# 第一章、 课程概论

1. 半导体的发展：

元素半导体（Si, Ge）--化合物半导体（GaAs, InP）--宽禁带化合物半导体（GaN, SiC, ZnO）

1. 材料的分类：

传统分类：金属，无机非金属，有机高分子，复合材料按材料的性能：功能材料、结构材料

按材料的结构：晶体、非晶固体，液体按导电能力：导体、半导体、绝缘体

1. 半导体的定义

电阻率:10-4~1010Ω²cm

**热敏效应：** 电阻随温度上升而下降；

**光生伏特效应：** 半导体和电解质接触形成结，在光照下产生电压；**整流效应：** 导电的方向性；

**光电导效应：** 光照下电导提高；

1. 半导体材料研究目的与内容：目的：器件性能 / 材料应用；

生长原理，生长方法— 特性参数— 组成 / 结构 / 缺陷主要研究：**无机结晶性半导体**

1. 半导体的发展
   1. **Si，Ge** – **检波器** 点接触晶体管，双结型晶体管，MOSFET

与电子管相比优势：体积小，重量轻，功耗小，工作电压低，抗损坏性好，热产出少，可靠性高

**集成电路**（IC）：通过一系列特定加工工艺，将晶体管、二极管等有源器件和电阻、电容、电感等无源器件，按照一定的电路互联集成在一块半导体上；

优势：微小型化，低功耗和高可靠性，成本低，便于大规模生产**微处理器**—晶圆片的发展—难点：**均匀性，热应力**

* 1. **GaAs：**特点：能带结构和禁带宽度随组分而变化—能带工程可形成多元化合物（固溶体、混晶）

材料特性：

电子迁移率高—用于高速、高频、大功率、低噪声、耐高温、抗辐射器件（MODFET(调制掺杂场效应管)，HEMT(高电子迁移率晶体管)）

未掺杂 AlGaAs 隔离层厚度的控制：<7nm：电离杂质中心库仑散射

>10nm：界面散射，面密度下降，源漏串联电阻增加。

直接带隙，发光和光吸收系数高—发光二极管，激光二极管，光接收器，太阳能电池，半导体

激光器

* 1. **GaN：**宽禁带，高击穿电场，高热导率，耐腐蚀，抗辐射

可形成 AlGaN / GaN 结构：室温下高电子迁移率，高二维电子气浓度

短波长（蓝光，紫外）光电子器件，高温高频大功率电子器件最优选材料

固态照明（白光 LED）：高效低耗，节能环保，寿命长，体积小，颜色全系列化

GaN 基材料特性的优势：

高电子迁移率，高饱和漂移速度—高速高频应用宽禁带，高表面载流子浓度—大功率应用

良好的热导率，高温下低本征载流子浓度—高温应用化学惰性—可靠性好

1. 晶体生长技术：

单晶生长(切克劳斯基，CK 法，布里奇曼，化合物半导体晶体)—外延生长（CVD—MOCVD（大面积、量产型）-

- MBE(单原子层单晶体和超晶格结构，生长温度低，能严格控制外延层成分和掺杂浓度)）

# 第二章、 基本性质

1. 晶体结构与晶体的结合
   * 1. 固体分类

单晶体：长程有序（至整块晶体）；多晶体：中程有序（至晶粒）；非晶体：长程无序

* + 1. 晶体的主要特征

规则的几何外形，确定的熔点，各向异性，内部粒子的周期性排列，外形的特定对称型**各向异性：**沿单晶体不同方向，其力学、电磁、热学、光学性质一般各不相同

**内部粒子周期性排列：**原子排列— 组织—特性

* + 1. 晶体与空间点阵

空间点阵（布拉菲点阵）

