

半导体工艺原理

上册

成都电讯工程学院

谢孟贤 刘国维 编

国防工业出版社

半 导 体 工 艺 原 理

上 册

成都电讯工程学院

谢孟贤 刘国维 编

国防工业出版社

内 容 简 介

《半导体工艺原理》一书分为上、下两册，本册为上册，主要内容有：半导体的晶体结构，半导体中的杂质和缺陷，相图，扩散，氧化。本书力图以固体物理为基础，从物理、化学的角度对半导体器件的工艺原理和工艺中常见的问题进行讲解和分析，对工艺过程本身仅做一般性介绍。

本书为职工业余大学半导体专业的专业课教材和本院半导体器件专业的专业课教材，可供大专院校师生和本专业的工程技术人员、工人同志参考。

半导体工艺原理

上 册

成都电讯工程学院

谢孟贤 刘国维 编

*

国防工业出版社 出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经营

国防工业出版社印刷厂印装

*

787×1092¹/₁₆ 印张16¹/₄ 379千字

1980年8月第一版 1980年8月第一次印刷 印数：0,001—7,200册

统一书号：15034·1994 定价：1.70元

前 言

本书是为职工业余大学半导体专业而编写的，主要就硅平面工艺中的扩散，氧化，外延，电极，光刻等工艺的原理进行了论述，并尽量结合生产实践中的常见问题进行了讨论，对工艺过程本身仅做一般性介绍，对某些新工艺和检测技术也做了适当介绍。为了使未学过固体物理的同志学好本书，在开始部分讨论了半导体的晶体结构，半导体中杂质和缺陷，相图。为了提高器件的可靠性，分析影响可靠性的原因，最后两章分别讨论了表面钝化技术和半导体器件的可靠性。

本书分上、下两册出版，各有五章，本册为上册。在编写过程中，曾得到刘清太同志的大力协助，校阅和整理了各章。同时，还得到四机部一四二四所等研究所和工厂的热情协助，在此，特向他们表示衷心的感谢。

由于编写时间仓促，水平有限，难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

一九七八年十一月

目 录

第一章 半导体的晶体结构	1
§ 1-1 锗、硅的晶体结构	1
§ 1-2 晶向和晶面	5
§ 1-3 锗、硅晶体的各向异性	11
§ 1-4 锗、硅晶体的原子堆积模型	17
§ 1-5 砷化镓的晶体结构	20
第二章 半导体中的杂质和缺陷	24
§ 2-1 点缺陷	24
§ 2-2 位错	31
§ 2-3 层错	56
§ 2-4 微缺陷	64
§ 2-5 半导体中的杂质	75
§ 2-6 半导体中缺陷的检测和晶体定向	88
§ 2-7 超微量杂质的检测	103
第三章 相图概念	116
§ 3-1 什么是相图	116
§ 3-2 两相平衡共存时的准静态相变	118
§ 3-3 形成有限固溶体的相图	120
§ 3-4 形成化合物的相图	123
§ 3-5 固溶度和分凝系数	128
§ 3-6 相图在半导体工艺中的应用	131
第四章 扩散	135
§ 4-1 半导体中杂质原子扩散的微观机构	136
§ 4-2 半导体中杂质原子扩散的浓度分布	142
§ 4-3 扩散工艺参量与扩散工艺条件	151
§ 4-4 主要扩散方法	161
§ 4-5 金扩散技术概要	171
§ 4-6 其它某些问题	176
§ 4-7 高温氧化过程中杂质的再分布	181
§ 4-8 结深和方块电阻的测量	187
附录 I 扩散方程的求解	201
附录 II 参考图线	205
附录 III 离子注入技术简介	210
第五章 氧化技术原理	220
§ 5-1 二氧化硅玻璃的结构和某些性质	221
§ 5-2 二氧化硅玻璃中的杂质	224
§ 5-3 杂质在 SiO ₂ 玻璃层中的扩散	228
§ 5-4 高温氧化	233
§ 5-5 热分解淀积二氧化硅	247
§ 5-6 SiO ₂ 层厚度的测量	249
附录 硅中的氧化层错	253

第一章 半导体的晶体结构

自然界中的物质，最常见的形态有三种：气态、液态和固态。生产实践和科学分析表明，固态物质（简称为固体）又可以分为两大类：晶体和非晶体，它们在内部结构和物理化学性质等方面都存在着本质的差别。我们在制作器件和集成电路时所用到的半导体，除部分有机半导体和玻璃半导体是非晶体以外，绝大多数是晶体，如锗（Ge）、硅（Si）、砷化镓（GaAs）等都是晶体。

晶体的重要特点，不仅在于它有规则的多面体外形，更重要的是在于其中内部原子的排列是很规则的。整个晶体就是由质点（原子、离子或分子）在三维空间中，按一定规律作网格状的周期性重复排列所构成。这种反映晶体中原子排列规律的三维空间格子，常称为晶格。尽管自然界的晶体种类繁多，但晶格的种类却只有 14 种（称为 14 种布拉伐格子）。

晶体又有单晶和多晶的区别。单晶的整个晶体是由一个晶格所贯穿，多晶则是由很多小晶体杂乱地堆积而成。例如，金属和陶瓷就是多晶，而我们所用到的 Ge、Si、GaAs 等半导体则多是单晶。在下面的讨论中，我们仅以单晶半导体作为研究对象，一般不涉及多晶的问题。

本章将主要介绍与半导体工艺直接有关的某些晶体结构知识，并着重讨论 Ge、Si 和 GaAs 的晶体结构问题。

§ 1-1 锗、硅的晶体结构

一、晶胞和晶格常数

Ge、Si 晶体中原子排列的情况如图 1-1 所示。图中的立方体是反映 Ge、Si 晶体中原子排列基本特点的一个单元，常称为晶胞（意即晶体的“细胞”）。晶胞的各个边长叫做晶格常数，是不同晶体的一个特征性参量。对 Ge、Si 晶体，其晶胞是图 1-1 所示的立方体，因此只有一个晶格常数（记为 a ）。

