

半 导 体 材 料

周 永 溶 编

北京理工大学出版社

(京)新登字 149 号

内 容 简 介

鉴于已往高等院校工科电子类专业没有开设这门课,也无这方面的教材。因此本书在内容上为初学者着重介绍基础理论和基本原理。并以此为起点阐述了晶体生长、半导体单晶材料锗、硅、Ⅲ-V族化合物、Ⅱ-VI族化合物以及三元化合物半导体单晶材料生长制备的基本理论和制备工艺的基本原理。目的是为初学者和从事这方面的工程技术人员打下理论基础。

全书共七章:晶体生长理论基础;单晶生长方法的理论分析;锗、硅单晶材料的制备;硅单晶中的缺陷及其控制;化合物半导体材料;半导体材料的质量检测。

本教材可供工科半导体、电子元器件、电子材料等专业师生使用;也可供该专业研究生和有关的工程技术人员参考。

半 导 体 材 料

周永溶 编

*

北京理工大学出版社出版发行

各地新华书店经售

清华大学印刷厂印刷

787×1092 毫米 16 开本 14.75 印张 336千字

1992年6月第一版 1992年6月第一次印刷

ISBN 7-81013-532-5/TN·31

印数: 1-4000 册 定价: 4.25 元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我公司承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1990年，已编审、出版了三轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材更好地适应“三个面向”的需要，贯彻国家教委《高等教育“八五”期间教材建设规划纲要》的精神，调动广大教师编写教材，依靠学校管理部门和有关出版社，“以全面提高教材质量水平为中心，保证重点教材，保持教材相对稳定，适当扩大教材品种，逐步完善教材配套”作为“八五”期间工科电子类专业教材建设工作的指导思想。我公司所属的八个高等学校教材编审委员会和四个中等专业学校专业教学指导委员会，在总结前三轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1991~1995年的“八五”（第四轮）教材编审出版规划。列入规划的教材，以主要专业的主干课程教材及其辅助教材为主，并配置一些教学参考书等约300余种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委或教学指导委员会直接组织进行。

这批教材的书稿，其一是通过教学实践，师生反应较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会（小组）评选择优产生出来的；其二是在认真遴选主编人的条件下进行约编的；其三是经过质量调查在前几轮组织编写出版的教材中修编的。广大编审者、各编审委员会、教学指导委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

中国电子工业总公司教材办公室

前 言

本教材是按照中国电子工业总公司工科电子类专业教材 1991~1995 年编审出版规划,由工科电子类专业教材编审委员会半导体物理与器件教材编审小组征稿、推荐出版。责任编辑赵寿南同志。

本教材由北京理工大学周永溶副教授担任主编,哈尔滨工业大学周士仁教授担任主审。

本课程的参考时数:作为侧重半导体器件专业的本科生,以二、三、五、七章为主要讲授内容,60学时为宜;对侧重半导体材料专业的本科生、全书讲解,100学时为宜;研究生以选修二、三、五章为重点,40学时为宜。

本教材共七章,以半导体硅单晶材料和二元化合物半导体材料为主、兼顾三元化合物材料。重点介绍了晶体生长基本理论和单晶生长制备方法,并结合半导体器件性能着重讨论了半导体硅材料的掺杂均匀性和缺陷的控制,对半导体材料和器件生产厂家具有指导意义。最后介绍了半导体硅单晶材料的几种常用的质量检测方法。

本教材力求理论联系实际、深入浅出、通俗易懂、系统地阐述以上内容,因而便于初学者自学,也便于从事该方面工作的技术、研究人员参考。使用本教材时应注意:课堂讲授与自学相结合的教学方法,有利于解决教材内容多与学时少的矛盾。

