

西门子法生产多晶硅的热力学

苗军舰¹ 陈少纯² 丘克强^{*1}

(¹中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

(²广州有色金属研究院, 广州 510651)

摘要: 应用有关热力学数据研究了与西门子法相关的 'Si-Cl-H' 三元系的复杂化学反应, 分别绘制了在体系中存在的 15 个化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ -T 图和 K_p^\ominus -T 图; 还给出在不同压强和不同 $\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$ 初始比例时的平衡气相成分、-产率随温度的变化图以及在不同的压强下 -因数随 SiHCl_3 初始物质的量的分数的变化图。热力学研究结果表明, 高温、低压和小的 $\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$ 初始物质的量的比对 SiHCl_3 还原有利; -因数随着 SiHCl_3 初始物质的量的比 x_4^0 的增大而增大。

关键词: 西门子法; 多晶硅; 'Si-Cl-H' 体系; 热力学

中图分类号: O642.4; O613.72 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2007)05-0795-07

Thermodynamic Study on Production of the Multicrystalline Silicon by Siemens Process

MIAO Jun-Jian¹ CHEN Shao-Chun² QIU Ke-Qiang^{*1}

(¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(²Guangzhou Nonferrous Research Institute, Guangzhou 510651)

Abstract: The complex chemical reactions in the Si-Cl-H system with relation to Siemens process were studied by means of calculation based on the thermodynamic data selection. Diagrams of $\Delta_r G_m^\ominus$ and K_p^\ominus for the fifteen chemical reactions in this system versus temperature were plotted; diagrams of the equilibrium gas phase composition and -yield were presented as a function of temperature for different total pressure and initial molar ratio of $\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$; diagrams of -yield were presented as a function of initial molar fraction (x_4^0) of SiHCl_3 for different total pressures. The results from this thermodynamic study show that high temperature, low pressure and low initial molar ratio of $\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$ are favourable to the reduction of SiHCl_3 by H_2 and -factor of Si increases with initial molar fraction (x_4^0) of SiHCl_3 increasing

Key words: siemens process; multicrystalline silicon; 'Si-Cl-H' system; thermodynamics

高纯多晶硅由于具有许多优良特性而成为微电子和太阳能电池的关键性材料, 是其他材料难以替代的重要战略资源。面对当前世界性传统能源枯竭和石油价格持续攀升的形势, 太阳能作为可再生的洁净能源受到了世界各国的高度重视。近几年, 由于太阳能光伏发电技术的迅猛发展, 导致了高纯多晶硅的严重脱销和价格暴涨, 制约了光伏发电产业的

发展。因此, 大力发展太阳能高纯多晶硅的大规模生产技术, 成为了新的竞争趋势。从上世纪五、六十年代至今, 高纯多晶硅生产广泛采用氢气还原三氯氢硅, 即西门子法^[1,2]。回首过去, 传统西门子法在我国的应用也有几十年了, 但是无论是生产规模, 还是产品质量、能耗、环保以及副产物的综合利用与国外技术的差距都很大。在市场方面, 我国目前多晶硅年需

收稿日期: 2006-09-26。收修改稿日期: 2007-02-01。

广东省教育部产学研结合专项资金(No.2006D90404001)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: qiuwhs@sohu.com

第一作者: 苗军舰, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 多晶硅的生产。

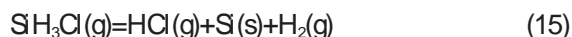
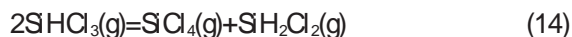
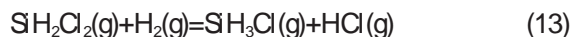
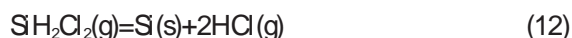
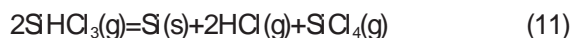
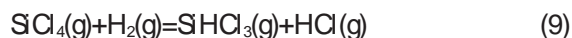
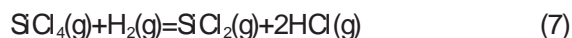
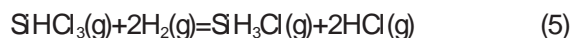
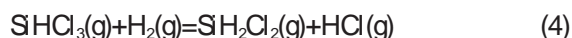
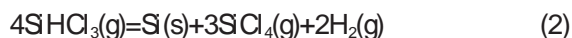
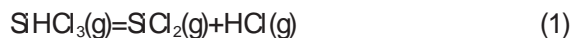
求 3000 多吨,但是国内年产量只有约 80 吨,不得不几乎全部依赖进口。可见,多晶硅的生产已经成为我国半导体和光伏计划发展的瓶颈。因此,我国政府在十一五规划中决策大力发展千吨级高纯多晶硅生产技术。

