢的办法也在 §1 中谈过了。

(3) 用 H_2 还原 $SiCl_4$ 。将高纯度 $SiCl_4$ 与氢的混合气体在 $1100^\circ C$ 的钼带上起还原反应，硅即沉积于钼带上，化学反应式为：



至今，用这种方法已经获得过 8—9 个“9”的高纯度硅，用它直接拉单晶后的电阻率为 100—150 欧姆·厘米。它的主要杂质是硼

和磷。由于用区域提纯法不易除去硼(见第二章),故如何在 SiCl_4 中进一步除去硼,是一个需要解决的问题。

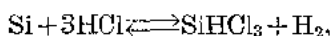
目前这个方法的缺点是反应速度慢,在一般设备条件下,进行数十小时的化学反应只能获得几十克的硅,并且氢的实际消耗量也较大,而获得高纯度的 H_2 也是一件麻烦的事。为了加快反应速度,要用的 H_2 一般比 SiCl_4 多数十倍。

最近有人在 SiCl_4 与 H_2 的混合气体中用火花放电的办法来促使还原反应的进行,这样能提高反应速率。然而,这方法的生产率仍是较低的。

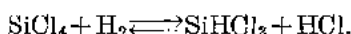
3. 三氯甲硅烷的氢还原法

这个方法在许多方面与 SiCl_2 的氢还原法类似。此法包括:

(1) 制三氯甲硅烷(SiHCl_3)。用盐酸处理粗硅,进行下列反应:

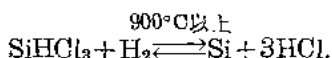


就得到 SiHCl_3 。也可由在高温下用 H_2 处理 SiCl_4 得到,反应式如下:



(2) 提纯 SiHCl_3 。用分馏提纯的办法来纯化所得到的 SiHCl_3 。

(3) 用 H_2 还原 SiHCl_3 , 还原过程的反应式如下:



这方法也能获得较高纯度的 Si 。

4. 四碘化硅的热分解法

在提纯上 SiI_4 有比 SiCl_4 优越的地方,所以有用 SiI_4 来获得高纯硅。在硅的卤化物中, SiF_4 , SiBr_4 , SiCl_4 都是到很高温度才能分解,相对讲来,分解 SiI_4 就比较容易,因此可以采用热分解法。

这个方法包括:

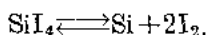
(1) 制 SiI_4 。 SiI_4 是粗 Si 和 I_2 在 $750-850^\circ\text{C}$ 的温度下反应生成, I_2 的纯度应尽可能高一些,因为 I_2 的量在 SiI_4 中占的百分比

很大。一般采用的 I_2 是经过升华法纯化的。

(2) 纯化 SiI_4 。将所得到的 SiI_4 进一步纯化，一般采用以下二个步骤：(i) SiI_4 在极纯的无水甲苯中再结晶。用这种方法对除去 SiI_4 中的 Fe, Cu, Al, Mg, Mn, Ti 杂质很有效，并且能使 B, Cu, Na, Ni, P, V 等杂质减少到不能用光谱分析法检查出来。(ii) 再结晶以后，再用真空升华法进一步纯化，有效地除去 Al, Mn, Ti, Mg 等杂质。

经过这两步纯化手续后， SiI_4 中的绝大部分杂质已无法用光谱分析检查出来。但是如何对 SiI_4 进一步提纯，尤其是去掉杂质硼，仍是一个重要问题。由这里就可看到 SiI_4 法比 $SiCl_4$ 法优越的地方，因为 SiI_4 在常温下是固态，而熔点又很低，所以很容易对 SiI_4 进行区域提纯，可以有效地除去 SiI_4 中的 B^①。

(3) 热分解。一般是使 SiI_4 通过 1000°C 的石英管，石英管中置以钽带或钽丝，则 SiI_4 就在钽的表面分解，Si 沉积于钽表面上。反应式如下：



这是可逆反应。温度越高，则分解率越大。如果在 1500°C 左右，则分解率就相当大了。但是，这时 Si 将成为液态，并且 Ta 将与 I_2 和 Si 起化学反应；另一方面温度这样高，将会带来很多工艺上的困难，所以一般使它在 1000°C 左右分解。这时，为了使反应达成率提高，一般采用减压的办法（抽高真空）来提高分解率，但这时分解率仍是较小的，大约为数十分之一。由于实际的反应不是平衡反应，所以实际的分解率还要比这数值小。

