

预氧化工艺中怎样减少厚氧化膜中钠的沾污问题。一般掺 HCl 氧化均在干氧化中进行,而不用于快速生长厚氧化层的湿氧化。但利用 HCl 的吸收效应,对厚氧化膜通过 HCl 气体进行再处理,同样达到了减少氧化膜中钠沾污的目的。

这是掺 HCl 氧化大大减少可动电荷密度的一个方面;另一方面,是在掺 HCl 氧化过程中,由于 Cl^- 渗入到氧化膜中,使可动电荷密度减少。

我们利用离子微探针交替积分的办法,测试了掺 HCl 氧化的氧化膜中 Na^+ 与 Cl^- 的分布。

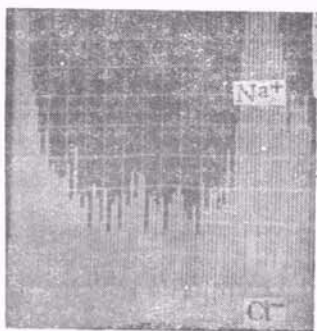


图3 用离子微探针交替积分法测得的 Na^+ 与 Cl^- 分布照片

实验结果指出,在氧化温度为 1150°C 时,不论何种比例,掺 HCl 氧化的氧化膜中的 Cl^- 与 Na^+ 具有同样的分布(仅是峰值各异,见图3)。显然,氧化膜中的 Cl^- 牵制了 Na^+ 在氧化膜中的移动,有使 Na^+ 中性化的特性。实验证明是 Cl^- 与 Na^+ 在氧化膜中形成中性的分子,

从而减少了可动的正电荷数,增强了热氧化膜的电学稳定性。用 C-V 法测定的可动正电荷密度下降到 $10^{10}/\text{cm}^2$ 水平。

三、结 语

由于硅表面吸附的钠,在氧化过程中绝大部分进入氧化层,构成氧化膜中的可动正电荷。因此,消除 Na^+ 沾污有两个主要途径。

(1) 氧化前硅片的严格清洗。采用(3)号清洗法反复清洗硅片,使吸附在硅片上的钠降低到最少量(10^{12} 个原子/ cm^2)。

(2) 掺 HCl 氧化。大量实验已证实这是降低钠沾污清洁氧化膜的有效途径。

本文着重探讨了掺 HCl 氧化能大大改善氧化膜中可动离子密度的机理。其一是由于 HCl 的吸收效应,在氧化过程中不断地把氧化膜中沾污的钠带出氧化气室,清洁了氧化膜;其二是由于 Cl^- 在氧化过程中,渗入到氧化膜中,使 Na^+ 中性化。这两种机理在氧化过程中同时并存。

参 考 文 献

- [1] 平林、莞爾,電子材料,12-11(1973),24.
- [2] R. J. Kriegler, Y. C. Cheng, D. R. Colton, *J. Electrochem. Soc.*, **119-2**(1972), 388.
- [3] R. L. Meek: *J. Electrochem. Soc.*, **120-2** (1973), 308.
- [4] R. J. Kriegler, J. D. Morris & D. R. Colton, *J. Electrochem. Soc.*, **119-8** (1972), 241C.
- [5] K. Hirabayashi & J. Iwamura, *J. Electrochem. Soc.*, **120-11** (1973), 1595.

$\text{LiIO}_3\text{-RbIO}_3$ 二元系相图的研究*

唐棣生 李文秀 于翠珍 贺宝祥¹⁾

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

碘酸盐是许多探索新材料的工作者感兴趣

物理

的材料,尤其是碘酸锂晶体的生长、结构、相变、

* 1979年6月22日收到。

¹⁾ 于翠珍、贺宝祥二同志系山东大学1978年毕业生,来中国科学院物理研究所做毕业论文时曾参加这一工作。

性能等,在国内外都做了大量的工作^[1-5],证明它具有良好的非线性光学性质和压电性质,已应用于实际。根据 IO_3^- 基团具有未成键的电子对,可以预言,其它碘酸盐也容易形成不具对称中心的结构,可能具有非线性光学及其它例如压电、热电等性能。由这些碘酸盐形成的复盐,其结构及性能如何,则是使人更感兴趣的问题。