国内外对 'S-H-Cl' 三元系研究的文献较多,但是专门对 SHCl_3 氢还原体系的 'S-H-Cl' 三元系的研究却不多,主要研究工作如下:Ioan Niederkorn 等 1966 年研究了 S, SiCl , SiCl_2 , $\text{H}_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($n=0\sim 4$), HCl 和 H_2 组成体系的热力学;对体系的平衡成分作了计算,给出了 S 产率 $-p_{\text{H}_2}^0/p_{\text{SHCl}_3}^0$ 图,并讨论了 SHCl_3 的热歧化及其通过氢还原生成 S 的条件^[3];Sirtl 等 1974 研究了 H_2 , SiCl_4 , SHCl_3 , HCl , SH_2Cl_2 , Si_2Cl_6 , SH_3Cl , SH_4Cl_2 等 14 种气相物质与晶体硅的平衡,给出了平衡成分图、S 平衡产率-温度图以及 S 沉积速率- SHCl_3 物质的量的分数关系图等^[4];Diana 等 1981 年研究了晶硅、液态硅、 H_2 , SiCl_4 , SHCl_3 , HCl , SH_2Cl_2 , Si_2Cl_6 , SH_3Cl , SH_4Cl_2 与一些高温物种和自由基 SiCl_2 , SiCl , SiCl_3 , SH , H , Cl 、气态 S 组成的体系的平衡成分和 S 在不同 H_2/SHCl_3 时的还原产率等^[5]。此外,Sirtl 等在 1965 年发表的一篇文章也较多地研究了该体系^[6]。以上工作都很出色,不过,在某些方面如实用性上有所欠缺。

在国内,对 SHCl_3 氢还原体系的 'S-H-Cl' 三元系的研究几乎为空白。因此,深入研究与西门子法密切相关的 'S-Cl-H' 体系的热力学,无论对改变我国应用西门子技术的落后现状,还是进一步发展改良的西门子技术,例如西门子流化床还原技术,都具有十分重要的理论意义和实际意义。

1 体系特点及热力学数据

在用 H_2 还原 SHCl_3 的西门子法中,体系内可能会发生如下反应^[4,7-13]:



上述体系在一定温度、压力和初始成分条件下的平衡状态,可以看作是上述一系列反应综合作用的同时平衡的结果。在不同条件下,通过实验测定平衡成分是很困难的,但是通过热力学计算可以获得有关的平衡信息。据热力学和实际化学分析的结果^[4,11],该体系存在的物质达十几种,如 S(s)、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{HCl}(\text{g})$ 、 $\text{SiCl}_4(\text{g})$ 、 $\text{SHCl}_3(\text{g})$ 、 $\text{SH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$ 、 $\text{SH}_3\text{Cl}(\text{g})$ 、 $\text{SiCl}_2(\text{g})$ 、 $\text{SiCl}(\text{g})$ 、 $\text{Si}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ 等,其中前 8 种物质为该体系的主要物种,其余物种因量非常少,可不加考虑。

本文所用的热力学数据及来源见表 1。

表 1 有关物质在 298.15 K 及 101 325 Pa 下的热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of the related pure substances at 298.15 K and 101 325 Pa

Pure substances	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$C_{p,m}=(a+b \times 10^{-3}T+c \times 10^{-5}T^2) / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$			Temperature range / K
			a	b	c	
$\text{H}_2(\text{g})$	0.00 ^[14]	130.58 ^[14]	27.28 ^[14]	3.26 ^[14]	0.50 ^[14]	298~3 000
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.05 ^[14]	186.77 ^[14]	26.53 ^[14]	4.60 ^[14]	1.09 ^[14]	298~2 000
$\text{SiCl}_4(\text{g})$	-662.74 ^[7]	330.83 ^[7]	101.46 ^[14]	6.86 ^[14]	-11.51 ^[14]	334~2 000
$\text{SHCl}_3(\text{g})$	-513.05 ^[16]	313.76 ^[16]				
$\text{SH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	-320.53 ^[16]	285.72 ^[16]				
$\text{SH}_3\text{Cl}(\text{g})$	-142.00 ^[15]	250.8 ^[15]	77.24 ^[7]	15.85 ^[7]	-45.35 ^[7]	900~1 500
$\text{SiCl}_2(\text{g})$	-164.43 ^[14]	281.83 ^[14]	57.57 ^[14]	0.38 ^[14]	-5.65 ^[14]	298~2 200
S(s)	0.00 ^[14]	18.83 ^[14]	22.80 ^[14]	3.85 ^[14]	-3.52 ^[14]	298~1 685