**晶体**— 完全相同的原子、分子、离子或其集团在空间中有规则地周期性排列构成的固体材料；**基元**—是晶体结构的最小重复单元，可以是一组原子、离子或分子的集团

**结点**—把基元抽象成一个几何点，位置可为基元的重心，也可选在基元中相同的原子中心**空间点阵**—晶体内部结构可以概括为由结点在空间中有规则地作周期性无限分布

晶格结构 = 基元 + 空间点阵

**原胞**（Primitive Cell）—固体物理学原胞，体积最小的重复单元，能反映晶格的周期性

**基矢**—基本平移矢量；格矢—用基矢来表示任意一格点的位置；**晶胞**（Unit Cell）—结晶学原胞，反映晶体的周期和对称特性，

**晶格常数**—基矢的长度，与原子间的结合能有直接的关系，反映晶体内部的成分、受力状态变化半导体材料典型晶体结构：

金刚石结构(Si, Ge)，闪锌矿结构(GaAs, InP, SiC, Z也n存O在, GaN)，纤锌矿结构(GaN, Z主nO,

SiC)，氯化钠结构(PbS, CdO)

* + 1. 晶体的晶向与晶面

**晶列** — 通过晶格中任意两个点连成一条直线，此直线将包含无限多个周期性分布的格点同族晶列具有相同方向，相同格点分布周期

**晶向** — 晶列的取向，晶向指数某晶向矢量在三晶轴上投影的**互质**整数

表示：晶向：[m n p]；等效晶向（晶向族） <m n p>；负号写在该指数上方一般来说，晶向指数**小**的晶列上格点分布较**密**（重要！）

**晶面**— 通过不在同一直线上的任意三个格点都可以作一个平面

**晶面族**—晶格中所有的格点都可以看作全部位于一系列相互**平行等距**的平面系上**晶面指数**—三个晶轴上取某一晶面的截距的倒数的互质整数为**密勒指数**

晶面：(h k l)；晶面族 {h k l}

表示：

；晶面与某轴平行相应指数为 0；六方晶系：(h k i l)；其中 i = -(h + k)；

金刚石型和闪锌矿型结构的差异：

GaAs 的{110}面是由 Ga 和 As 两种原子组成，相互靠近的两层(111)面由于内部键密度大，结合得比较牢固，因此常当作一个面考虑，称为复合的(111)面

晶体的**各向异性：**原子排列沿晶格的不同方向周期性和疏密性不相同

(110) > (111) > (100)

光特性：折射率与格点密度有关

吸附和反应：物理吸附和化学反应应发生于表面或接近表面的原子（或分子）表面张力：对凝聚态物质来说，其粒子在被同种类环绕的情况下将会更稳定

杂质扩散速率：原子密度大的晶面的法线方向扩散速率最慢（扩散结深的控制）晶格缺陷：晶面间距大、结合弱，晶格缺陷容易在晶面间形成和扩散

# 解离性：

晶体在受到机械力作用时，会沿着某些特定的晶面发生破裂的性质，解理面总是沿着晶体中具有低指数的晶面发生—低指数面原子面密度大，晶面本身内聚力大；晶面间距大，晶面间的结合力小

金刚石结构：{111} 面

闪锌矿结构：{110} 面：相间的{111}面上为不同原子组成，面间有离子键成分，结合力加强

{110}面是由等同数目的 III 族和 V 族原子组成，面间静电力弱，

相斥

解离性的主要原因：

电性中和；面网密度最大；面网间距最大；同号离子相邻（异性相斥）；化学键键力最强

# 腐蚀特性

晶体在遭受化学腐蚀剂腐蚀时出现明显的各向异性，低指数面通常较慢

Si: (100) > (110) > (111)