晶体中原子排列的情况和晶格常数等，可通过 X 射线结构分析等技术确定出来。已给出硅的晶格常数 $a = 5.428 \text{ \AA}$ ，锗的晶格常数 $a = 5.658 \text{ \AA}$ 。

仔细观察一下图 1-1 所示的晶胞，就可以知道，该立方体晶胞中共包含有 18 个原子（顶角 8 个、面心 6 个、内部 4 个），但是真正属于该晶胞的原子只有 8 个（顶角 $8 \times \frac{1}{8}$ 个、面心 $6 \times \frac{1}{2}$ 个、内部 4 个），据此就容易计

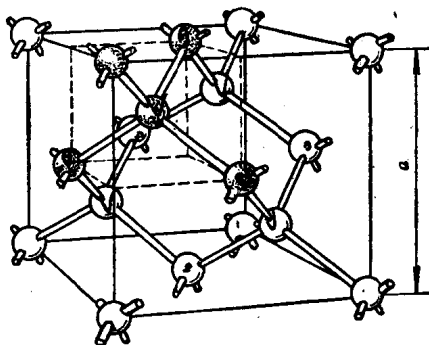


图1-1. Ge、Si的晶格结构

算出晶体的原子密度。因为晶胞的体积为 a^3 ，则晶体中每个原子所占有的体积为 $a^3/8$ ，所以晶体原子密度 $= 8/a^3$ 。代入 a 的具体数值就得到：Si 晶体的原子密度 $= 5 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ ，Ge 晶体的原子密度 $= 4.4 \times 10^{22}/\text{cm}^3$ 。

晶胞中的 18 个原子，分别处于两种不同的位置，一种是在晶胞的顶角和面心上，另一种是在晶胞内的体对角线上，它们的坐标分别为

第一种位置：

$$(0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \dots$$

第二种位置：

$$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \\ \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \dots$$

二、锗、硅晶体中原子排列的规律

完整晶体中原子的排列是很规则的，各有一定的排列规律，这种规律可完全由其晶胞结构反映出来。

仔细分析图 1-1 中的晶胞，就会发现，对 Ge、Si 晶体，其原子排列的规律可从两方面来看：

(1) 每个原子的周围有 4 个最邻近的原子（与中心原子的距离都相等），而且这 4 个最邻近的原子按正四面体分布（每个原子分别处于正四面体的一个顶角上），如图 1-2 所示。Ge、Si 中的原子之所以有这种特殊的排列规律，是由其共价键的性质所决定的（简言之，是由所谓 sp^3 杂化键的方向性和饱和性所决定的，造成每个原子有 4 个指向四面体顶角的共价键）。这种正四面体常常称为共价四面体。按这种规律分布的键，通常称为四面体键，键之间的夹角可容易求得为 $109^\circ 28'$ 。很显然，根据这种看法，则整个晶体可认为是由如图 1-2 所示的许多共价四面体堆砌而成的。

(2) 整个 Ge、Si 晶格可看成是由两套面心立方晶格套构起来的。面心立方晶格的一个晶胞是带有面心原子的立方体，示于图 1-3 中，Al、Au 等金属就具有这种晶格。由图 1-1 中各个原子所处的位置可观察出，在晶胞顶角和面心上的原子将构成一套面心立方格

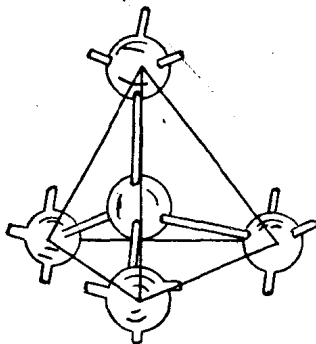


图1-2 锗、硅中的四面体结构

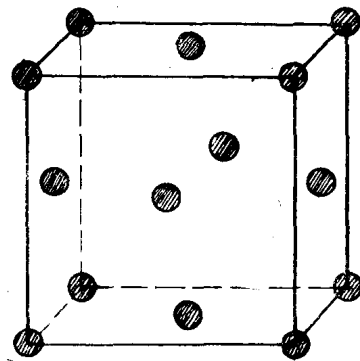


图1-3 面心立方晶格

子, 同样, 在晶胞内部各体对角线上的原子也将构成一套面心立方格子, 这两套面心立方格子的相对位移为 $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ 。因此, Ge、Si 的晶格, 可看成是由两套面心立方晶格沿晶胞体对角线方向, 且错开 $1/4$ 体对角线长度套构而成的, 如图 1-4 所示。这就是说, Ge、Si 晶格是由两套简单的面心立方晶格构成, 是一种较为复杂的晶格, 故是一种所谓“复式晶格”。正因为 Ge、Si 晶格可由基本的面心立方晶格套构而成, 所以常常把 Ge、Si 的结构归属于面心立方晶格。