$\text{SH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$: $C_{p,m}=21.583+1.761810^{-1}T-1.617910^{-4}T^2+7.086010^{-8}T^3-1.190210^{-11}T^4$ (100~1 500 K)^[16]

$\text{SHCl}_3(\text{g})$: $C_{p,m}=24.939+2.506810^{-1}T-3.409010^{-4}T^2+2.170710^{-7}T^3-5.200310^{-11}T^4$ (100~1 500 K)^[16]

2 计算结果及讨论

2.1 西门子法反应体系的 $\Delta_r G_m^\ominus$ -T 图和 K_p^\ominus -T 图

我们根据表 1 的热力学数据, 计算了上述 15 个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 和 $K_p^\ominus(T)$, 并绘制出了图 1、图 2。从图 1、2 可见, 包括主反应在内的绝大部分反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在 1000~1500 K 之间都大于零, 表明这些反应的 K_p^\ominus 均很小。对于主反应(3), 温度低于 1300 K 时, K_p^\ominus 几乎不增大; 温度高于 1300 K, K_p^\ominus 才增加较快, 但在 1500 K 时其 K_p^\ominus 也仅为 0.038, 说明西门子法产率不高是不可改变的客观事实。

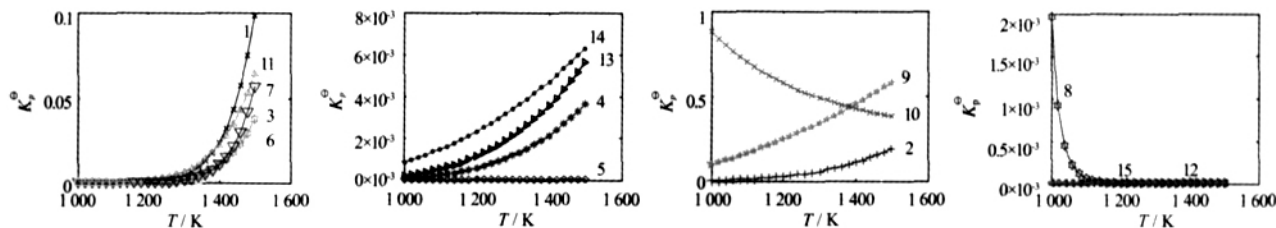


图 1 反应(1)~(15)的 $\Delta_r G_m^\ominus$ -T 图

Fig.1 $\Delta_r G_m^\ominus$ -T diagram for reactions (1) to (15)

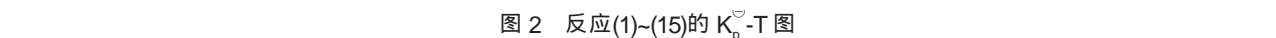


图 2 反应(1)~(15)的 K_p^\ominus -T 图

Fig.2 K_p^\ominus -T diagram for reactions (1) to (15)

2.2 西门子法反应体系的气相平衡成分图

根据 Brinkley 方法^[17]可知, 西门子法反应体系中的 15 个反应仅有 5 个是独立的, 其余均可表示为它们的线性组合。至于选择哪 5 个, 要视研究的目的而定。由于通过前 3 个主要物种的线性组合导出后 5 个主要物种恰为 1 组独立反应, 且其中均含有固相硅, 使计算较为方便, 所以本文选择(3)、(6)、(10)、(12)、(15) 式作为 1 组独立反应。由此可写出如下 5 个独立的质量作用方程式:

$$K_{p,3}^\ominus = n_2^3 n_4^{-1} n_1^{-1} n^{-1} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (16)$$

$$K_{p,6}^\ominus = n_2^4 n_1^{-2} n_3^{-1} n^{-1} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (17)$$

$$K_{p,10}^\ominus = n_2^2 n_1^{-1} n_7^{-1} \quad (18)$$

$$K_{p,12}^\ominus = n_2^2 n_5^{-1} n^{-1} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (19)$$

$$K_{p,15}^\ominus = n_1 n_2 n_6^{-1} n^{-1} \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (20)$$

本文中 n 或 x 的下标 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 分别代表 $H_2, HCl, SiCl_4, SHCl_3, SH_2Cl_2, SH_3Cl, SiCl_2$; K_p^\ominus 为各相应反应的标准平衡常数, 其值可由基本热力学数据求