碘酸锂的结构及其相变见文献[1],碘酸铷的结构见文献[6],没有发现相变。两者的复盐有一化合物^[7]。当我们进行这项工作时,尚未见其它有关这方面的报道。

本文用水溶液及固态粉末烧结法制备了样品,用X射线衍射、差热分析、热重分析等方法研究了形成的物相,测定了这个赝二元系相图。

二、样品制备

所用原料 LiIO_3 是由水溶液法生长出的单晶体,未经化学分析,只用X射线及差热分析法鉴定其与文献及 JCPDS 卡片所载数据符合。 RbIO_3 是用 Rb_2CO_3 和 HIO_3 配制的,原料均为化学纯。配制方法是用两种原料分别溶于去离子水中的溶液,经中和作用使溶液的 pH 值达到 6.5 (去离子水的 pH 值),得出来的 RbIO_3 沉淀,经烘干用差热分析及 X 射线物相分析证明确实是纯的 RbIO_3 。

利用这两种材料,按不同配比,经磨细混匀,加无水乙醇做黏结剂,压饼(压力约为 1 吨/厘米²),高温(约 330—360°C)长时间烧结制成样品,并用 X 射线分析确定它已达到稳定状态。另一方面 $\text{LiIO}_3:\text{RbIO}_3 = 2:1$ 的配料完全溶于水中,在 40°C 恒温蒸发后得出的晶体和粉末,都用于进行 X 射线衍射及差热分析实验。

三、实验结果及讨论

1. 配制的样品及差热分析和 X 射线分析结果如表 1、表 2 所示。绘制的相图如图 1—3 所示。

表 1 不同成分样品的物相及其相变温度
(相变温度是在升温过程中测得的)*

成分 mol%		固态粉末烧结 (330°C 恒温)	相变温度(°C)
LiIO_3	RbIO_3		
97	3	$\beta\text{-LiIO}_3 + X$	410, 425
94	6	$\beta\text{-LiIO}_3 + X$	410, 424
90	10	$\beta\text{-LiIO}_3 + X$	410
85	15	$X + \beta\text{-LiIO}_3$	410
80	20	$X + \beta\text{-LiIO}_3$	410, 419
70	30	$X + \beta\text{-LiIO}_3$ (微量)	410, 430
66.7	33.3	X	411, 421, 431
60	40	$X + \text{RbIO}_3$	421, 436
50	50	$X + \text{RbIO}_3$	421, 457
40	60	$X + \text{RbIO}_3$	421, 457
30	70	$\text{RbIO}_3 + X$	421
20	80	$\text{RbIO}_3 + X$	421, 477
10	90	$\text{RbIO}_3 + X$	421, 484
5	95	$\text{RbIO}_3 + X$	421
0	100	RbIO_3	520(分解)

* X 代表 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 相,差热分析是在空气气氛中进行的。含 RbIO_3 超过 30 mol% 时,易于分解挥发,不易测得液相点。

表 2 样品充分熔化后(尽量不使其发生分解)
降温时的相变温度*

成分 mol%		相变温度°C
LiIO_3	RbIO_3	
100	0	~395
97	3	391, 370
90	10	379, 350
80	20	374, 354
75	25	370, 354
70	30	374, 348
66.7	33.3	398, 354
55	45	350
20	80	350

* 含 RbIO_3 超过 30 mol% 时,易于分解挥发,不易测出液相点。冷却到室温后得到的是 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 与 RbIO_3 的混合物。

熔化后冷却及随后升温所得的相变点如表 2 所示,与表 1 所列不同,实际上成为一共晶系的相图,如图 3 所示(与 $\text{LiIO}_3\text{-KIO}_3$ 系^[7]的相图相似)。另外,由于 RbIO_3 比 KIO_3 易于分解,因此,在含 RbIO_3 较多的样品中,其液相线基本上是看不到的,我们得到的点表示分解的开始点,而且,在含 RbIO_3 量超过 40 mol% 时,烧结样品升温过程中还在 406°C 附近看到“相变遗迹”,