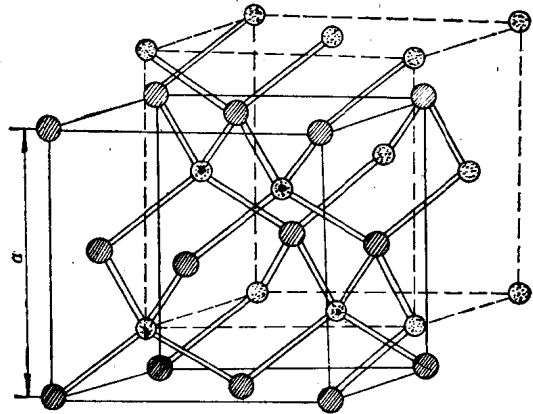


图1-4 锗、硅的晶格结构。

由图 1-4 可见, 处于正四面体中心的原子和四面体顶角的原子, 分别属于两套不同的面心立方晶格, 它们是有区别的。

实际上, 四面体中心原子和顶角原子的价键取向是不一样的, 即是说, 尽管原子种类相同, 但其在晶体中所处的环境不同。应当注意, 所谓四面体中心或顶角, 这是相对的, 实际上, 任何一个原子既可以是某个四面体的中心原子, 也可以是另一个四面体的顶角原子。

结构分析指出, 这种 Ge、Si 的晶体结构与金刚石的晶体结构完全相同, 只是原子种类和晶格常数不同。因此, 通常把这种形式的晶体结构统称为“金刚石结构”。

三、四面体半径和杂质的失配因子

上面讲到, Ge、Si 中每一个原子周围有 4 个按正四面体分布的最邻近原子。因此, Ge、Si 晶体中的最小原子间距, 也就是正四面体的中心原子到顶角原子之间的距离(指原子核之间的距离)。把这个最小原子间距再除以 2, 就定义为四面体半径(或称为共价半径)。显然, 四面体半径也就是把晶体原子都看成是一个个硬球时的球半径, 这是金刚石结构所特有的一个结构参数。

由图 1-4 可以看到, 最小原子间距就是晶胞体对角线长的 $\frac{1}{4}$ 。因此易于用晶格常数 a 表示出四面体半径 r :

因为晶胞体对角线长为 $\sqrt{3}a$, 则最小原子间距为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$, 所以四面体半径 $r = \frac{\sqrt{3}}{8}a$ 。代入 Ge、Si 的晶格常数, 即求得

$$r_{\text{Si}} \approx 1.17 \text{ \AA}, r_{\text{Ge}} \approx 1.22 \text{ \AA}.$$

如果把晶体看作是由一个个硬球按一定规律堆积而成的, 就可以根据四面体半径来计算出这些硬球所占整个晶体体积的百分比(即所谓“空间利用率”):

因为每个球(原子)的体积等于 $\frac{4}{3}\pi r^3$, 而每个球(原子)所占有的晶体体积为 $a^3/8$, 所以空间利用率等于 $\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{\frac{a^3}{8}} = \frac{32\pi r^3}{3a^3} = \frac{32\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{3}}{8}\right)^3 \approx 34\%$ 。可见, 如 Ge、Si 等

金刚石结构的晶体，体内大部分空间是“空”的。也正因为如此，某些半径较小的杂质原子（如 Cu、Fe、Ni 等原子）就可以较容易地在 Ge、Si 晶体中运动和镶嵌在这些“空隙”中。这样的杂质通常称为间隙式杂质。

但是，如果杂质原子的半径较大，或价键性质决定其不易进入晶体间隙中（如 B、P、Sb 等 III、V 族杂质），显然，这些杂质原子就只有通过与其基体 Ge、Si 原子互换位置才能进入晶体中（详细情况参看“扩散”一章）。这样的杂质通常称为代位式杂质。

对于代位式杂质，为了说明杂质原子进入 Ge、Si 晶体后，究竟“松”、“紧”程度（即应力的多少）如何，也可引入四面体半径这个概念，即假定这些杂质也都凝结成金刚石结构的晶体，从而可由其晶格常数而求得四面体半径。图 1-5 给出了常用杂质元素的四面体半径值。当杂质原子的四面体半径与半导体基体原子的四面体半径不一致——所谓“失配”时，则将使晶格畸变，在晶体内引起一定的应力；这种“失配”的程度可用失配因子来表示：

$$\text{失配因子} = |\text{基体原子半径} - \text{杂质原子半径}| / \text{基体原子半径}$$

为方便比较起见，在表 1-1 中列出了常用杂质在硅晶体中的失配因子。

表 1-1 杂质在硅中的失配因子

杂质	P	As	Sb	B	Al	Ga	In	Sn	C	Ge
在硅中的失配因子	0.016	0.008	0.16	0.248	0.077	0.077	0.231	0.20	0.342	0.0427

四、掺杂问题

在 Ge、Si 晶体中，如果所掺入杂质的失配因子较大，则杂质将使晶格发生畸变，在晶体中造成较大的应力，在高温下由于晶体内摩擦力迅速减小，则晶体原子有可能发生重新排列以减小应力，这就必将导致各种晶体缺陷（如位错）的出现。由于这种失配杂质的掺入所引起的位错，称为失配位错。显然，失配杂质掺入越多，则晶格畸变越大，就越容易产生晶体缺陷。因此，在 Ge、Si 晶体中，为保证不致于产生大量的缺陷，就有一个掺杂浓度的上限（往往比杂质的最大固溶度小得多）。例如，对硅中的 B 和 P，掺杂浓度上限分别为 $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 和 $5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ；但对 Si 中的 As，因其失配因子很小，则此浓度上限可接近其最大固溶度（ $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ ），所以，在 Si 中掺 As 不易产生缺陷。

由表 1-1 见到，在 Si 晶体中 Sb 和 B 的失配因子比 P 的大得多，因此，在掺入浓度相同的情况下，掺 Sb 和 B 较掺 P 容易产生缺陷。

怎样才能保证在半导体中既要掺杂浓度高又要保持晶体完整（不出现缺陷）呢？这就是所谓“完美晶体技术”需要解决的一个重要课题。目前，在硅工艺中所采用的办法，归纳起来可以有三种：

