

硅锗单晶的制备

北京电子管厂《硅锗单晶的制备》编写小组

2

燃料化学工业出版社

72.17-
102

硅 锗 单 晶 的 制 备

北京电子管厂《硅锗单晶的制备》编写小组

(凭証发行)

燃料化学工业部出版社

内 容 提 要

本书内容是总结了北京电子管厂几年来生产硅锗单晶的实践经验。在编写过程中以战无不胜的毛泽东思想作为指导思想,力求用《矛盾论》《实践论》来分析,说明硅、锗单晶制备的全过程。全书分四章叙述:第一章是直拉法生长硅单晶;第二章是直拉法生长锗单晶;第三章是悬浮真空区熔法生长硅单晶;第四章是物理测试。书后有附录,列举了一些常用数据和材料规格以供参考。

读者对象:从事半导体材料工业的工人、技术人员。

硅锗单晶的制备

北京电子管厂《硅锗单晶的制备》编写小组

(凭証发行)

* * *

燃料化学工业部出版社 (北京安外和平北路16号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第 120 号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本: 787×1092毫米 $1/32$ 1970年10月北京第1版

印张: $6\frac{11}{16}$ 插页 3 1970年10月北京第1版第1次印刷

字数: 13万

印数: 00,001—22,000

定价: 0.60元

书号: 15063·(内419)

最 高 指 示

領導我們事業的核心力量是中國共產黨。
指導我們思想的理論基礎是馬克思列寧主義。

政治工作是一切經濟工作的生命綫。

社會的財富是工人、農民和勞動知識分子自己創造的。只要這些人掌握了自己的命運，又有一條馬克思列寧主義的路綫，不是回避問題，而是用積極的態度去解決問題，任何人間的困難總是可以解決的。

自然科學是人們爭取自由的一種武裝。人們為着要在社會上得到自由，就要用社會科學來了解社會，改造社會進行社會革命。人們為着要在自然界里得到自由，就要用自然科學來了解自然，克服自然和改造自然，從自然里得到自由。

前 言

在无产阶级文化大革命取得了伟大胜利的大好形势下，战斗在电子工业战线的我国广大革命工人、革命干部、革命科学技术人员，高举《鞍钢宪法》伟大旗帜，狠批了叛徒、内奸、工贼刘少奇推行的洋奴哲学、爬行主义，遵循毛主席“自力更生”、“艰苦奋斗”的伟大方针，“打破洋框框，走自己工业发展道路”取得了巨大的成绩。我国第一颗人造地球卫星发射成功表明，我国的电子技术已经跃入了世界先进水平的行列。

伟大领袖毛主席教导我们：“中国应当对于人类有较大的贡献。”在以毛主席为首，林副主席为副的党中央的英明领导和亲切关怀下，我国的电子工业已经发展成为波澜壮阔的群众运动。为了适应电子工业中半导体材料工业大发展的要求，我们编写了《硅锗单晶的制备》这本书。

本书内容主要是总结了我厂几年来生产硅、锗单晶的实践经验。在编写过程中，我们以战无不胜的毛泽东思想作为根本指导思想，力求用《实践论》、《矛盾论》来分析、说明硅、锗单晶制备的全过程。叙述方法是按工艺方法分类，先制备后测试。在书后的附录中列举了一些常用数据和材料规格以供参考。在编写过程中，尽量避免繁琐的数学推导和复杂的数学公式，以达到通俗易懂的要求。