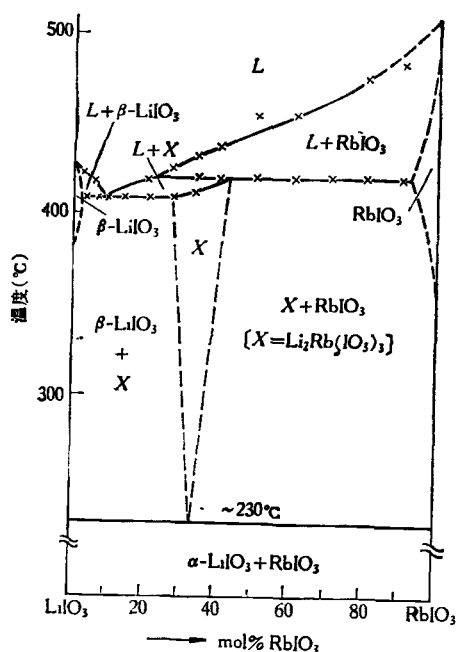


图 1

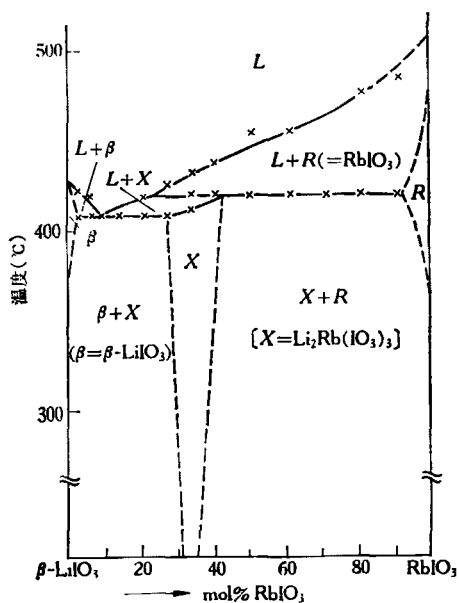


图 2 360—390°C 烧结含有 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 的样品升温时的相图

即出现一先吸热后放热的小峰。这是由于样品烧结时变化不完全所致。360°C 以上长时间烧结就基本上看不到了,所以相图中未标出。

配制样品时,曾在 200°C, 330°C, 390°C 长时间(约 1 个月)恒温烧结。其中 200°C 烧结的

物理

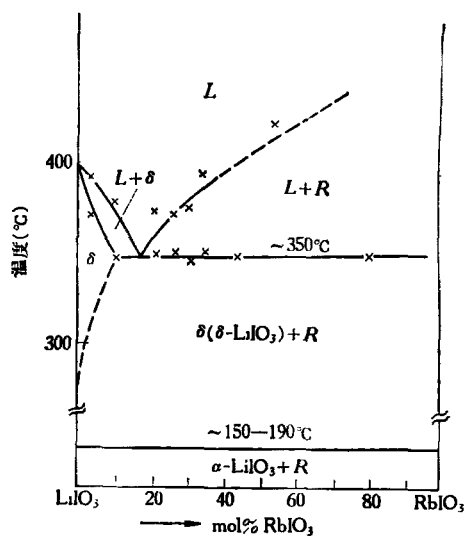


图 3 样品充分熔化后冷却时的相图

样品未发现 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 化合物生成。根据文献[11]的结果,我们认为在 230°C 以上可以生成,但在 360°C 以下,其化合作用不够完全。考虑到这些因素,相图的形式可以认为如图 1 所示那样。即任一配比的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 和 RbIO_3 的混合物在升温时,发生 $\alpha\text{-LiIO}_3 \rightarrow \beta\text{-LiIO}_3$ 的相变,此时开始与 RbIO_3 发生作用,形成 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 化合物。烧至熔化时倘不过热,则 $\beta\text{-LiIO}_3$ 相与 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 化合物都能保留到室温。重新升温时,其相图形式如图 2 所示。如果烧至熔化时,熔体过热后冷却,则不出现 $\beta\text{-LiIO}_3$; 熔体过冷至 $\sim 350^\circ\text{C}$, 发生共晶反应,先生成 $\delta\text{-LiIO}_3$ 与 RbIO_3 的混合物,最后转变成 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 与 RbIO_3 的混合物,当然,这时就没有 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 化合物出现了,其相图形式如图 3 所示。因此,图 2 可以认为是图 1 的亚稳形态(这里还牵涉到 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 和 $\beta\text{-LiIO}_3$ 究竟那一个是稳态的问题,现尚无结论),而图 3 则是由于过冷,不经过图 1 中形成化合物的过程而得出了 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 与 RbIO_3 的机械混合物。由此可以得出结论,相图的形式主要取决于 LiIO_3 在熔化后是否过热。

关于图 2 中 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 化合物存在的相区,曾用相消灭法及点阵常数法进行估计,约在 31—35 mol% RbIO_3 范围内。

2. 关于 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 化合物, 文献 [8] 报道在 390°C 左右分解为其组成物, 然后升到适当温度, 则分别熔化或分解。我们曾用 $\beta\text{-LiIO}_3$ 及 RbIO_3 的 (2:1) 配比的混合料做差热分析试验。在 $395\text{--}400^\circ\text{C}$ 左右出现第一个吸热峰(在此之前存在一小放热峰), 后随即速冷, 发现混合物已变为化合物, 但化合不太完全。另外, 用已配制好的化合物做高温 X 射线衍射实验(用单色聚焦透射 Guinier-Lenne 相机), 温度选在 405°C 左右, 恒温 5 小时照相, 证明此时化合物仍未分解, 因此我们判断 390°C 并不是分解温度。我们最初烧结温度取在 $330\text{--}360^\circ\text{C}$, 恒温时间很长(约 20 天), 才得出 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 的趋于平衡的结构, 是受了这个分解概念的影响。如在 390°C 左右恒温, 则很快就形成化合物。