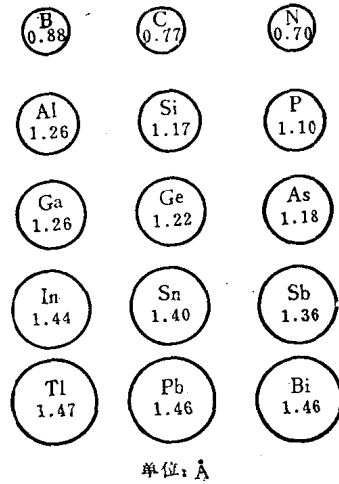


图 1-5 常用杂质元素的四面体半径

(1) 用 As 取代 P 和 Sb, 原因如上所述。

(2) 四面体半径大于 Si 的杂质, 和四面体半径小于 Si 的杂质同时掺入。因为半径大的杂质掺入到 Si 后将使 Si 的晶格常数增大, 而半径小的杂质掺入后将使晶格常数变小, 如图 1-6 所示。所以, 这样两种杂质同时掺入后, 就可以起到所谓应力补偿的作用, 从而在很高的掺杂浓度下也不致于产生缺陷。现正试用的杂质体系有如: P/Sn、P/Ge、B/Sn、B/Ge、Sb/C。可以想见, 因为这两种杂质的失配因子不一样, 则它们掺入的比例也应当合适才能起到完全补偿应力的作用。例如, 以下比例是合适的: $P/Sn = 1.7 \times 10^{21} / 8 \times 10^{19}$, $B/Sn = 1.7 \times 10^{20} / 8 \times 10^{19}$ 。另外, 若采用非 III、V 族杂质的掺入, 则需要认真考虑其电气性能, 因此这里常选用 C、Ge、Sn 之类的中性杂质, 而其中似乎 Ge 更为合适。

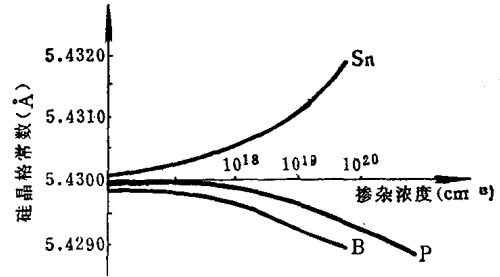


图1-6 硅晶格常数随掺杂浓度的变化

(3) P 和 As 或 B 和 As 同时掺入。实践表明, 只要配比适当, 即使掺杂浓度很高, 也可以不产生缺陷。原因就在于硅中的 As 并不是完全处于正常格点上。有实验指出, 大约 30~40% 的 As 原子处于格点以外的其它位置。因此, As 的掺入也可以对四面体半径较小的 B 和 P 等杂质起到应力补偿的作用。

§ 1-2 晶向和晶面

本节中我们首先讨论如何标记晶向和晶面, 然后再讨论 Ge、Si 晶体中的一些主要晶向和晶面, 及某些具有实际意义的有关问题。

一、晶面的标记

我们知道, 如果空间中某一平面与坐标轴 x 、 y 、 z 的截距分别为 r 、 s 、 t , 则该平面方程可写成

$$\frac{x}{r} + \frac{y}{s} + \frac{z}{t} = 1$$

若令 $h = \frac{1}{r}$, $k = \frac{1}{s}$, $l = \frac{1}{t}$, 则该平面的方程可换写成为

$$hx + ky + lz = 1$$

可见, 某一个平面可完全由其各个截距的倒数 h 、 k 、 l 值来决定, 因此该平面就可以用“ h, k, l ”这一组数来标记。

同样, 晶体中由原子所构成的平面——晶面, 也可以这样来标记。对 Ge、Si 晶体, 其晶胞是立方体, 为方便计, 可取晶胞的相邻三个边作为坐标轴 (见图 1-7), 然后找出欲标记的晶面与各坐标轴的截距, 如 $ABCD$ 面的截距分别为 ∞a 、 $1 a$ 、 ∞a ; 再求出各截距的倒数, 并化成最简整数比 $h:k:l$, 如对 $ABCD$ 面有 $h:k:l = \frac{1}{\infty a} : \frac{1}{1 a} : \frac{1}{\infty a} = 0:1:0$, h, k, l 即称为该晶面的密勒指数, 则该晶面记为 $(h k l)$ 面, 例如 $ABCD$ 晶面就可记为 (010) 面。

如果密勒指数为负值时，则负号记在该指数的顶上。例如，对图 1-7 中的 BEF 晶面，其密勒指数可求出为 $h = 1, k = 1, l = -1$ ，所以 BEF 晶面记为 $(11\bar{1})$ 面。

显然，晶体中坐标系的选取是任意的。因此，如果把图 1-7 中的坐标原点 O 平移到左边一个晶胞的顶点 O' (见图 1-8)，则 $EOHG$ 晶面的密勒指数也将是 (010) ；同样，若把坐标原点 O 平移到 B 点，则 $IJKL$ 晶面的密勒指数也是 (010) 。可见，同一个密勒指数 (010) ，它表示的是相互平行的 $ABCD$ 、 $EOHG$ 、 $IJKL$ 等许多晶面。推而广之，我们可以说：一个 (hkl) 表示的并不是一个晶面，而是一簇相互平行的晶面。实际上，密勒指数是截距倒数的最简整数比，当各个截距同时增大或缩小若干倍时，密勒指数的值是不变的。