出; $p^\ominus = 101\,325\text{ Pa}$, p 为总压强; n 为气相总的物质的量, 其值为平衡态气相中各物种物质的量之和, 即:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 \quad (21)$$

以 n_4^0 和 n_1^0 分别代表 $SHCl_3$ 和 H_2 的初始物质的量, 利用质量守恒原理可分别写出 H、Cl、Si 3 个元素的质量守恒方程式:

$$n_4^0 + 2n_1^0 = 2n_1 + n_2 + n_4 + 2n_5 + 3n_6 \quad (22)$$

$$3n_4^0 = n_2 + 4n_3 + 3n_4 + 2n_5 + n_6 + 2n_7 \quad (23)$$

$$n_4^0 = n_5 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 \quad (24)$$

由于硅为固相, 故在 (16)~(21) 式中不含有 n_5 项, 因此(24)式可不考虑。求解(16)~(23) 8 个独立的非线性/线性方程, 便可以确定各组元在平衡状态的物质的量, 物质的量的分数 x_i 以及其它有关量。计算时, 采用固定总压和 n_4^0/n_1^0 的值, 温度取 30 K 为步长的方法算出了 1000~1500 K 区间到达平衡态时各气相组分的物质的量的分数。

图 3 为 $SHCl_3$ 与 H_2 初始成分之比 $n_4^0/n_1^0=1/30$, 压强分别为 101 325、50 662.5 和 20 265 Pa 时的平衡成分图。由图 3 可知, 当温度较低时, 平衡气相中的还原产物主要为 $SiCl_4$ 和 HCl 气体; 当温度较高时, 平衡气相中的还原产物则变为 $SiCl_2$ 和 HCl 。无论低温还是高温, SH_2Cl_2 的相对含量都较少, SH_3Cl

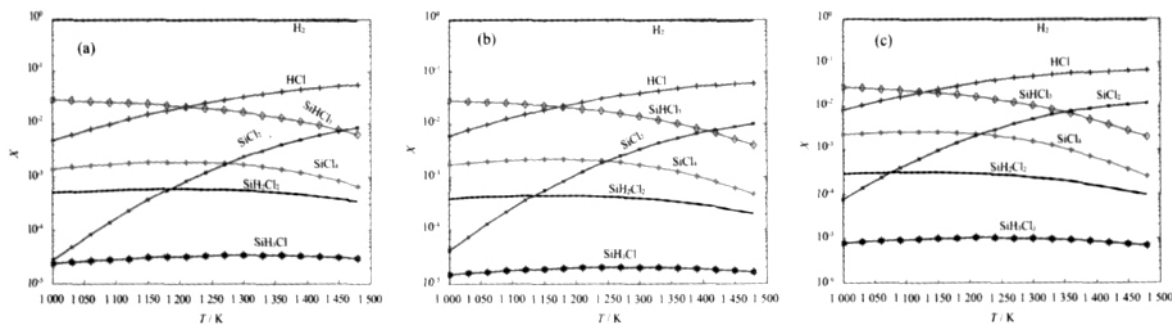


图3 $n_4^0/n_1^0=1/30$, $p=101\ 325$ Pa (a)、 $50\ 662.5$ Pa (b)、 $20\ 265$ Pa (c) 时平衡气相组成对温度的变化图

Fig.3 Gas phase composition as the function of the equilibrium temperature at $n_4^0/n_1^0=1/30$ and $p=101\ 325$ Pa (a)、 $50\ 662.5$ Pa (b)、 $20\ 265$ Pa (c)

的则更少,数量级仅为 10^{-5} 。 SiHCl_3 和 SiCl_4 的相对含量随着温度的升高逐渐减少,表明 SiHCl_3 在高温时还原更充分。图 3(a)、(b)、(c) 虽然形状相似,但是有区别:曲线交点依次左移,比如曲线 2 和 4 的交点,在图 3(a) 上所对应的温度为 1210 K,而在图 3(b)、(c) 上分别为 1180 K 和 1120 K;从 1000 K 到 1480 K,在常压反应体系中 SiHCl_3 的平衡物质的量的分数 x_4 由 0.0284 降低为 0.0062 ,约降低了 78.0% [图 3(a)];当压强为 50662.5 Pa 时, x_4 由 0.0276 降低为 0.0040 ,约降低了 85.5% [图 3(b)];当压强为 20265 Pa 时, x_4 则由 0.0264 降低为 0.0019 ,约降低了