本教材由北京理工大学周永溶同志统编全稿。书稿由李卫、周士仁、赵寿南几位教授进行了全面审阅,并提出很多指导性意见;还有庞大文、宿昌厚、李文郁、曾世铭、高玉秀、严诚等同志,都为本书提出许多宝贵意见,再有张媛蓉、周凯也为本稿的抄写画图给予很多帮助,这里一并表示诚挚的感谢。由于编者水平有限,书中难免还存在一些缺点和错误,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 半导体材料概述	(1)
1-1 半导体材料发展简史	(1)
1-2 半导体材料分类	(2)
1-3 半导体材料的基本特性及其应用	(3)
一、半导体材料的基本特性	(3)
二、半导体材料的应用	(4)
第二章 晶体生长理论基础	(8)
2-1 结晶相变热力学基础	(8)
一、结晶相变热力学概述	(8)
二、结晶系统平衡条件	(9)
三、结晶相变热力学基础	(10)
2-2 结晶学原理	(17)
一、均匀成核	(17)
二、非均匀形核及形核能	(24)
三、二维形核 (二维临界晶核)	(27)
2-3 晶体界面结构模型	(28)
一、完整突变光滑面生长模型	(29)
二、非完整突变光滑面生长模型	(31)
附录2-I 理想气体的化学势	(32)
附录2-II 稀溶液中各组元的化学势	(33)
参考文献	(34)
习题 1	(34)
第三章 单晶生长方法的理论分析	(35)
3-1 晶体生长方法概述	(35)
3-2 从熔体中生长晶体	(36)
一、熔体生长过程之特点	(36)
二、熔体生长方法	(37)
3-3 熔体生长单晶锭的基本原理	(40)
一、基本概念	(40)
二、分凝现象和分凝系数	(42)
三、晶体中溶质的分布	(48)
四、熔体生长系统的温度分布和热传输	(54)
五、生长界面的稳定性	(66)
参考文献	(73)
习题 2	(74)

第四章 锗硅单晶材料的制备	(75)
4-1 多晶硅的制备	(75)
一、工业硅的制备	(75)
二、四氯化硅 (SiCl_4) 的制备	(76)
三、三氯氢硅 (SiHCl_3) 的制备	(76)
四、精馏提纯	(76)
五、四氯化硅或三氯氢硅的氢还原法制取多晶硅	(78)
六、硅烷热分解法制取多晶硅	(78)
七、氢还原法制备多晶硅的工艺系统	(78)
八、沉积多晶硅的载体	(79)
九、多晶硅的结构模型和性质简介	(79)
4-2 单晶硅的制备	(80)
一、掺杂	(81)
二、单晶体中杂质浓度的均匀性 (电阻率的均匀性) 及其控制	(87)
三、籽晶	(93)
四、坩埚	(93)
五、有坩埚直拉法拉制单晶硅工艺简介	(94)
六、有坩埚直拉法单晶炉的装置简介	(96)
七、区熔法制备锗、硅单晶	(98)
参考文献	(104)
习题	(104)
第五章 硅单晶中的缺陷及其控制	(105)
5-1 硅晶体中的位错	(105)
一、硅晶体中位错的产生	(105)
二、硅晶体中常见的几种位错形式	(106)
三、位错对半导体材料主要性能之影响	(108)
四、位错对半导体器件性能和成品率的影响	(109)
五、位错及重金属杂质沾污的控制	(111)
5-2 硅单晶中微缺陷的形成与控制	(115)
一、微缺陷形成模型及其本质	(115)
二、微缺陷对器件性能及成品率的影响	(117)
三、微缺陷的控制及消除措施	(118)
5-3 硅单晶中的氧和碳	(119)
一、硅中的氧	(120)
二、硅中的碳	(121)
5-4 生长层条纹 (杂质条纹) 及其控制	(121)
一、生长条纹概况	(122)
二、生长条纹的形成及其形态	(123)
5-5 磁场中直拉硅单晶工艺技术简介	(125)
附录5-I 瑞利数 Ra	(127)
附录5-II 硅单晶中几种常见的缺陷显微图相	(128)

参考文献	131
习题	132
第六章 化合物半导体材料	133
6-1 III-V族化合物半导体的特性	133
一、III-V族化合物半导体的一般性质	133
二、III-V族化合物半导体的晶体结构	135
三、III-V族化合物半导体晶体的化学键和极性	136
四、III-V族化合物半导体晶体的极性对其物理化学性质的影响	137
6-2 III-V族化合物半导体晶体的能带结构简介	143
一、GaAs 的能带结构及其主要特点	143
二、InSb 的能带结构及其主要特点	145
三、GaP 的能带结构及其主要特点	146
四、其它III-V族化合物的能带结构	146
6-3 III-V族化合物半导体材料的相图简介	148
一、二元系相图的一般介绍	148
二、二组元间能形成化合物的相图	149
三、III-V族化合物相图简介	151
6-4 III-V族化合物的蒸气压与化学比	154
一、蒸气压问题	154
二、化学比问题	159
6-5 砷化镓单晶材料的制备	160
一、温度高于 GaAs 熔点的合成法	161
二、温度低于 GaAs 熔点的生长	165
6-6 砷化镓晶体的掺杂	170
一、GaAs 单晶中的杂质与控制	170
二、GaAs 外延层的掺杂与分布	176
6-7 III-V族化合物固溶体的制备	179
一、镓砷磷 ($\text{GaAs}_{1-x}\text{P}_x$) 气相外延生长	180
二、镓铝砷 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$) 的液相外延生长	181
6-8 I-III族化合物半导体材料	182
一、I-III族化合物半导体的一般性质	182
二、I-III族化合物半导体的合成与晶体生长过程中的相平衡	184
三、I-III族化合物的合成和晶体制备	191
6-9 碲镉汞晶体材料的生长技术简介	194
6-10 化合物半导体晶体中的缺陷	199
一、点缺陷 (又称热缺陷)	199
二、点缺陷的产生及其对化合物半导体性能的影响	201
附录 6-I 元素的负电性	206
参考文献	208
习题	209
第七章 半导体材料的检测	210