但是由于我们活学活用毛泽东思想不够，业务水平较低，加之时间仓促，没能广泛地征求意见。因此，必然存在

许多缺点错误，希望各方面读者批评指正，共同努力使这本书不断改进，不断完善，不断提高。

北京电子管厂《硅、锗单晶的制备》编写小组

1970年9月

目 录

前言

引言 1

第一章 直拉法生长硅单晶 8

第一节 单晶生长 8

第二节 杂质在单晶中的分布 11

第三节 设备要求 14

第四节 硅合金的制备 19

第五节 工艺过程 22

第六节 关于参数的讨论 32

第七节 提高重掺锑单晶成品率的讨论 40

第八节 氩气、低真空和高真空拉单晶比较 46

第二章 直拉法生长锗单晶 48

第一节 概述 48

第二节 双层坩埚中拉制锗单晶 50

第三节 锗合金的制备 54

第四节 单晶中杂质的作用及电阻率的均匀性 58

第五节 单晶中的位错及减少的方法 63

第三章 悬浮真空区熔法生长硅单晶 69

第一节 区熔和硅的悬浮区熔 69

第二节 硅的悬浮真空区熔过程 76

第三节 怎样获得单晶 92

第四节 如何控制单晶的质量 95

第五节 对设备的要求 123

第四章 物理测试 131

1102732

I

第一节	单晶体的检验	132
第二节	半导体材料导电类型的测量	138
第三节	电阻率测量	142
第四节	非平衡少数载流子寿命测量	153
第五节	单晶体中位错的观察	178
第六节	霍尔效应的简单介绍	186

附录

附录一	锗、硅的一般性质	198
附录二	锗、硅的半导体性质	199
附录三	锗和硅中的杂质	200
附录四	硅单晶掺杂极限	203
附录五	控制单晶的一些辅助材料	203
附录六	某些物质的熔点和沸点	204
附录七	获得低温的常用方法	205
附录八	热电偶种类及使用的温度范围	205
附录九	常用物理常数	206
附录十	锗、硅单晶中的杂质浓度 N 与电阻率 ρ 的换算	206
附录十一	半导体材料的性能	(见书末插页)
附录十二	元素周期表	(见书末插页)

引 言

“四海翻騰云水怒，五洲震蕩風雷激。”经过史无前例的无产阶级文化大革命锻炼和考验的伟大七亿中国人民，紧密地团结在以毛主席为首、林副主席为副的党中央周围，高举‘九大’团结、胜利的旗帜，发扬“一不怕苦，二不怕死”的彻底革命精神，为多快好省地把我国建设成为一个具有现代工业，现代农业，现代科学文化和现代国防的伟大社会主义国家而奋斗；为伟大领袖毛主席争光，为伟大的社会主义祖国争光的口号震天动地。一个“抓革命，促生产”工农业生产大跃进的新高潮已经到来，电子工业的蓬勃发展将成为新的工业革命的先导。

毛主席教导我们说：“我们取得了伟大的胜利。但是，失败的阶级还要挣扎。这些人还在，这个阶级还在。所以，我们不能说最后的胜利。”“帝国主义者和国内反动派决不甘心于他们的失败，他们还要作最后的挣扎。”“第二次世界大战后，美帝及其追随者不断地发动侵略战争，各国人民不断地用革命战争打败侵略者。新的世界大战的危险依然存在，各国人民必须有所准备。但是，当前世界的主要倾向是革命。”

为了支援世界革命，为了“备战、备荒、为人民”，为了巩固无产阶级专政，需要我们尽快地生产出大批高质量、多品种的半导体器件。然而，为器件生产提供所需的大批高质量、多品种的单晶也就成为我们战斗在半导体材料战线上的无限忠于毛主席的革命战士的一项义不容辞的任务。为

了出色地完成这个任务，必须对什么是单晶，如何来获得单晶，又如何来控制它的性能有一个最基本的了解。为此目的，下面我们将逐一介绍。

一、单晶和晶向

“没有什么事物是不包含矛盾的，没有矛盾就没有世界。”世界上的物质，从原子排列的形式来看，存在着晶体和非晶体这对矛盾，而晶体又存在单晶和多晶这对矛盾。

什么叫晶体呢？晶体是由原子或分子、离子有规则排列而成的物质。如铁、铜、硅、锗、食盐……等等都是晶体。而非晶体则是原子或分子、离子无规则排列而成的物质。如石蜡、玻璃、无定形硅……都是非晶体。