93.0% [图 3(c)]。可见,降低体系压强对 SiHCl_3 还原生成 S 是有利的。

图 4 是 $n_4^0/n_1^0=1/15$ 条件下的平衡成分图。该条件与西门子法生产多晶硅的实际条件接近。比较图 3 和图 4 可见,压力和温度对体系平衡成分的影响规律二者相同,但降低还原气体 H_2 的比例,导致平衡成分中 SiHCl_3 和其它氯硅烷副产物的相对物质的量的分数增高, SiHCl_3 的还原程度降低。从这一点来看,初始气氛中 H_2 含量的减少,对多晶硅的生产有不利影响。

图 5(a)、(b)、(c) 是 $n_4^0/n_1^0=1/2$ 极端条件下的平衡

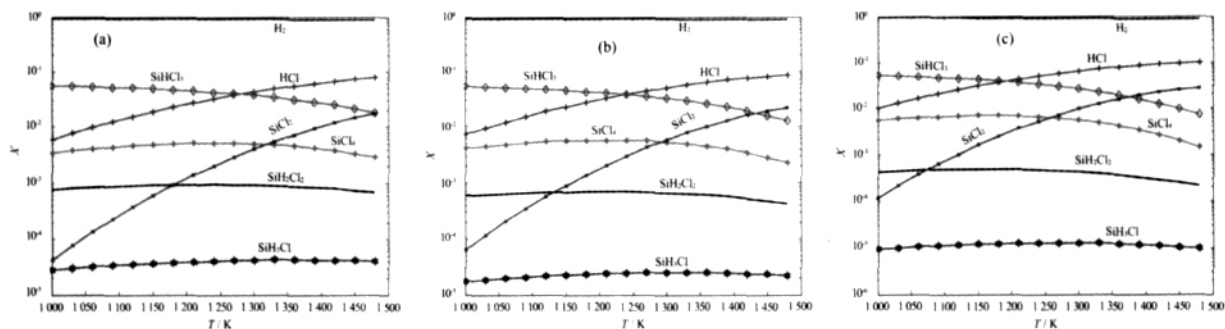


图4 $n_4^0/n_1^0=1/15$, $p=101\ 325$ Pa (a)、 $50\ 662.5$ Pa (b)、 $20\ 265$ Pa (c) 时平衡气相组成对温度的变化图

Fig.4 Gas phase composition as the function of the equilibrium temperature at $n_4^0/n_1^0=1/15$ and $p=101\ 325$ Pa (a)、 $50\ 662.5$ Pa (b)、 $20\ 265$ Pa (c)

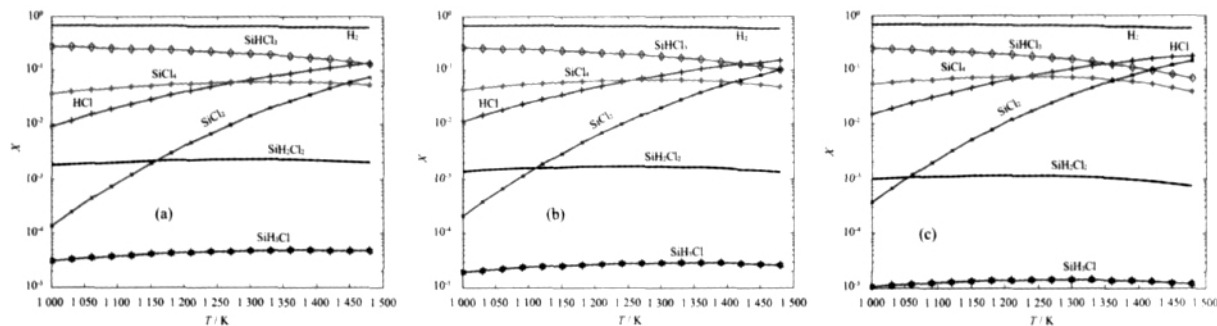


图5 $n_4^0/n_1^0=1/2$, $p=101\ 325$ Pa (a)、 $50\ 662.5$ Pa (b)、 $20\ 265$ Pa (c) 时的平衡气相组成对温度的变化图

Fig.5 Gas phase composition as the function of the equilibrium temperature at $n_4^0/n_1^0=1/2$ and $p=101\ 325$ Pa (a)、 $50\ 662.5$ Pa (b)、 $20\ 265$ Pa (c)

成分图。由图可见, 此时 SiHCl_3 的还原很少, 副产物却生成很多, 说明氢气过量对还原 Si 极其重要。

2.3 西门子法反应体系的产率图

三氯氢硅还原生成 Si 的产率分数 可用下式求出:

$$= \frac{n_{\text{Si}}}{n_4^0} = \frac{n_4^0 - (n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7)}{n_4^0}$$