7-1 单晶体的检验	(210)
一、外观检验.....	(210)
二、晶向测定.....	(210)
7-2 位错及重金属杂质的检验方法	(212)
一、位错的检验方法.....	(213)
二、重金属杂质检验方法.....	(216)
7-3 红外线吸收法测定硅中的氧、碳含量	(217)
7-4 导电类型的判别	(218)
一、温差电动势法（冷热探针法）.....	(218)
二、单探针点接触整流法（点接触伏安特性法）.....	(219)
7-5 电阻率测量	(219)
一、二探针法.....	(220)
二、四探针法.....	(220)
7-6 少数载流子寿命测量	(221)
一、光注入测扩散长度法.....	(221)
二、光电导衰减法.....	(222)
三、高频光电导衰减法.....	(223)
四、双脉冲法.....	(225)
习题.....	(226)

第一章 半导体材料概述

1-1 半导体材料发展简史

世界各国研制半导体材料的历史并不长，仅有三四十年的历史，工业化生产就更短了。我国也仅有三十年历史。国际上于 1941 年开始用多晶硅材料制成检波器，可以认为是半导体材料应用的开始。此后，1948~1950 年用切克劳斯基法成功地拉出了锗单晶，并用它制成了世界第一个具有放大性能的锗晶体三极管（点接触三极管）。硅半导体材料的发展方面，1951 年用四氯化硅锌还原法制出了多晶硅；第二年用直拉法成功地拉出世界上第一根硅单晶；同年制出了硅结型晶体管，从而大大推进了半导体材料的广泛应用和半导体器件的飞速发展。以上是 50 年代半导体材料发展的第一阶段。

60 年代初，出现了硅单晶薄层外延技术，特别是硅平面工艺和平面晶体管的出现，以及相继出现的硅集成电路，对半导体材料质量提出了更高的要求，促使硅材料在提纯，拉晶、区熔等单晶制备方法方面进一步改进和提高，开始向高纯度、高完整性、高均匀性和大直径方向发展。这是硅半导体材料发展的第二阶段。

与锗、硅材料发展并行，化合物半导体材料的研制也早在 50 年代初就开始了。1952 年人们发现 III-V 族化合物是一种与锗、硅性质类似的半导体材料，其中砷化镓（GaAs）具有许多优良的半导体性质；随后各种 GaAs 器件如 GaAs 激光器、微波振荡器（耿氏效应器件）等几十种 GaAs 器件相继出现。随 GaAs 化合物半导体材料的出现，其他化合物半导体材料如 II-VI 族化合物、三元和多元化合物等也先后制备成功。在短短 20 年间，先后出现了千百种化合物半导体材料。

70 年代以来，电子技术以前所未有的速度突飞猛进，尤其是微电子技术的兴起，使人类从工业社会进入信息社会。微电子技术是电子器件与设备微型化的技术，一般来说是指半导体技术和集成电路技术。它集中反映出现代电子技术的发展特点，从而出现了大规模集成电路和超大规模集成电路。这样就促使对半导体材料提出了愈来愈高的要求，使半导体材料的主攻目标更明显地朝着高纯度、高均匀性、高完整性、大尺寸方向发展。近年来在国际市场上，半导体材料的高效率、低能耗、低成本的生产竞争，已愈演愈烈。

与此同时，70 年代以来，国际上开始大力发展非晶半导体材料的研究，以期利用无污染、廉价的太阳能来解决能源危机问题，并利用非晶硅（a-Si）材料制成了太阳能电池（Solarcell）和其他非晶硅器件：如复印机、存贮器件、传感器件、大面积显示、视频器件、MOS 晶体管、CCD 等器件。它们都已获得可喜的进展和成果。然而，现阶段无论是非晶半导体的理论、还是它在技术领域中的应用，都只是刚刚被开拓，有的还很不成熟，仍有许多工作尚待深入，但非晶半导体的前景是很广阔的。