(100)晶面腐蚀：V 型沟槽； (110)晶面腐蚀：U 型垂直沟槽

原因：

低指数面原子面密度较大，相互结合力强，暴露在外的不饱和键数目较少腐蚀速率随悬挂键密度增大而增大

择优腐蚀剂—定向腐蚀—各向异性； 非择优腐蚀剂—非定向腐蚀—各向同性**界面态密度**

位于 Si/SiO2 界面上的界面态，其能量状态分布于禁带内，可以带有电荷，是少数载流子的产

生中心和复合中心，可以增大器件的表面复合速度，降低增益和表面载流子迁移率等主要来源：过剩的三价 Si，断裂的 Si-H 键，过剩的氧和杂质、缺陷等

(100) 面的界面态密度最低，适合制作表面器件 MOSFET；

(111)面原子密度最高，更容易生长，适合于 BJT（少子体扩散电流）湿氧氧化+氢退火能减少界面态密度

AlGaN / GaN HEMT 生长在 4H-SiC（0001）衬底上

* + 1. 晶体的结合

四种基本形式：离子键，共价键，金属键，分子键（范德华尔斯力）

**化学键：**晶体中的原子依靠原子间的相互作用结合

力学观点：原子间同时存在吸引和排斥作用，固体的形态是两种作用的**平衡点**决定；能量观点：其相互作用能必然存在**能量极小值**的物理相互作用

结合力类型的决定因素—**电负性**：

元素原子在分子中吸引电子能力的相对标度。电负性越大，吸引电子的倾向越大，非金属性越强

电离能 + 电子亲和能

**电离能：**原子失去电子形成正离子所需要的能量，表示原子对价电子束缚强弱

**电子亲和能：**原子获得电子形成负离子时所释放的能量，表示原子获得电子的能力

同族：随原子半径增大，电负性递减；

同周期：有效核电荷递增，原子半径递减，电负性递增

**离子晶体：**由离子键结合，电负性相差很大**（>1.7）**，价电子发生转移

**原子晶体：**由共价键结合，电负性相等或相近，相邻原子共用价电子形成满壳层结构

饱和性—只能形成一定数目的共价键；方向性—只能在特定方向上成键非极性键—电负性完全相同，原子间不会出现电偶极矩

极性键—电负性不同，配对电子偏向电负性较大原子一方—极化作用极性面（基本性质（2）P4）

极化电场

GaAs 的（111）与（-1-1-1）呈现不一致性 Ga 面带正电荷 As 面带负电荷

As 原子面有未成键的电子偶—较高的化学活泼性（-1-1-1），N 面同理

Ga 原子面只有空轨道—化学性质比较稳定（111）

**金属晶体：**由金属键结合—共有价电子云与正离子实间的库仑相互作用形成，电负性较小的元素

**分子晶体：**分子间作用力，本质是静电力，比化学键弱，常温下多呈气态或液态

干冰

极化掺杂：不用掺杂杂质就可实现

掺杂

晶体的基本性质：

自范性，均一性，各向异性，对称性，最小内能，稳定性

1. 半导体晶体中的缺陷

半导体晶体中的结构缺陷，晶体结构偏离理想点阵的现象

* + 1. 点缺陷**本征缺陷**

空位：

**弗兰克尔缺陷**：晶格热振动时，能量较大的原子离开平衡位置后挤入晶格间隙中形成空位

特点：空位与间隙原子成对出现，离位原子移至晶体间隙中，所需能量大

**肖特基缺陷**：正常格点的原子在热起伏的过程中获得能量离开平衡位置迁移到晶体表面特点：只产生空位，离位原子移至晶体，表面晶体质量密度有所下降

有序合金中的错位**化学缺陷**（杂质原子）

**间隙原子**：Interstitial atom **置**替**换**位**原子**：Substitutional atom

# 点缺陷与材料行为：

结构变化：晶格畸变—空位收缩、间隙膨胀、替位导致收缩或膨胀

性能变化：空位的存在使晶格密度下降；点缺陷破坏规律性，增加散射导致电阻增加

