

1 硅及其化合物

1.1 硅单质

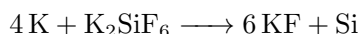
1.1.1 硅单质的制备

硅单质的发现 从硅酸盐矿物中得到硅单质的历史已有两百余年.1808年,Berzelius就尝试用Fe和C的混合物还原石英 SiO_2 以得到Si单质,但可惜的是显然他得到的是硅铁.1809年,Davy也从事Si单质的制备,但也没有成功.

1811年,Gay Lussac和Thénard用金属钾还原 SiCl_4 ,得到了一种无定形的棕色粉末:

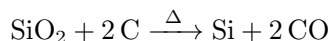


可惜的是,他们并没有认出这种棕色粉末就是硅单质.直到1823年,Berzelius重新用K单质还原 K_2SiF_6 而制得了Si单质:

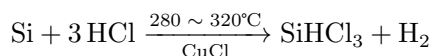


他还对产物进行了细致的清洗,并研究了硅单质的若干性质.因此,一般将Si单质的发现人归为Berzelius.

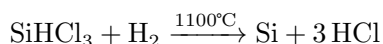
硅单质的工业制备方法I 继最早的研究之后,又有发现了许多制备Si单质的方法,主要是用碱金属或碱土金属作为还原剂还原含Si化合物,或采取放电还原的方式.现在,在工业上制备Si单质的方法为将焦炭与过量的 SiO_2 共热:



显然地, SiO_2 过量可以防止难以分离的 SiC 的生成.这样得到的硅单质纯度大约为97 ~ 98%.将其熔融后重结晶,再经过酸洗后即得到纯度为99.7 ~ 99.8%的纯硅.如果需要制得高纯度的半导体硅,首先可以用HCl与Si单质反应得到 SiHCl_3 :



随后将得到的混合物(其中的主要杂质是其它元素的氯化物,例如 AlCl_3 等)进行精馏而得到较纯的 SiHCl_3 ,然后在高温下用 H_2 还原并采取气相沉积法(CVD)收集Si即可得到多晶Si单质:



这样制得的硅单质纯度在 $\underbrace{99.99999\%}_{7\text{个}9}$ 到 $\underbrace{99.9999999\%}_{9\text{个}9}$ 左右.通常,我们用 xN 表示硅单质杂质含量少于 10^{-x} ,因此这样制得的多晶硅纯度为7N到9N.

硅单质的工业制备方法II 如果想要制备纯度为11N及以上的单晶硅,还需要区域熔炼法或提拉法继续提纯.

提拉法又称柴可拉斯基法(Czochralski Process),其过程如下所示.

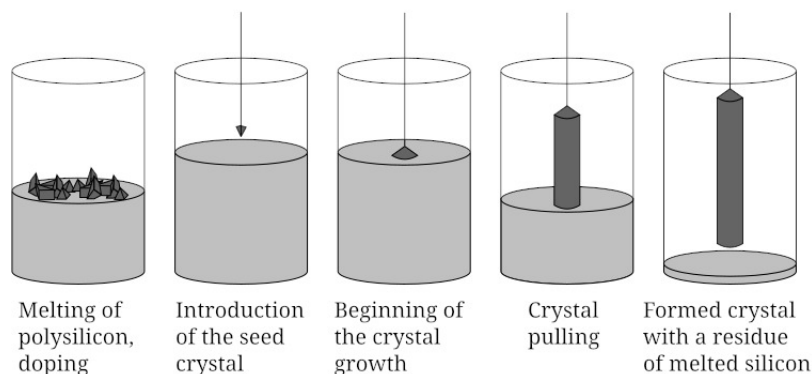


图 1: 提拉法的步骤示意图

提拉法的步骤为:

Step 1. 将高纯度的多晶硅在坩埚(通常是石英坩埚)中熔融.有时需要按照用途掺杂.

Step 2. 将晶种连接在一根精确定向的棒的末端.

Step 3. 使棒的末端浸入熔融的硅单质中.

Step 4. 缓慢向上提拉棒,同时匀速旋转棒.控制旋转速率,提拉速率和温度,即可在相界面上不断结晶出高纯度的,一定半径的Si单质棒.