此外，利用多种化学气相淀积技术，不仅可制造一系列薄膜晶体，其中分子束外延

的成功使人为地改变晶体结构，使制造超晶格材料成为可能；加之在宇航微重力条件下对晶体生长的一系列研究，为半导体材料的发展，提供了光明的前景。

1-2 半导体材料分类

目前半导体材料品种多达几千种，大体可作如下分类。

一、元素半导体

大约有十几种，它们都处于Ⅲ_A族—Ⅶ_A族的金属与非金属的交界处。有人则称它们为半导体、半金属范围。如 Ge、Si、Se、Te、Sn 等。

二、化合物半导体

化合物半导体数量最多，据统计可能有四千多种，但目前已研究出的约有一千多种，二千多种是预见性的，尚待开发。其中又可分为二元化合物、多元化合物、固溶体和有机半导体。

1. 二元化合物半导体

(1) Ⅲ_A族和Ⅴ_A族元素组成的Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体。即 Al、Ga、In 与 P、As、Sb 组成的九种Ⅲ-Ⅴ族化合物半导体。如 AlP、AlAs、AlSb、GaP、GaAs、GaSb、InP、InAs、InSb 等。

(2) Ⅱ_B族和Ⅵ_A族元素组成的Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体。即 Zn、Cd、Hg 与 S、Se、Te 组成的十二种Ⅱ-Ⅵ族化合物半导体。如 CdS、CdTe、CdSe 等。

(3) Ⅳ_A族元素之间组成的Ⅳ-Ⅳ族化合物半导体。如 SiC 等。

(4) Ⅳ_A族和Ⅵ_A族元素组成的Ⅳ-Ⅵ族化合物半导体。如 GeS、GeSe、SnTe、PbS、PbTe 等共九种。

(5) Ⅴ_A族和Ⅵ_A族元素组成的Ⅴ-Ⅵ族化合物半导体。如 AsSe₃、AsTe₃、AsS₃、SbS₃ 等。

2. 多元化合物半导体

(1) I_B-Ⅲ_A-(Ⅵ)₂组成的多元化合物半导体。如 CuGaSe₂、AgGeTe₂、AgInTe₂ 等共 14 种。

(2) I_B-Ⅴ_A-(Ⅵ)₂组成的多元化合物半导体。如 CuSbS₂、AgAsSe₂、AgSbTe₂ 等共七种。

(3) (I_B)₂-Ⅱ_B-Ⅳ_A-(Ⅵ)₄组成的多元化合物半导体。如 Cu₂CdSnTe₄ 等。

三、固溶体半导体

固溶体是由二个或多个晶格结构类似的元素化合物相互溶合而成。又有二元系和三元系之分。如Ⅳ_A-Ⅳ_A组成的 Ge-Si 固溶体；Ⅴ_A-Ⅴ_A组成的 Bi-Sb 固溶体。

由三种组元互溶组成的固体有：

(Ⅲ_A-Ⅴ_A)-(Ⅲ_A-Ⅴ_A)组成的三元化合物固溶体，如 GaAs-GaP 组成的砷磷 (Ga-As_{1-x}P_x) 固溶体和 (Ⅱ_A-Ⅵ_A)-(Ⅱ_A-Ⅵ_A)组成的，如 HgTe-CdTe 两个二元化合物组成的连续固溶体碲镉汞 (Hg_{1-x}Cd_xTe) 等。

四、有机半导体和玻璃半导体

这两种材料，目前除液晶外，多数尚未达到实用阶段。玻璃半导体是指由无机氧化物和过渡金属离子组成的氧化玻璃半导体和非氧化物玻璃半导体。有机半导体，通常分为三类：有机分子晶体、有机分子络合物和高分子聚合物等。

1-3 半导体材料的基本特性及其应用

一、半导体材料的基本特性

我们这里讨论的基本特性，是指与半导体器件性能直接有关的半导体材料的物理特性。如：硅晶体的晶格结构与各向异性、硅原材料的纯度、掺杂导电类型和电阻率、少子寿命、晶格完整性（包括晶格缺陷）等等这些基本特性及其表征这些特性的材料物理参数，在半导体物理、器件及工艺课程中论述过了。本节仅就硅晶体的各向异性和原材料的纯度表示法等，作简要介绍。