在此分别求出不同温度、压强和初始成分条件下的 , 并作出图 6 和图 7。

由图 6(a)可见, 还原产率随着温度的升高而提高, 并且在 1100~1350 K 之间增加较快, 但是超过 1350 K 后, 增加缓慢。因此, 在实际生产中, 还原温度应在 1350 K 左右选择。从图 6(a)还可见, 在一定温度下, n_4^0/n_1^0 的比值越小, 即初始成分中氢气含量越高, Si 的产率也越高。例如, 在 1390 K 和 101325 Pa, H_2 和 SiHCl_3 比例为 30/1、20/1 和 10/1 时, 对应的产率分别为 43.19%、39.30%和 24.20%。可见, 提高氢气含量对多晶硅的生产是有利的。但是在实际生产中, 还原气体 H_2 比例的选择还应考虑生产成本等因素。

从图 6(b)、(c)可见, 当还原炉内压强降为 50662.5 Pa 或 20265 Pa 时, 曲线同图(a)的曲线变化规律基本相同, 但是, 当 H_2 与 SiHCl_3 的比值很小时, 图 6(b)、(c)的曲线出现了峰, 并且 H_2 含量愈低,

峰出现愈早, 表明峰值以后再提高温度反而会降低产率。

图 7 描述了在初始成分相同的条件下, 压强和温度对产率的影响: 初始成分含氢量较高时, 降低体系的压强可以提高产率。从图 7(c)可见, 当初始成分含氢量很低时, 产率曲线上明显有峰, 此特征表明: 在该条件下, 反应温度过高会使已还原生成的固体硅以化合物形式重新进入气相而出现常说的 ‘硅腐蚀’ 现象。

由于在用 描述体系沉积 Si 的产率时, 仅反映了 SiHCl_3 的转换效率, 而没有表示出 H_2 在转换中的作用。为了克服此不足, 可考虑用 $= \cdot x_4^0 (x_4^0$ 表示 SiHCl_3 的初始物质的量的分数) 来描述体系产生 Si 的效率, 即

$$= \cdot x_4^0 = \frac{n_{\text{Si}}}{n_4^0} \cdot \frac{n_4^0}{n_4^0 + n_1^0} = \frac{n_{\text{Si}}}{n_4^0 + n_1^0}$$

从上式可见, 是一个包含 H_2 作用在内的、表示单位体积初始混合气体析出 Si 能力的因数。根据 Sirtl 等人的研究^[4], ‘Si-Cl-H’ 体系中的 与 Si 的沉积速率成正比关系, 即 愈大, Si 的沉积速率就愈大。

图 8 描述了 在不同温度和压力下随原料气体初始浓度 x_4^0 的变化情况: 较低压强所对应的曲线在上方, 较高压强所对应的曲线在下方, 此表明增大

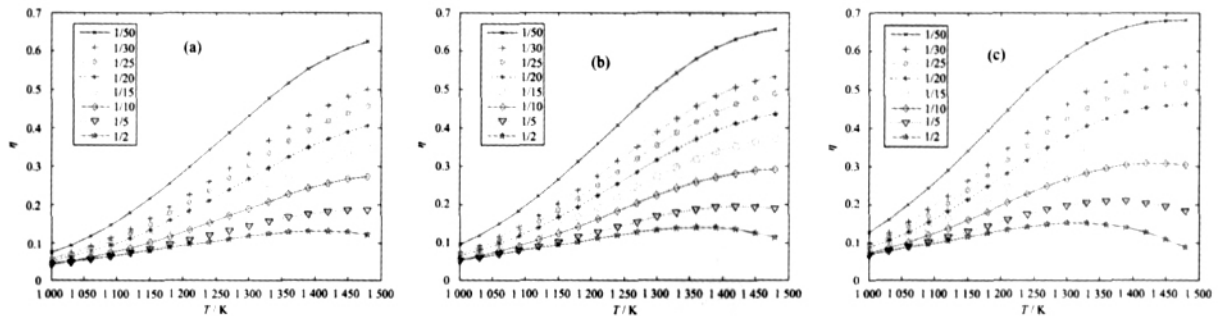


图 6 $p=101325$ Pa (a)、 50662.5 Pa (b)、 20265 Pa (c) 时的 Si 产率随温度的变化图
Fig.6 Variation of silicon yield with temperature at $p=101325$ Pa (a)、 50662.5 Pa (b)、 20265 Pa (c)