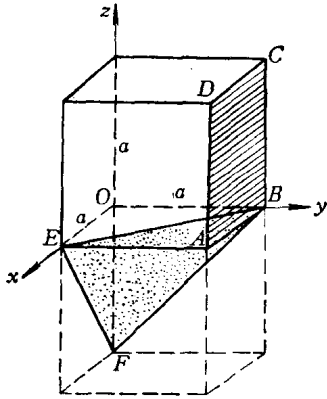


图1-7 立方晶系中密勒指数的选取法

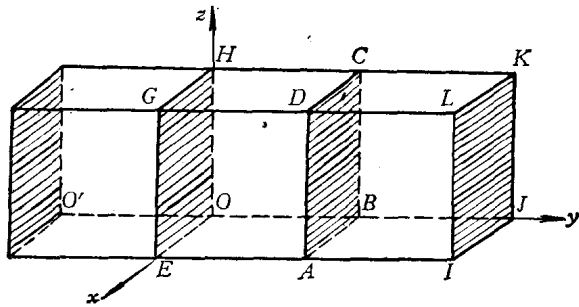
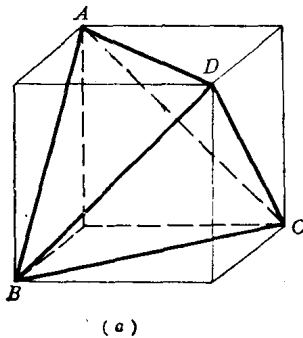
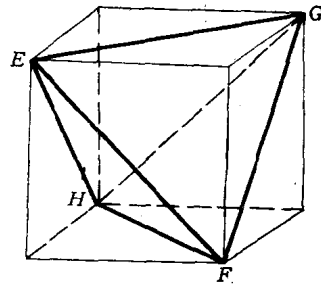


图1-8 晶面平移时密勒指数不变的示意图

将图 1-8 与图 1-1 对照观察，就会了解到，图 1-8 中的 $ABCD$ 、 $CDGH$ 、 $EOHG$ 、 $ABOE$ 、 $ADGE$ 和 $BCHO$ 等六个晶面，从原子排列情况来看，它们完全是一样的，因此可以说它们在性质上是等效的。并且这六个晶面的密勒指数分别是： (010) 、 (001) 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$ 、 (100) 和 $(\bar{1}00)$ ，就是说，从密勒指数的绝对值来看，这六个晶面的表示无非是 1、0、0 三个数的排列次序的变换而已。因此，为方便起见，就将这种性质上等效的所有六个晶面（严格说应是六簇晶面）统记为 $\{100\}$ 。同样，图 1-9 (a) 中的 ABC 、 DBC 、 ABD 、 ACD ，和图 1-9 (b) 中的 EFG 、 EFH 、 EGH 、 FGH 等 8 个 (8 簇) 晶面在性质上也都是等效的，且密勒指数的绝对值都是 1、1、1，故可统记为 $\{111\}$ 。



(a)



(b)

图1-9 等效的 $\{111\}$ 晶面簇

既然一个 (hkl) 表示的是一簇相互平行的晶面，则其中任意相邻二平行晶面间的距离（称面间距）必然与 h 、 k 、 l 之间存在着某种联系。在图 1-10 中，设 ABC 和通过坐标原点 O 的某一晶面是晶面簇 $\{hkl\}$ 中的二相邻平行晶面，则该晶面簇的面间距就是原点 O 到晶面 ABC 的距离。由于平面 ABC 在各坐标轴上的截距是

$$OA = a/h, OB = a/k, OC = a/l \quad (a \text{ 为晶格常数})$$

则 ABC 平面的方程是

$$\frac{x}{a/h} + \frac{y}{a/k} + \frac{z}{a/l} = 1$$

即

$$hx + ky + lz - a = 0$$

所以，由原点 $O(0, 0, 0)$ 到平面 ABC 的距离，即面间距为

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

可见，密勒指数愈大的晶面，其面间距愈小。

对硅晶体 ($a = 5.43 \text{ \AA}$)，三簇主要晶面的面间距可求出为

$$d_{(100)} = 5.42 \text{ \AA}$$

$$d_{(110)} = 3.83 \text{ \AA}$$

$$d_{(111)} = 3.13 \text{ \AA}$$

可见，硅晶体中，以 $\{100\}$ 的面间距最大，而在主要晶面中算 $\{111\}$ 的面间距最小（参看后面图 1-33 的说明）。

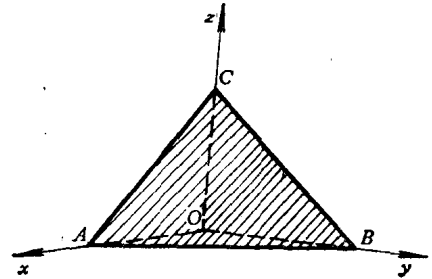


图1-10 面间距的计算方法

二、晶向的标记

我们知道，自坐标原点出发的直线的方向，可以完全由该直线上的某点在各坐标轴上的投影来确定。因此，晶体中由原子链构成的所谓晶向，也可由该晶向上某一点在各坐标轴上的投影（并化成最简整数比）来确定。

例如，图 1-11 的 OA 晶向，就可以用 A 点在各坐标轴上的投影的简单整数比来标记。坐标轴可方便地沿晶胞的相邻三边选取之。 A 点在 x 、 y 、 z 各坐标轴上的投影分别是 $1a$ 、 $1a$ 、 $1a$ ，投影的最简整数比（称为晶向指数） $u:v:w = 1:1:1$ ，所以就把 OA 晶向记为 $[111]$ 。

如果晶向指数中有负值者，则负号写在该指数的上面。例如，图 1-11 中与 OA 相反的晶向，可记为 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 。