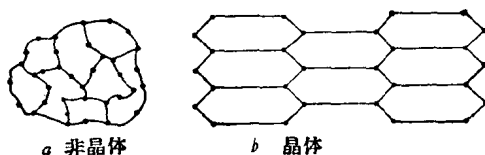


图 1 晶体和非晶体

组成晶体的粒子，有规则的排列在一定的格架上，我们称这些格架为晶格，原子（分子或离子）就占据在晶格的终点上，我们称这些节点的整体为点阵。

在晶格中总可以取最小的‘单元’，将它们不断平移，就可得出整个晶体。这个‘单元’我们称为‘晶胞’。每个小晶胞的边长称棱边。每两个棱边之间的夹角称为棱角。由于晶体是点阵排列，成对称形，其对称轴为晶轴，棱边在晶轴上。

什么叫单晶和多晶呢？单晶就是由许多小晶胞平行紧密地结合而成的晶体。换句话说，就是组成晶体的原子周期性

的彼此紧密平行排列在一起，叫做单晶体。由无数小单晶体作无规则排列组成的晶体，称为多晶体。

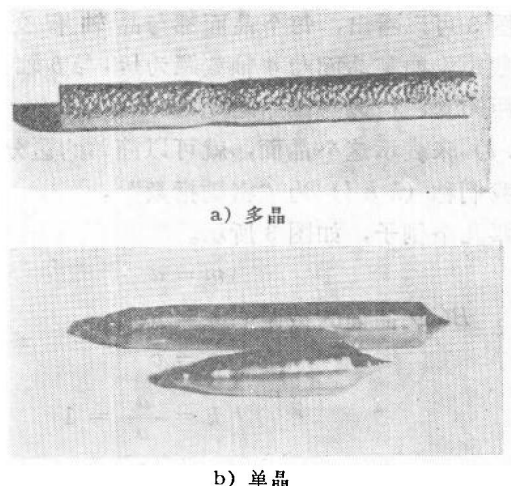


图 2 多晶体和单晶体

什么叫晶体的方向呢？在晶体内部，通过若干个粒子，可划出许多平面，这些面称为晶面。如图 3 所示，从 NaCl 点阵中可看出不同晶面的粒子密度不同。每个晶面的法线方向，我们称为该晶面的晶向。从这个图里很容易看出 BGD ； NRS ……等平面都有相同的粒子密度，而且这些平面相互平行，这些相互平行的晶面组成

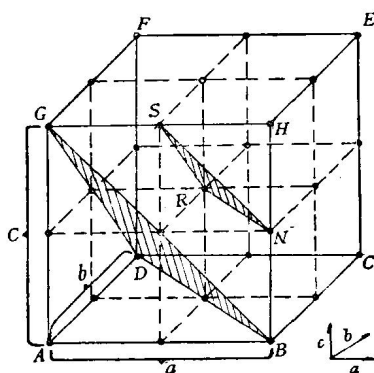


图 3 晶格点阵图

了晶面族。在同一个晶面族的各个晶面，具有同一个晶向。

为了标志不同的晶面族，我們引入了“密勒指数”这一概念。从图 3 可以看出，每个晶面都与晶轴有交点，并且有一定的截距。如某晶面与 a 轴截距为 m ，与 b 轴截距为 n ，与 c 轴截距为 o ，稜边与截距之比 (a/m ; b/n ; c/o) 的整数比 ($h\ k\ l$) 来表示这个晶面，就可以简单的区分出不同的晶面来。我們称 ($h\ k\ l$) 为“密勒指数”。

下面举几个例子，如图 3 所示。

$$\begin{aligned} BGD \text{ 晶面的截距} & \begin{cases} m = a \\ n = b \\ o = c \end{cases} \\ \text{稜边与截距之比} & \begin{cases} k = \frac{a}{a} = 1 \\ h = \frac{b}{b} = 1 \\ l = \frac{c}{c} = 1 \end{cases} \end{aligned}$$

此晶面为 (111) 晶面，属于 {111} 晶面族，这个晶面族的晶向为 $\langle 111 \rangle$ 方向。

同理：

$$\begin{aligned} BCEH \text{ 晶面截距} & \begin{cases} m = a \\ n = \infty \\ o = \infty \end{cases} \\ \text{稜边与截距之比} & \begin{cases} k = \frac{a}{a} = 1 \\ h = \frac{b}{\infty} = 0 \\ l = \frac{c}{\infty} = 0 \end{cases} \end{aligned}$$