曾有人用 W, Mo, C, Ta 等各种不同材料来促使 SiI_4 的热分解，结果发现，在 Si 与 Ta 交界处沉积出的 Si 与 Ta 的合金层最

① B 在 SiI_4 中的分配系数为 0.16，故能有效地进行区域提纯。分配系数与区域提纯的关系见第二章。

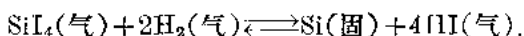
薄，約為 0.017 毫米，而用別的材料則形成較厚的合金帶，所以 Ta 是比較合適的。

用 SiI_4 熱分解法可以獲得 8—9 個“9”的高純度 Si。這個方法的優點是： SiI_4 的製造及提純比較簡單，並能用區域提純的方法有效地除去 B，又能製成較大的棒狀晶體，可以很方便地直接用來進行無坩堝區域提純（見 § 7）。

這個方法的缺點是：反應的平衡達成率很低，並且 SiI_4 中只含有 5% 的 Si，故生產率較低，又 I_2 較貴，雖可回收，但總有一定損失。

5. 四碘化硅的氫還原法

它的反應式是：



這個方法具有與 SiI_4 熱分解法相同的優點，另外還具有以下特點：
 (i) 它的反應溫度可比 SiI_4 的熱分解法的反應溫度稍低一些。
 (ii) 它的設備要求比 SiI_4 的熱分解法的要簡單一些。例如，不必用較高真空，不必用回收 I_2 用的 -80°C 的冷卻系統。
 (iii) 它比 SiI_4 的熱分解法更易于獲得較大的 Si 棒，有利于無坩堝區域提純。
 (iv) 因為在 SiI_4 的 H_2 還原法中，有 H_2 參與反應，這樣所得 Si 的純度一般會比熱分解法獲得的 Si 的純度差一些。
 (v) SiI_4 熱分解法的分解物為 I_2 ，便于直接回收，回收後再與粗 Si 化合成 SiI_4 ，再分解成高純的 Si 與 I_2 ，這樣可以循環下去。而 SiI_4 的氫還原法的產物是 HI，再從中回收 I_2 ，還必須經過一步化學反應，因而就使工序較複雜。

應用 SiI_4 的氫還原法，曾獲得純度在 8 個“9”以上的 Si。

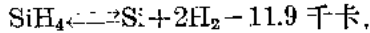
6. 硅烷熱分解法

硅烷熱分解法是很有前途的一種方法，其優點是純度可以很高，熱分解速度進行得相當迅速，因此產率也較大。

製備硅烷的方法很多，可以用硅化鎂 (Mg_2Si) 與濃鹽酸在水中

或硅化镁在液态氨中反应得到；也可用氯化铝锂 (LiAlH_4) 制备；也可以用金属钠作触媒促使三乙氧基硅烷 $[\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ 的裂化反应而获得。在制取硅烷时提高产率是个重要的问题。

用热分解法可以很容易把硅烷分解成元素，其反应式如下：



反应温度约 $400\text{—}500^\circ\text{C}$ 。

目前，用这种方法得到的纯硅的纯度已达到 8—9 个“9”。

硅烷分解法有如下特点：(i) 可用低温凝法把 SiH_4 精制到极纯。(ii) 热分解的温度低，因此容易防止周围材料中的杂质跑进 Si 中，并在工艺上带来很大的好处。(iii) 在某种制备硅烷的方法中可以有效地除去 B。(iv) SiH_4 在 400°C 附近就分解了 99% 以上，所以用此法生产 Si 的产率比较大。(v) SiH_4 的制造较困难，并且因 SiH_4 的沸点为 -112°C ，必须保藏在液态空气中。它一遇空气就会爆炸。

关于化学提纯硅的方法，我们就介绍这一些。应该指出，这些方法各有优缺点，并且各种方法发展很快，所以它的优点和缺点也是相对的。总的看来，Zn 还原法产量较高，已在生产中广泛使用，但其纯度相对的低一些； SiI_4 法有它特殊的优点，能用区域提纯的方法去掉 B，以及获得较好的棒状 Si，目前关键问题在于如何提高产率； SiCl_4 的氢还原法的关键问题在于如何去 B 以及如何提高反应速度； SiH_4 法的关键问题是 SiI_4 的制备比较困难。

用上述几种方法提纯的硅，分别能达到 6—9 个“9”的纯度，用这些硅直接拉成单晶后，电阻率能达数十、数百以至上千欧姆·厘米，能满足当前一般半导体器件（如晶体管）对硅材料所提出的纯度要求。