至于 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 这个化合物的晶体结构, 我们用单晶测得的结果¹⁾与 В. Р. Калинин^[9] 等人测得的结果基本相同。 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 属于单斜晶系, 点阵常数与 $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 相近^[10]。

从所获得的资料看, LiIO_3 与 KIO_3 , NH_4IO_3 , RbIO_3 均能形成化合物 $\text{Li}_2\text{X}(\text{IO}_3)_3$ ^[7], $\text{X} = \text{K}^+$, NH_4^+ , Rb^+ 。而 $\text{KIO}_3\text{-RbIO}_3$ ^[11], $\text{KIO}_3\text{-NH}_4\text{IO}_3$ ^[2], $\text{RbIO}_3\text{-NH}_4\text{IO}_3$ ^[2] 均能形成无限互溶体系; 这些固溶体可以稳定存在于室温。由上所述, $\text{Li}_2\text{K}(\text{IO}_3)_3$ 及 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 结构均属单斜晶系, 并且点阵常数相近, 因而我们预料 $\text{Li}_2\text{NH}_4(\text{IO}_3)_3$ (水溶液法及粉末烧结法均不易合成) 也应属于单斜晶系。这三个化合物彼此间应能形成无限固溶体系, 得到赝二元固溶体, 对改变晶体的性质来说是有益的。

但从对电光晶体的要求来看, 目前这三种晶体尚不能长得好。即使由于形成固溶体而能长得好些, 但固溶体生长时组分变动较易, 对光学均匀性影响很大, 不大可能适合于电光晶体的要求。因此, 要想寻求新的电光晶体材料, 看来得从探索新的化合物着手。从这方面来看,

碱金属碘酸复盐中形成离子键的化合物只有上述三个。所有碱金属碘酸盐与 HIO_3 几乎均能形成化合物(其它如碱土金属或稀土金属碘酸盐也多能与 HIO_3 形成化合物), 但主要以氢键为主, 结构相当复杂(已知的以三斜晶系为多), 也不易长成大块优质晶体。碱土金属碘酸盐与碱金属碘酸盐也不易形成化合物。过渡金属碘酸盐、稀土元素碘酸盐与碱金属碘酸盐之间即使能形成化合物, 但由于多带有特殊颜色, 也不能使用。由此看来, 从碘酸盐中寻求适用于电光效应、非线性光学效应的新晶体, 需要克服相当大的困难(例如, 探索生长大块优质晶体的新方法, 消除微孪, 改善品质等), 才有希望取得进展。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院物理研究所相图相变小组, 物理学报, **26** (1977), 219.
- [2] F. R. Nash et al., *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [3] 北京钢铁学院探伤组, 物理学报, **25**(1976), 82.
- [4] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究组, 物理, **1** (1972), 28.
- [5] 中国科学院物理研究所碘酸锂晶体研究组, 物理学报, **24**(1975), 91.
- [6] N. W. Alecock, *Acta Cryst.*, **B28**(1972), 2783.
- [7] 梁敬魁等, 物理学报, **28-4**(1979), 518.
- [8] Н. И. Каратаева и др., *Ж. Неор. Хим.*, **19** (1974), 3156.
- [9] В. Р. Калинин и др., *Координационная Химия*, **4**(1978), 444.
- [10] И. А. Азарова и др., *Ж. Неор. Хим.*, **18**(1973), 2559.
- [11] В. А. Кузина и др., *Ж. Неор. Хим.*, **17**(1972), 265.

1) 曾用水溶液法配制成分为 2:1 (克分子比) 的 $\text{LiIO}_3\text{-RbIO}_3$ 复盐, 40°C 恒温蒸发得出小晶体及粉末, 经鉴定, 粉末的衍射线近于 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 。但小晶体中除 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 的晶体外, 尚有多余的 $\alpha\text{-LiIO}_3$ 晶体。 $\text{Li}_2\text{Rb}(\text{IO}_3)_3$ 单晶点阵常数是由中国科学院生物物理研究所伍伯牧同志测定的。

$$a = 8.33 \text{ \AA}, b = 11.12 \text{ \AA}, c = 11.32 \text{ \AA}, \\ \beta = 111.88^\circ.$$

2) 未发表工作。