1. 硅晶体的各向异性

Ge、Si 半导体单晶属于立方晶系、金刚石结构、各个不同晶面的特性，如下表所示：

表 1-1 硅晶体各不同晶面的特性表

晶 面	面 间 距	面 密 度	晶面间作用于每个原子的共价键数	晶面共价键的面密度
(100)	$\frac{a}{4} = 0.25a = 1.36 \text{ \AA}$	$\frac{2}{a^2}$	2	$\frac{4}{a^2}$
(110)	$\frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.354a$ $= 1.92 \text{ \AA}$	$\frac{2\sqrt{2}}{a^2} = \frac{2.83}{a^2}$	1	$\frac{2.83}{a^2}$
(111)	双层原子面内间距 $\frac{\sqrt{3}}{12}a = 0.78 \text{ \AA}$	$\frac{4\sqrt{3}}{3a^2} = \frac{2.31}{a^2}$	1	$\frac{6.93}{a^2}$
	相邻双层原子面间距 $\frac{\sqrt{3}}{4}a = 2.35 \text{ \AA}$		3	$\frac{2.31}{a^2}$

面间距和面密度不同的各簇晶面，其晶面特性各不相同。对于硅的主要晶面(100)、(110)、(111)面，它们各自特性主要不同点如下：

(1) 面间距大的晶面簇，容易劈裂开。即晶体解理面是面间距大的晶面。对于硅[111]面有最大面间距，所以(111)面是解理面。

(2) 在晶体生长过程中，各晶面的法向生长速率不同，(100)面 > (110)面 > (111)面，所以在自由生长系统中生长硅晶体，外表面往往是为(111)面所包围，故沿(111)晶向直拉出的硅晶体呈现出三条对称的棱线（见附录5-Ⅱ图5-Ⅱ-8）。

(3) 由于(111)双层密排面结合牢固，化学腐蚀就比较困难和缓慢，所以腐蚀后容易暴露在表面上。故(111)晶面的位错腐蚀坑呈正三角形（即呈正四面体型）。

(4) 在热生长 SiO₂ 时，硅的热氧化速率按(111) > (110) > (100) 的顺序变化。

(5) 硅与其他金属共熔时，沿(111)面熔解最慢，所以用合金法制作 P-N 结时，如果晶面是(111)面，就比较容易控制得到平整的结面。

(6) 由于(111)双层密排面之间距离最大，结合较弱，则晶格缺陷容易在这里形成和扩展。

(7) 杂质和外来原子在硅晶体中的扩散速率；电子的表面迁移率也都与晶面有关。

(8) 在制备器件的热氧化形成 Si-SiO₂ 系统的界面上，不同晶面的界面态密度不同，一般是(111) > (110) > (100)面。

2. 原材料的纯度

纯度，是半导体材料的一个重要参数。它是表征半导体材料中杂质含量多少的一个物理量。通常用以下方法表示材料的纯度：

(1) ppm：一个 ppm 相应于百万分之一的原子数。如：杂质含量为 1 个 ppm，表明杂质含量为 10⁻⁴%，其纯度为 99.9999%，即六个“9”（或 10⁻⁶cm⁻³）。

(2) ppb：一个 ppb 相当于十亿分之一的原子数。如：若硅中含硼量为 1ppb，则表明硼原子占硅原子的 10⁻⁷%，纯度为 99.9999999%，即九个“9”，或硼在硅中的浓度为 10⁻⁹cm⁻³。

(3) ppb 与杂质浓度 N 之关系，可用下式表示：

$$\text{ppb} = \frac{N}{5 \times 10^{22}} \times 10^9 = \frac{N}{5 \times 10^{13}}$$

二、半导体材料的应用

从材料的应用来看，半导体器件的性能好坏与半导体材料的质量密切相关。半导体器件的性能、成品率和可靠性、除了与器件本身的设计、制造工艺有关外，在很大程度上取决于半导体材料的质量。半导体器件的发展，促进了半导体材料性能的提高；而半导体材料的内在质量的改进，反过来又推动着器件向更高的水平迈进。两者息息相关、相辅相成、互相促进。这已为材料和器件的发展历史所证实。

根据材料的某些性质来设计制造具有某种功能的器件，早已被视为常规；但今天材料科学的发展，已进入了这样一个时代：人们可以按器件功能的要求来设计和制备相应的半导体材料。这充分反映了对材料深入研究的重要性。