此晶面为 (100) 晶面，属于 $\{100\}$ 晶面族，这个晶面族的晶向为 $\langle 100 \rangle$ 方向。

锗、硅是目前应用最广的半导体材料。锗、硅的晶格结构特点是什么样的呢？锗、硅具有金刚石结构。金刚石是碳的一种同素异形体，它的结构形式如图 4 所示，每个硅原子与相邻的四个原子相结合。在研究问题时，为了简单而划成平面示意图，如图 5 所示。从图中可以清楚的看出，每个原子与周围四个原子共价结合。

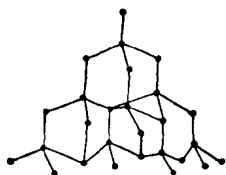


图 4 金刚石结构模型

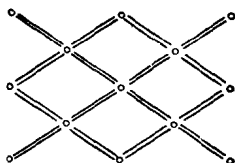


图 5 金刚石结构平面示意图

锗、硅晶体的晶胞是什么样的呢？组成金刚石结构的最小单元——晶胞如图 6 所示，它可以用如下的方法得到：在六方形晶体 $ABCD EFGH$ 的各面中心 $F'H' PSRC'$ 各加一个硅原子(或锗原子)，再以 $ACHF$ 为顶点的三个相邻晶面找出面心与各顶点放一个原子。如在 $AC'H'F'$ 中心加一个 W 原子；在 $CC'PS$ 中心加一个 Y 原子；在 $HH'PR$ 中心加一个 Z 原子；在 $FF'RS$ 中心加

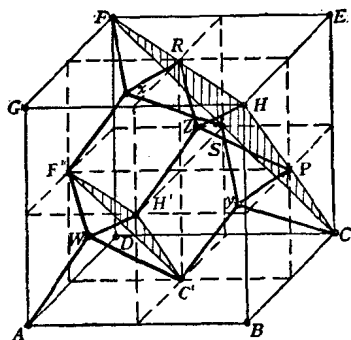


图 6 硅锗晶格结构

一个 α 原子，这样就得到了一个金刚石的晶胞图。图中粗线所划出的图形显然与金刚石的结构是一致的。金刚石的 $\{111\}$ 晶面族如图0.6中所示的 $F'H'C'$ 和 FHC 等平面组成。此晶面族的原子排列是锺、硅晶体的密排面。

由于各个晶面族的粒子密度不一样，造成晶体的各向异性。在制造晶体管中，可以选取不同的晶体生长方向。

二、硅锺单晶的制备方法

迄今为止，硅、锺器件是运用最广泛的半导体器件，制备硅锺单晶的方法也很多，从熔体中生长棒状单晶的方法最主要的是直拉法和区熔法两种。

直拉法生长单晶具有设备、工艺简单、操作方便、安全、迅速、生产效率高，特别是能提供大直径单晶，满足某些特殊要求。但“我們必須学会全面地看問題，不但要看到事物的正面，也要看到它的反面。”直拉法生长单晶对硅而言，由于坩堝的沾污而使材料纯度相应降低。尽管如此，直拉法生长单晶仍然以它无比的生命力在成长着，越来越多的器件采用此法生长的单晶。目前，我国遍地开花的电子工业对硅半导体材料的要求，以直拉法生长单晶为最基本起点。对锺单晶而言，直拉法仍是最重要的运用最广的一种方法。

区熔法分悬浮区熔和水平区熔两种。对硅而言，硅的表面张力决定了硅单晶生长可采用悬浮区熔。水平区熔一般用来提纯锺锭，而很少用来生长单晶。

硅的悬浮区熔避免了因石英坩堝沾污而引入的杂质，使材料纯度大大提高，弥补了直拉法生长硅单晶之不足点，某些器件采用此法生长单晶最为适宜。目前，悬浮区熔法的不足之处在于位错稍大。