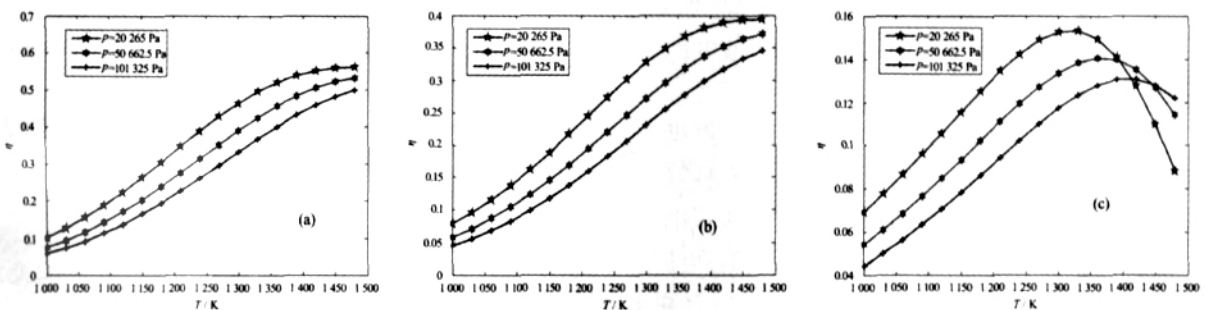


图 7 $n_4^0/n_1^0=1/30$ (a)、 $n_4^0/n_1^0=1/15$ (b)、 $n_4^0/n_1^0=1/2$ (c) 时 Si 产率随温度的变化
Fig.7 Variation of silicon yield with temperature at $n_4^0/n_1^0=1/30$ (a)、 $n_4^0/n_1^0=1/15$ (b)、 $n_4^0/n_1^0=1/2$ (c)

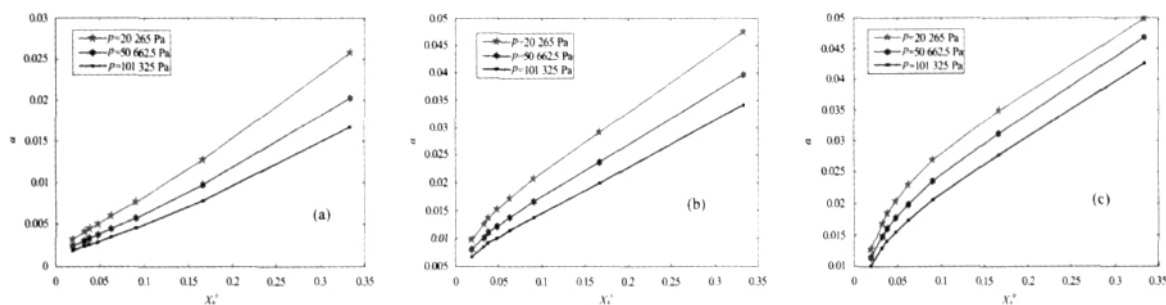


图 8 T=1030 K (a)、1240 K (b)、1360 K (c) 时 随初始浓度 x_4^0 的变化

Fig.8 Variation of with x_4^0 at T=1030 K (a)、1240 K (b)、1360 K (c)

压强对 SHCl_3 的还原不利; 当压力一定时, 随着 x_4^0 的增大而增大, 说明单位体积初始混合气体析出 Si 的能力有所提高, 即原料气体中氢的比例越小, 值越大, 这与图 6 的规律相反, 即 值愈大对应的产率 愈小。

由于 值与 Si 的沉积速率成正比, 所以在实际生产中不能只根据图 6 的结论过度提高原料气体中氢的比例来提高硅的产量, 因为这种高产量意味着硅生产的低效率, 例如, 把 n_4^0/n_1^0 定为 1/50, 在其他条件相同时, 其 值要比 $n_4^0/n_1^0=1/10$ 的小 1~2 倍, 使得硅的沉积速率相应减慢 1~2 倍。相反, 如果把 n_4^0/n_1^0 的值选得很大如为 1/2, 在其他条件相同时, 虽然硅沉积较快, 单位初始体积气体沉积的硅较多, 但 SHCl_3 的还原很不充分, 有大量的副产物生成。由此可见, 确定原料气体中氢的比例应综合考虑和 : 在保证一定的硅沉积速率条件下, 争取较大的 Si 产量。