半导体器件种类繁多，功能各异，不同器件对半导体材料要求也各不相同，不能一一列举。表 1-2 只列举了常见的一些半导体器件所选用的半导体材料。

表 1-2 常见的一些半导体器件所选用的半导体材料表

半导体器件	可利用的半导体的物理效应	可选用的半导体材料
晶体二极管、三极管、集成电路	整流效应、少子注入	Si、Ge、GaAs
热敏电阻	热电效应	氧化物、硫化物、氮化物、Si
温差电发电机和温差致冷器	塞贝克效应	碲化铋 (BiTe)
霍尔器件	霍尔效应	GaAs、Si、Ge
体效应振荡器	耿氏效应	Ge、Si、GaAs
变容二极管	P-N 结电容效应	Ge、Si、GaAs
混频二极管	肖特基势垒效应	N-GaAs、P-GaAs、Si、Ge
光敏电阻	光电导效应	CdS、CdSe、PbS、Si
光电二极管	光电导和光伏效应	Ge、Si、GaAs-Ge
雪崩光电二极管	光电导和光伏效应	Ge、Si
雪崩渡越二极管	P-N 结雪崩倍增效应	Ge、Si、GaAs
发光二极管	载流子注入复合	SiC、AlAs、In _{1-x} Ga _x P、In _{1-x} Al _x P
半导体激光器	同上	GaAs、InSb、ZnS、CdS、SnTe、PbSnTe
半导体探测器	内光电效应	HgCdTe、PbSnTe、PbS、InSb、PbSe、Si、Ge
核辐射探测器	本征激发或杂质电离	Ge、Si、CbTe、HgTe、HgCdTe

由表 1-2 可见，半导体材料应用之广泛和重要地位。另外，还可看出，迄今为止，应用最广泛的要算硅材料了。就硅材料而言，半导体器件对半导体材料的要求，归纳起来大致有三方面：其一是器件对杂质掺入量的要求；其二是器件对半导体单晶材料晶体完整性方面的要求；其三是器件对单晶材料均匀性和大尺寸方面的要求。分别概述如下：

1. 半导体器件对原材料纯度或杂质掺入量方面的要求

只有原始材料很纯，才能作到按人为要求控制杂质掺入量，以满足器件之要求。

例如：纯硅中加入极微量Ⅲ族或Ⅴ族元素，就会引起导电性能的显著变化。若本征硅中掺入 $6 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 杂质（如磷或锑），即在硅中掺入千万分之一的杂质原子，就能使其电阻率从 $2.15 \times 10^5 (\Omega \cdot \text{cm})$ 降到 $1 (\Omega \cdot \text{cm})$ ，即相当降低 20 万倍。既然杂质对半导体导电性能如此敏感，为了能人为精确控制杂质掺入量，电子工业要求原始半导体硅材料的纯度必须很纯。一般要求纯度在六个“9”至七个“9”范围。对于高纯硅则要求在九个“9”至十个“9”（即相当于 10ppb 至 0.1ppb）。所以在制备单

晶硅之前，必须对原始硅材料进行提纯，包括化学提纯和物理提纯。提纯方法和掺杂计算方法将在后续章节中介绍。

然而，由于硼在硅中的分凝系数接近于 1 ($k=0.9$)、蒸发系数较小，故在拉制单晶硅和在多晶硅的区熔提纯时几乎不能将硼去除，即使经多次提纯，大部分硼杂质仍留在固态硅中。因此人们以硼在硅中最低含量作为衡量硅纯度的指标，称为“基硼浓度”。也可用 ppb 表示。还可以用此时的硼含量所对应的电阻率值来表示。目前国内外高纯硅单晶的基硼在 (3—4) ($k\Omega\cdot\text{cm}$) 之间，优质硅材料可达 (5—6) ($k\Omega\cdot\text{cm}$)；多晶硅中基硼浓度要求在 0.1ppb 以下。如果提纯后的原材料基硼浓度高，就会在制备 N 型硅材料时，尤其是生长 N 型外延层时，会发生自掺杂现象，而形成 P 型夹层，影响硅外延层的质量，使器件的集电极串联电阻增大，严重影响器件的特性。

此外，材料还对基磷浓度有要求。基磷反映了 N 型硅单晶的提纯工艺水平。“基磷”是指在与基硼含量补偿以后，所能控制得到的最低磷杂质含量。在 N 型硅单晶的生长过程中，控制磷的挥发过程是达到预定电阻率要求的关键环节。否则有时因控制不当会使材料反型。国内外对硅材料基磷含量的要求一般在 (300~500) ($\Omega\cdot\text{cm}$) 之间；优良的工艺可使基磷含量的硅单晶电阻率提高到 500~1000 ($\Omega\cdot\text{cm}$)。