Step 5. 将棒与Si单质截断,即可得到单晶Si.通常,这样的Si单质可以被直接切割为晶圆(即圆形的单晶Si薄片),然后用于芯片等的生产.

区域熔炼法则是根据相平衡的原理进行提纯的.我们以提纯Si为例,其中的杂质的存在将导致凝固点发生变化.

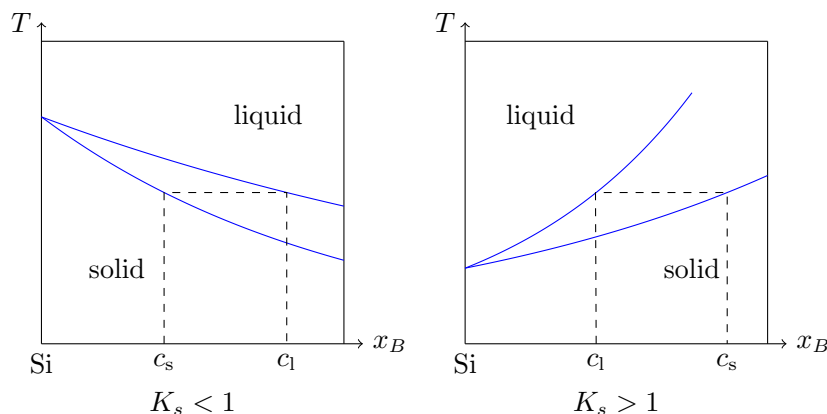


图 2: 熔融液体凝固时固相中的杂质含量变化

图中纵坐标为温度,横坐标为杂质B的含量 x_B ,在固相线和液相线之间为两相共存区.在一定温度下,令杂质在固相和液相中的浓度为 c_s 和 c_l .设分凝系数 K_s 满足

$$K_s = \frac{c_s}{c_l}$$

先讨论 $K_s < 1$ 的情形.假设熔炼区域从左向右移动,那么在熔融区的左侧正在发生重新凝固.凝固时,固相中杂质的浓度小于液相,因此杂质更多地被分配在液相中,于是随着熔炼区域的右移而右移.这样多次重复后,杂质就被扫到最右侧,而左侧就是纯度较高的物质.

对于 $K_s > 1$ 的情形,杂质更多地被分配在重新凝固的左侧,因此右侧是纯度较高的物质.

在Si中,所有杂质的 $K_s < 1$,所以经过区域熔炼后杂质集中在尾部.对于Ge而言,B和Si的 $K_s > 1$,其余杂质的 $K_s < 1$,因此纯的Ge集中在中部,应弃去头尾.

区域熔炼的效率一方面取决于 K_s 的大小,一方面取决于提纯前物质的纯度. K_s 越远离1,提纯前的物质越纯,区域熔炼的效率越高.于是进行区域熔炼法之前一般要用其他方法,例如化学法进行提纯.

区域熔炼法也可以用于有机物的提纯和高分子化合物的分类,并且能达到很好的效果,因为区域熔炼法可以重复多次.

1.1.2 硅单质的结构

一般的单晶硅与金刚石的结构相似,以立方金刚石结构为主.

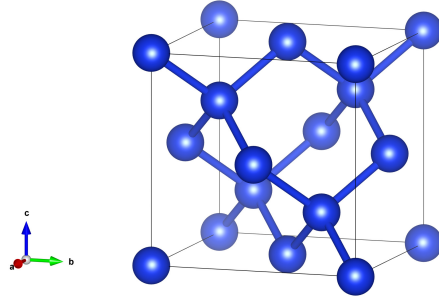


图 3: 单晶硅的晶体结构

由于单晶硅的表面性质与表面的方向密切相关,因此这里简单地介绍一些有关晶面的知识.

晶面是晶体中由周期性排列的原子所形成的几何平面,它反映了晶体内部结构的对称性与规律性,同时对晶体的物理和化学性质有重要影响.例如解理面往往就是特定的晶面.

为了精确描述晶面取向,人们引入了密勒指数(Miller indices).密勒指数用一组三个整数 (hkl) 表示某一晶面,其确定方法为:

Step 1. 确定