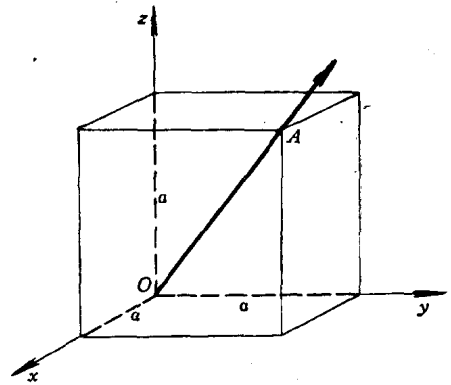


图1-11 晶向的表示方法

值得指出的是， $[uvw]$ 所表示的不是某一晶向矢量的方向，而是彼此平行的许多晶向矢量的一个共同取向。

容易看到，Ge、Si 晶胞的 4 条体对角线的 8 个晶向，在性质上是等效的，且其晶向

指数的绝对值都是 1、1、1，因此，这 8 个等效的晶向可统记为 $\langle 111 \rangle$ 。其它晶向也有类似的情况。

下面我们把用来标记晶面和晶向的符号简单归纳如下：

$\{h k l\}$ 表示一簇相互平行的许多晶面。

$\{h k l\}$ 表示许多簇性质相同、但方位不同的晶面。

$[u v w]$ 表示一个晶向。

$\langle u v w \rangle$ 表示许多个性质相同，但方向不同的晶向。

对于任意两个晶向，若已知它们的晶向指数，则容易求出其间的夹角。设 OA 晶向为 $[u_1 v_1 w_1]$ ， OB 晶向为 $[u_2 v_2 w_2]$ ，则这两个晶向矢量可表示为

$$OA = u_1 i + v_1 j + w_1 k$$

$$OB = u_2 i + v_2 j + w_2 k$$

i, j, k 分别为 x, y, z 轴的单位矢量。因此，该二晶向间的夹角 θ 可由下式计算出来

$$\cos \theta = \frac{OA \cdot OB}{|OA| \cdot |OB|} = \frac{u_1 u_2 + v_1 v_2 + w_1 w_2}{(\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2})(\sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2})}$$

对 Ge、Si 晶体，其中各主要晶向间的夹角可求得如表 1-2 所示。

表 1-2 晶面间的夹角

晶向 1	晶向 2	晶向 1 和 2 之间的夹角			
$\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	0°	90°		
	$\langle 110 \rangle$	45°	90°		
	$\langle 111 \rangle$	54.74°			
$\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	0°	60°	90°	
	$\langle 111 \rangle$	35.26°	90°		
	$\langle 211 \rangle$	30°	54.74°	73.22°	90°
$\langle 111 \rangle$	$\langle 211 \rangle$	19.47°	61.87°	90°	

应该指出，对 Ge、Si 之类的晶体，若晶面密勒指数与晶向指数相同，则该晶面与晶向相互垂直。设晶面和晶向的指数都是 h, k, l ，则该晶面簇中，最靠近坐标原点的晶面的方程可写成

$$hx + ky + lz - a = 0$$

而该晶向直线的方程是

$$\frac{x}{h} = \frac{y}{k} = \frac{z}{l}$$

显然该直线与该平面相互垂直，即 $\langle h k l \rangle \perp [h k l]$ 。因此，上面表 1-2 所列的夹角也是 Ge、Si 晶体中各主要晶面之间的夹角。

三、锗、硅晶体的几个主要晶面和晶向

显而易见，围成立方体晶胞的六个晶面就是 $\{100\}$ 晶面簇。实际上，这六个晶面只有三个方位不同的晶面，其间相互垂直。晶胞的各个棱就是 $\langle 100 \rangle$ 晶向。而晶胞的各个面对角线方向就是 $\langle 110 \rangle$ 晶向。至于晶胞的各体对角线方向，就是 $\langle 111 \rangle$ 方向。

$\{110\}$ 晶面簇中六个晶面间的相对位置示于图 1-12 中。它们与 $\{100\}$ 的相对位置关系(见图 1-12)是互相垂直或夹角为 45° ，这正符合表 1-2 中所列出的数据。可以看到， $\{110\}$ 面与 $\{100\}$ 面的交线是 $\langle 110 \rangle$ 或 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向；而 $\{110\}$ 面之间的交线是 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向。

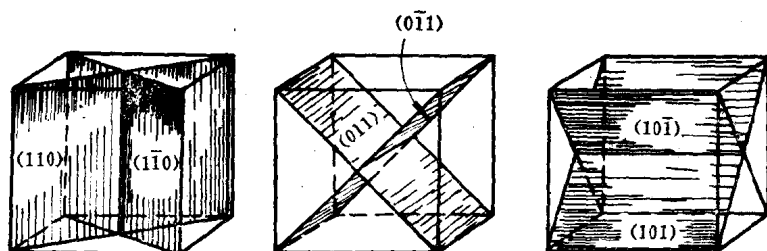


图1-12 $\{110\}$ 晶面簇中六个晶面的相对位置

$\{111\}$ 晶面簇中 8 个晶面的相对位置已示于图 1-9 中。可以看到，各 $\{111\}$ 面间的交线都是晶胞面对角线的方向，即 $\langle 110 \rangle$ 方向；况且 $\{111\}$ 面与 $\{100\}$ 面间的交线也是 $\langle 110 \rangle$ 方向。这 8 个 $\{111\}$ 面可以围成如图 1-13 所示的六角八面体；各条棱都是 $\{111\}$ 面的交线，则为 $\langle 110 \rangle$ 方向； $ABEF$ 是 (100) 面，其上有互相垂直的 $\langle 110 \rangle$ 晶向。实际上，这 8 个 $\{111\}$ 面中方位不同的只有 4 个，这 4 个 $\{111\}$ 面就围成如图 1-9 (a) 或 (b) 所示的正四面体，正四面体的各个棱都是 $\langle 110 \rangle$ 方向。

再回到图 1-1，可以看到，Ge、Si 晶体中最邻近原子连线（共价键）的方向都是晶胞体对角线的方向，即 $\langle 111 \rangle$ 方向，次邻近原子连线的方向都是晶胞面对角线的方向，即 $\langle 110 \rangle$ 方向，而任何三个次邻近原子都将处于 $\{111\}$ 晶面上。这种情况示于图 1-14 中。