除上述的施主 (V 族元素) 和受主 (III 族元素) 等电活性杂质外，其它杂质对硅材料性能也各有不同的影响。如重金属杂质 Cu、Fe、Au 等，在硅中是快扩散、深能级杂质，其溶解度随温度剧变，呈俘获中心 (复合中心) 作用。其存在会使硅单晶材料的少子寿命降低，电阻率变化，易与缺陷相互作用，使晶体管的电流放大系数下降，反向饱和电流增大；且重金属杂质与缺陷结合 (在位错处沉积)，会使 P-N 结低压击穿，严重影响器件性能。所以对控制高纯硅单晶所需的多晶硅纯度，应要求重金属杂质浓度小于 0.1ppb 以下。

还有，硅中的氧和碳。氧在热处理过程中产生热施主能级，使材料电阻率变化，甚至改变导电类型；并与重金属杂质结合，形成假寿命值。硅中的碳与空位和氧相结合形成微缺陷，都会对器件产生不利影响。再如，碱金属离子 (如 Na^+) 在电场中漂移影响器件稳定性等等。所以在半导体原材料的提纯、单晶制备、以及后来器件的工艺加工、热处理等过程中都要严格注意，作到最大限度地避免杂质的沾污。

2. 器件对单晶材料晶体完整性方面的要求

单晶体在生长过程中，不可避免地会使单晶体内部存在缺陷。它们有宏观和微观缺陷两类。对硅单晶材料而言，讨论最多的是位错和微缺陷。因为这两类缺陷对器件性能影响最明显。然而，器件对单晶材料的要求并不一定是越完美越好。在 60 年代初，人们曾片面强调无位错硅单晶作器件可提高器件性能和成品率，因而提出了生长无位错硅单晶的要求；但随着无位错高纯硅单晶的问世与应用，实验与理论证明，器件的性能和成品率并不像预期的那样好。实践发现，无位错单晶中会产生大量“微缺陷”，反而给器件带来许多不良后果；对位错的认识进一步深入，发现位错虽然存在有害的一面，但也存在有利的一面，即发现位错可以吸收晶体中的空位、间隙原子和有害杂质。因而一

般硅器件（如晶体管、集成电路等）对硅单晶材料位错密度的要求为：位错密度 $\leq 1000 \text{ cm}^{-2}$ ，即可满足要求，而不是无位错晶体。

器件对单晶材料晶向方面的要求，不同器件有不同之要求。多数硅结型器件（如晶体管、集成电路等），大都采用 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅片；对于表面器件如 MOSFET、CCD 等，大都采用 $\langle 100 \rangle$ 晶向，这是因为 $\langle 100 \rangle$ 晶向界面态密度低。

3. 器件对单晶材料均匀性和大尺寸方面的要求

当前集成电路集成度不断提高，每隔两年集成度就翻一番。集成度的提高表明元器件尺寸愈来愈小，因而电路对材料缺陷更加敏感；另一方面，集成度提高到一定程度后，就需要在同一衬底片上增多元器件的数量，以满足超大规模集成电路的需要，因而要求在同一衬底硅片上材料电参数的均匀性愈来愈高，随着器件工艺自动化程度的提高，同时，为提高生产率，因而要求衬底硅片的面积也愈来愈大。由此可见，大尺寸、大面积、电参数均匀且无缺陷或很少缺陷的硅单晶材料的制备，已成为当前硅材料发展进程中急待解决的攻关课题之一。

第二章 晶体生长理论基础

本章主要讨论晶体生长中所涉及到的热力学和结晶学问题。如相平衡、相变、相变驱动力以及晶核的形成、形核能，还有晶体生长形态等诸问题。都要用热力学的基本理论和结晶学的基本原理加以阐述。

2-1 结晶相变热力学基础

一、结晶相变热力学概述

热力学认为，晶体生长是一个动态过程，是从非平衡态向平衡态过渡过程，不可能在平衡态下进行。当生长系统达到热力学平衡状态时，生长过程停止。若要继续生长，必须使系统偏离平衡态。然而，热力学所处理的问题，一般都属于平衡态的问题，这两者结合到一起似乎有些矛盾。不过，在研究任何过程的动力学问题之前，对其中所包含的平衡问题须有所了解。则可以预测过程中所遇到的问题。同时，热力学对预测生长量，成分随温度、压力和实验中其它变数而改变的情况，也具有指导意义。