直拉法和悬浮区熔法是制备硅、锗单晶最常用和最重要的方法，所以本书有必要详细地作一介绍。

三、单晶质量的标志——参数

判断单晶质量是否符合要求的标准是什么呢？单晶质量通常是由晶向、导电类型、电阻率、位错、寿命几个主要参数来表征。

半导体的导电类型一般分为N型和P型两种，一是导电的多数载流子是空穴（空穴是带正电的粒子）的叫P型半导体。一是导电的多数载流子是电子的（电子是带负电的粒子）叫N型半导体。而载流子就是指运载电荷的粒子。

位错是晶体中的一种微观缺陷。

寿命是表示非平衡少数载流子的平均存在时间。在N型半导体中，导电作用主要是由电子来决定的，我们把电子叫做多数载流子，空穴叫少数载流子。在P型半导体中，空穴叫多数载流子，电子叫少数载流子。

它们的详细内容及如何测量，在第四章中要专门谈到。不同器件对这几个参数要求各不相同，如稳压管要求 10^{-2} 欧姆·厘米掺磷单晶，硅可控整流器一般要求30欧姆·厘米以上掺磷单晶，固体电路要求几个欧姆·厘米掺硼单晶。磷、硼等元素我们通常称为硅中的杂质。如何来满足器件对这些参数的要求，这是我们前三章的中心问题之一。

第一章 直拉法生长硅单晶

第一节 单晶生长

“矛盾是普遍的、绝对的，存在于事物发展的一切过程中”，它们“因一定的条件，一面互相对立，一面又互相联结、互相贯通、互相渗透、互相依赖”。单晶生长过程始终贯穿着多个矛盾，例如说：单晶和多晶、熔化和结晶，我们将对这些互相对立，又互相联结的矛盾的各个方面作一具体分析，从而了解单晶生长的全过程。

一、生长单晶的条件

把多晶材料熔成熔体后，如何从熔态中生长出单晶来呢？“一切矛盾都依一定条件向它们的反面转化着”。由熔态转变为固态，必有一相变过程。日常生活经验告诉我们，当熔态温度低于熔点时（俗称过冷时），熔态结晶为固体。当熔态温度等于熔点时，不一定进行结晶，而是两相过程机会相等。因此，一般结晶过程是在过冷态中进行的。

但熔态处在一定的过冷态中，没有一定大小的晶核，结晶过程也不能进行。如果由于某种原因，在熔态中已有晶粒出现，则这晶粒半径必须大于某一定值，才能继续长大。若晶粒半径小于此值，则此晶粒自发熔化。通常，我们把相应于晶核能自行长大的这个最小半径称为临界半径。在一定的过冷度下，必须有一定尺度的临界晶核，才能结晶。过冷度越大，临界半径愈小，结晶的可能性就愈大。

由熔态自由结晶，得到的常常是多晶，这说明在凝固过程中是首先形成许多小晶核，然后在它们上面继续结晶，使它们不断长大，最终凝结成整块材料。

综上所述，多晶向单晶转化的条件是：

①人为的在熔体中加入一个晶核，此晶核我们通常称为籽晶，籽晶必须是单晶，尺寸由实际情形而定，形状可方形、圆柱形等。

②控制一定的过冷温度，此过冷度只允许所加入的唯一的晶核长大，并不再产生新的晶核。

二、温度分布对晶体生长的影响

如上述，要获得单晶，温度的控制是个关键。在用直拉法生长的单晶中，要求造成这样一个温度分布场：使熔体中就纵向说来，底部温度高于表面温度；就横向说来，熔体边缘温度高于中心温度；在已经结晶出来的晶体中，离固液界面越远的地方，温度越低。也就是说，在熔体和晶体中各部分有一温度差。这个温度随距离的变化率通常用温度梯度来描述。由于这个温度梯度的存在，使结晶过程只在固液界面发生，而其余部分仍处于熔化状态。

结晶时，考虑到结晶潜热的发散，要提高晶体的生长速率，固体中温度梯度要大些，熔体中温度梯度要小些。但这个大和小都是有一定的限度，固体中过大的温度梯度易产生晶格缺陷，熔体中过小的温度梯度易使单晶转化为多晶。由此可见，晶体的生长速率是不能任意提高的。考虑到生长速率=实际拉速+液面下降速度，一般拉速不大于2毫米/分。

若拉速保持不变，熔液温度升高，晶体直径变细。反之，