3 结 论

(1) 给出了西门子体系 15 个反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ -T 图和 K_p^\ominus -T 图, 两图表明: 包括主反应在内的绝大部分反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 在 1000~1500 K 之间都大于零, 表明这些反应的 K_p^\ominus 均很小。在 1500 K 时, 主反应的 K_p^\ominus 仅为 0.038, 说明西门子法产率不高是不可改变的客观事实。

(2) 当原料气体中的氢气比例一定时, 温度愈高, SHCl_3 被还原愈充分; 当温度一定时, 原料气体中的氢气比例愈高, SHCl_3 被还原愈充分, 生成的氯硅烷副产物愈少; 当原料气体中的氢气比例和还原温度相同时, 降低体系的压力对 SHCl_3 的还原有利。

(3) 在相同的压强下, 原料气体中的氢气比例愈高, Si 的 -产率愈高, 即硅的产量愈高; 当原料气体

中的氢气比例一定时, Si 的 -产率随体系压强的增加而下降。

(4) 值是一个表示了 H_2 作用在内的、单位体积初始混合气体析出 Si 能力的因数。随 x_4^0 的增大而增大, 即原料气体中氢的比例越小, 值越大; 在其它条件相同时, 体系的压强愈低, 值愈大。对于因数和 的关系, 虽然文献有提及, 但未见深入讨论。本工作提出了选择原料气体比例的正确原则: 应综合考虑和 两个因数, 即追求较大的 Si 产率, 应保证一定的硅沉积速率, 以便达到不但在单位体积原料和单位时间析出的 Si 较多, 而且 SHCl_3 的还原也较充分, 生成的副产物较少。

(5) 所做计算及讨论均是从西门子法生产多晶硅的实际情况生产者最为关心的情况出发的。所选条件(温度、压力和原料气体比例)几乎包括了现行生产的所有条件, 计算数据齐全。

参考文献:

- [1] WANG Ji-Tao(王季陶), LIU Ming-Deng(刘明登). Semiconductor Material(半导体材料). Beijing: Higher Education Press, 1990.
- [2] SHEN Hui(沈 辉), ZENG Zu-Qin(曾祖勤). Solar Energy Photovoltaic Power Technology(太阳能光伏发电技术). Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] Niederkorn I, Wohl A. Rev. Roumaine Chim., 1966,11(1): 85~101
- [4] Sirtl E, Hunt L P, Sawyer D H. J. Electrochem. Soc., 1974,121(7):919~925
- [5] Diana M, Marino L D, Mastrantuono L, et al. Rev. Int. Hautes Temp. é. Refract., 1981,18(3):203~213
- [6] Sirtl E, Reuschel K. Z. Anorg. Allgem. Chem., 1964,332(3): 113~123
- [7] XU Bao-Kun(徐宝琨), ZHAO Mu-Yu(赵慕愚). Bandaoti Xuebao(Chinese J. Semicon.), 1982,3(5):343~350

- [8] XU Bao-Kun(徐宝琨), ZHAO Mu-Yu(赵慕愚). Bandaoti Xuebao(Chinese J. Semicon.), 1984,5(3):247~256
- [9] ZHANG Shi-Li(张世理), WANG Yong-Fa(王永发). Jisuanji Yu Yingyong Huaxue(J. Comp. Applied Chem.), 1987,4(4): 180~285
- [10] TANG Guang-Pin(汤广平), LIU Ming-Deng(刘明登), QUAN Bao-Fu(全宝富). Bandaoti Xuebao(Chinese J. Semicon.), 1986,7(6):602~607
- [11] Ban V S, Gilbert S L. J. Electrochem. Soc., 1975,122(10):1382~1391
- [12] Hunt L P, Sirtl E. J. Electrochem. Soc., 1972,119(12):1741~1745
- [13] Charig J M, Joyce B A. J. Electrochem. Soc., 1962,109(10): 957~962
- [14] YE Da-Lun(叶大伦), HU Jian-Hua(胡建华). Practical Handbook of Thermodynamic Data for Inorganic Compounds 2nd Ed(实用无机物热力学数据手册). Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [15] Dean J. A., Translated by WEI Jun-Fa(魏俊发). Lange's Handbook of Chemistry, 2nd Ed (兰氏化学手册). Beijing: Science Press, 2005.130
- [16] Yaws C. L., Translated by TAO Peng-Wan(陶鹏万), HUANG Jian-Bin(黄建彬), ZHU Da-Fang(朱大方). Matheson Gas Data Book (Matheson 气体数据手册). Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- [17] XU Bao-Kun(徐宝琨), ZHAO Mu-Yu(赵慕愚). Computation of the Complicated Chemical Equilibrium(复杂化学平衡计算). Changchun: Jilin University Press, 1990.