概括地说：对晶体生长过程，用热力学来处理，可以获得以下几方面的重要知识：

- (1) 晶体生长的驱动力是什么？
- (2) 晶体生长过程中能量转换和能量守恒。
- (3) 晶体生长过程中的阻力是什么？

只有掌握了上述知识，我们才能对一个实际生长过程加以合理地控制保证生长出合乎要求的晶体。

热力学又认为：晶体生长过程亦即相变过程（母相向结晶相的转变过程），也可看成是相界面推移过程。据此，我们把晶体生长方式分为三类：

固相生长——包括由固相向结晶相转变的固—固过程。例如 α -Fe（体心立方） $\xrightleftharpoons[1\text{ 气压}]{900^\circ\text{C}}$ γ -Fe（面心立方）；又如石墨（C） $\xrightleftharpoons[1\text{ 气压}]{\text{高温高压}}$ 金刚石结构。这种相变又称多形转变或同素异形转变。

液相生长——包括液相或熔体相向结晶相的转变的液—固过程。例如，盐水溶液结晶为食盐，液相外延，还有熔硅中生长单晶硅的正常凝固等都是。

汽相生长——包括汽相向结晶相转变的汽—固过程。例如：水汽凝结成冰晶， SiCl_4 氢还原生长硅单晶外延层等都属此类。

在人工制备晶体领域中，固—固过程很少使用，主要是因固—固过程难以制备大尺寸高质量的单晶锭。而液—固过程既多种多样，又很重要，它能以较快的生长速率提供大尺寸高质量的单晶锭，已成为人工制备单晶锭的重要工艺。汽—固过程在工艺上也能很好地控制，例如，在制备单晶薄膜方面它是一种主要的工艺方法。

二、结晶系统平衡条件

若系统偏离平衡态的程度非常小,或者说系统处于亚稳态,在向平衡态过渡过程的每一瞬间,系统都处于准平衡状态,因此,我们可以把晶体生长过程中每一瞬间的状态近似认为处于平衡态。那么,我们就可以用热力学的平衡条件来处理晶体生长问题了。

关于系统的平衡的描述,在热力学中已有充分的讨论。本小节仅简要地重述一下晶体生长系统达到平衡状态时的平衡条件。应包括:相平衡条件、热平衡条件和力学平衡条件。分别简叙如下:

1. 相平衡条件

单元系相平衡条件 单元各组元在各相中的化学势相等。可表示为:

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (2.1)$$

多元复相系相平衡条件 系统各组元在各相中的化学势相等。可表示为:

$$\mu_i^A = \mu_i^B = \mu_i^C = \dots \quad (2.2)$$

.....

$$\mu_k^A = \mu_k^B = \mu_k^C = \dots$$

上式表明, i 组元在各相中的化学势相等。或者说,各个组元在各相中的化学势相等。

由此可见,物质在系统内各相之间转移趋势是由化学势的高低来决定,而化学势的高低与体系现存的总分子数(总摩尔数)无关。

2. 热平衡(热动平衡)条件

假若我们只考虑热交换所引起的物体内部各部分的内能变化,设想一个系统由两部分组成,它们的内能各为 U_1 和 U_2 , 温度各为 T_1 和 T_2 。两部分相互作用,在总内能 $U = U_1 + U_2$ 不变的条件下,系统的熵变为

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = \frac{\delta U_1}{T_1} + \frac{\delta U_2}{T_2} = \delta U \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.3)$$

其中 S_1 与 S_2 分别为两部分的熵。达到平衡状态时, S 有最大值,即 $\delta S = 0$, 于是从(2.3)式得到热平衡条件为:

$$T_1 = T_2 \quad (2.4)$$

就是说,热力学系统的热平衡条件为温度相等。如果系统没有达到平衡态,则将发生不可逆过程,在过程中 $\delta S > 0$, 此时,如果 $T_1 > T_2$, 则必有 $\delta U_1 < 0, \delta U_2 > 0$, 就是说,温度为 T_1 的部分内能减少,温度为 T_2 的部分内能增加,即热量从高温部分传向低温部分,直至两部分的温度相等为止。

3. 力学平衡条件

如果相邻的 1、2 两相是流体,除考虑相平衡和热平衡都已满足的情况外,两相之间还可能有能量或功的交换,因此,还需要考虑力学平衡。

为简单起见,我们假设系统已达到了热平衡,因而系统的温度一定,可以应用自由