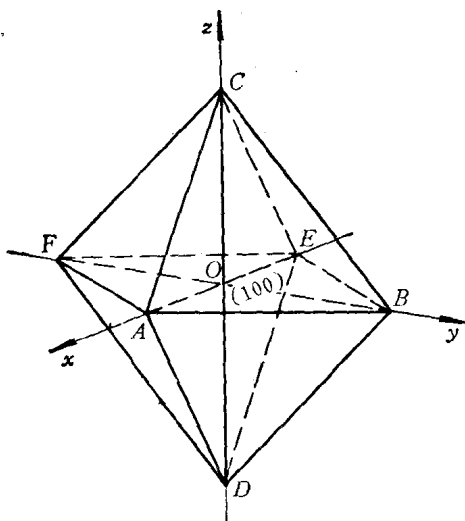


图1-13 八个 $\{111\}$ 面围成六角八面体

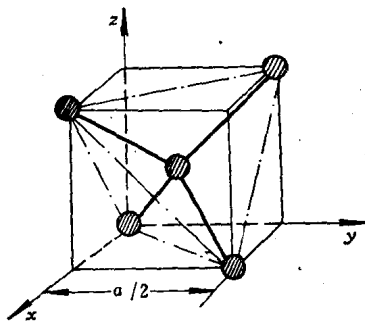


图1-14 四面体中原子的晶向

另外，仔细观察图 1-9 和图 1-12，就可以发现 (100) 、 (110) 和 (111) 面间还存在有如图 1-15 所示的简单关系。这里， $(110) \perp (100)$ ， (100) 与 (111) 的夹角为 54.74° （见表 1-2），它们的共同交线是 $\langle \bar{1}10 \rangle$ 方向。

Ge、Si 晶体中所有的 $\{111\}$ 面、 $\{100\}$ 面和 $\{110\}$ 面将一起围成如图 1-16 所示的多面体。该图较全面地表明了各主要晶面族间的相对位置。

熟悉上述主要晶面和晶向之间的几何关系，对于理解有关晶体结构的一些实际问题是很有好处的。

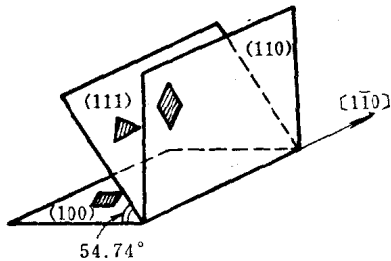


图1-15 常用晶面间的关系

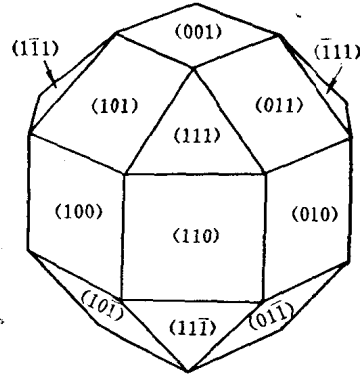


图1-16 常用晶面围成的多面体

四、实际的锗、硅晶体中的晶面和晶向

对一块实际的 Ge、Si 单晶体，如何直接（尽管是粗略的）确定其晶向和晶面呢？生产实践告诉我们，沿一定晶向生长的单晶锭，在其外表面上将规则地分布有一些“棱”——生长棱，且生长方向不同，棱的分布也不同。例如，沿 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的单晶锭的截面如图 1-17 所示。因此，根据这种棱的分布规律就可粗略地了解到该晶体的晶面和晶向。

为什么单晶锭的外表面上有对称分布的生长棱？究竟这些生长棱与晶体的晶面和晶向之间有什么关系呢？为了说明这个问题，下面将简单地介绍晶体的生长情况。

可以想见，显露在晶体外表面上的晶面总是比较稳定的，意味着这些晶面的能量较低，而能量较低的晶面上的原子必然分布均匀且密度较大，即是所谓“密排面”。对 Ge、Si 晶体，（在 § 1-4 将会讲到）原子的密排面就是 $\{111\}$ 晶面。因此，在不受任何外界约束的情况下进行晶体生长时，所得 Ge、Si 晶体的外表面必将都是 $\{111\}$ 面（从生长速度的各向异性来说，也可以得到此结论，见 § 1-3 末），而所有 $\{111\}$ 面将围成如图 1-13 所示的六角八面体，所以这样生长出的晶体将都是六角八面体形状。在汽相外延生长时，因外界约束较小，有时生长出棱锥，这实际上就是 Ge、Si 晶体自然生长习性的一种具体表现。



图1-17 单晶锭的截面

(a) 晶锭外表对称分布有四条生长棱；(b) 晶锭外表对称分布有三条生长棱。

如果强制晶体沿一定方向生长（从熔体中拉制单晶锭就是这种情况），例如沿图 1-13· ABC 面的垂直方向，即 $[111]$ 方向生长，则在不受任何其它外界约束时，应该生长成三角棱柱的晶体（三条棱分别是 E 、 F 、 D 三点的轨迹）。但实际上，在从熔体中生长晶体时，还将受到凝固时径向温度分布和熔体表面张力的影响，这些影响显然力图使晶体生长成圆柱形。所以，综合起来，考虑到晶体生长习性和熔体表面张力及径向温度分布的影响，沿 $[111]$ 方向生长的 Ge、Si 单晶锭，应该基本上是圆柱形的，但其上分布有三条对称的棱（有时出现六条棱，另外三条棱是 A 、 B 、 C 三点的轨迹，见图 1-13）。同样，根据图 1-16 可以说明：沿 $[100]$ 方向生长的单晶锭，基本上也是圆柱形，但其上分布有四条或八条对称的棱。沿 $[110]$ 方向生长的单晶锭则有六条分布不对称的棱。显然，棱的明显与否，与熔体的表面张力和温度分布有关。例如，Si 熔体的表面张力比 Ge 的大，故 Si 锭的棱就没有 Ge 锭那么明显。

了解了晶锭外表上棱的来由及其与晶面的关系，就容易根据这些棱的位置来确定实际晶体中的各种晶面和晶向。图 1-18 中分别示出沿 $[111]$ 和沿 $[100]$ 方向生长的单晶锭的横截面上的几个重要晶向，其它晶面就可根据其与此些晶向和晶面之间的关系确定出来。例如，要由 $[111]$ 晶向的单晶锭切出 (100) 晶面，这可按照图 1-15 的关系，将刀片绕 $[110]$ 方向的轴往纸面内旋转 54.74° 即可，但应该注意弄清参考面是 (111) 还是 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ，可参见图 1-28 (a) 和 (b)。又如，在制作半导体集成电路时，为了保证隐埋图形不致因生长外延层而发生畸变，要求衬底晶片的 (111) 面往 $[110]$ 方向偏 $3^\circ \sim 5^\circ$ ；这时在具体切片时，只要将刀片按图 1-19 所示偏一定角度后，即可进行。

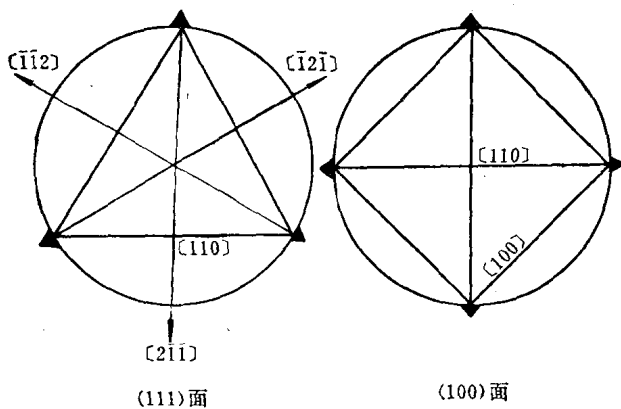


图1-18 单晶横切面上重要的晶向

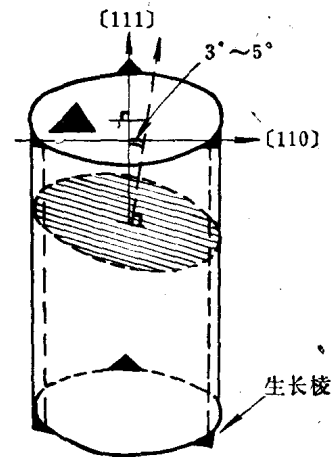


图1-19 略微偏移 $\{111\}$ 面的示意图

§ 1-3 锗、硅晶体的各向异性

在 § 1-1 中我们已经讲过，Ge、Si 晶体的原子体密度为 $8/a^3$ 。而晶体中每一个原子有 4 个共价键，因此在单位体积内的共价键数目——键的体密度为 $4 \times 8/a^3$ 。

此外，还有必要考察一下 Ge、Si 晶体中主要晶向和晶面的原子线密度、面密度和键的面密度，因为这些数值在不同晶向和晶面上的差异是造成晶体各向异性的根本所在。因

此下面先来讨论这些问题，然后再说明一些与晶体结构有关的实际问题。

一、原子分布和键密度的各向异性

Ge、Si 晶体中几个主要晶向上的原子分布情况如图 1-20 所示。由此可容易求出各个方向上单位长度内的原子数目——原子线密度如下：

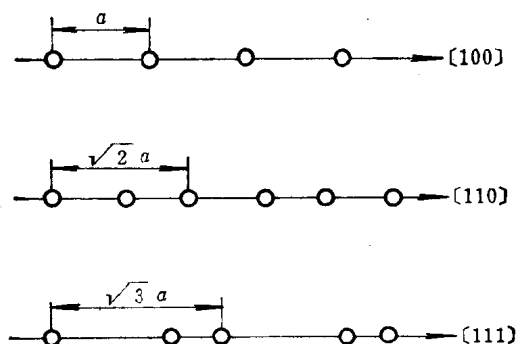


图1-20 锗、硅中常用晶向上原子的分布

$$[100]: \quad \frac{2 \times \frac{1}{2}}{a} = \frac{1}{a}$$

$$[110]: \quad \frac{1 + 2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{2} a} = \frac{\sqrt{2}}{a} \approx \frac{1.4}{a}$$

$$[111]: \quad \frac{1 + 2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{3} a} = \frac{2}{\sqrt{3} a} \approx \frac{1.17}{a}$$

可见， $[110]$ 方向上的原子线密度最大。

图 1-21 画出了锗、硅晶体的几个主要晶面上原子分布的情况。由此容易计算出各个晶面上的原子密度如下：

$$(100): \quad \frac{1 + 4 \times \frac{1}{4}}{a^2} = \frac{2}{a^2}$$

$$(110): \quad \frac{2 + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{2} a^2} = \frac{4}{\sqrt{2} a^2} \approx \frac{2.8}{a^2}$$

$$(111): \quad \frac{2 + 4 \times \frac{1}{4} + 2 \times \frac{1}{2}}{\sqrt{3} a^2} = \frac{4}{\sqrt{3} a^2} \approx \frac{2.3}{a^2}$$

可见， $\{110\}$ 面上的原子密度最大。另外，值得注意的是： $\{111\}$ 面上的原子分布是均匀的，每个原子的周围都等距地分布有六个原子；在 § 1-4 中就会了解到，这样的原子面实际上