* + 1. 线缺陷（位错）

晶体中某处一列或若干列原子有规律地错排，形成线性点阵畸变区（有一定宽度的管道）**刃型位错**

晶体因滑移而出现多余的半原子面，相当于插入晶体并终止于滑移晶面的刀刃刃型位错有一个额外的半原子面；

位错线与切应力所引起的滑移方向相**垂直**正刃型位错┴，负刃型位错┬，

刃位错在高温下进行攀移：正攀移 —半原子面缩短；负攀移 —半原子面伸长

# 螺旋位错

若以位错线为轴线，晶体发生滑移的过渡区域中的各原子以螺旋方式排列的露头点！

螺旋位错没有多余的原子面

位错线与切应力所引起的滑移方向相**平行**

# 混合位错

对于与滑移方向成任意角度的曲线状位错线，可看作两种位错的合成

位错线可以终止在晶体的表面（晶界，相交，成环），但不能终止在一个完整晶体内部

* + 1. 面缺陷

界面包括内表面和外表面，通常包含几个原子层厚的区域，化学成分往往与晶体内部不同**堆垛层错(Stacking Fault)**

密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排

不改变最邻近关系，只改变次邻近关系，几乎不产生畸变—低能量界面

破坏了晶体的完整性和正常的周期性，使电子发生反常的衍射效应，能量有所增加

抽出型（内禀 ISF）；插入型（外禀 ESF）**晶界(Grain Boundary)**

两个空间位向不同的相邻晶粒之间的界面，晶界部分的原子排列相对无序；

1. 小角度晶界

晶粒位向差小于 10°，亚晶界一般小于 2°，属于小角度晶界由一系列刃型位错组成，位错排列越密，位向差越大

* 1. 对称倾斜晶界

相当于两部分晶体，沿着平行于界面的某一轴线，各自旋转θ/2 而成由一系列的平行等距的刃型位错组成

* 1. 不对称倾斜晶界

有两个自由度：位向差θ；确定某一晶粒位向的角φ由相互垂直的刃型位错交错排列而构成

* 1. 扭转晶界

两部分的晶体绕某一轴在一个共同的晶面上相对扭转一个 θ 角由互相交叉的螺旋位错所组成（转轴垂直于晶界）

1. 大角度晶界

晶粒位向差大于 10°，几个原子的过渡层坏区的面积随位向差的增大而增加

1. 孪晶界

相邻两晶粒或晶粒内部相邻部分沿同一个公共晶面，构成镜面对称的位向关系

从某一层起堆垛层次颠倒过来，上下两部分就有了孪晶关系—层错能高不容易产生孪晶共格孪晶界—孪晶界上的原子同时处于两个晶体点阵结点上

非共格孪晶界—孪晶界不与点阵线重合**晶界的特性：**

晶粒的长大和晶界的平直化能减少晶界能—自发—通过原子扩散来实现

晶界处原子排列不规则，常温下对位错起阻碍作用；高温下起粘滞性，易使晶粒间滑动晶界处有较多的缺陷，具有较高的动能，原子扩散速度比晶粒内高

固体相变时，新相易在晶界处形核

由于成分偏析，晶界容易富集杂质原子，晶界熔点低，腐蚀速率快

# 相界 (Phase Boundary)

具有不同晶体结构的两相之间的分界

共格：完全共格（共格孪晶界），弹性畸变共格（弹性应变能）

半共格：原子部分保持匹配，间距相差较大时界面将出现一些刃型位错来降低弹性应变能非共格：相邻晶体界面处晶面间距相差很大，可看作原子不规则排列的薄过渡层

# 外表面 (External Surface)

晶体表面的另一侧无固体中原子的键合，其配位数少于晶体内部，导致表面原子偏离正常位置，造成点阵弯曲变形，使其能量高于晶内，是一种缺陷。原子密排表面具有最小的表面能。

表面弛豫：表面原子附近的电荷分布有所改变，力场发生改变，相对正常位置的上下位移以降低体系能量；

表面重构：悬空键的存在使理想表面处于高能不稳定状态，表面原子位置发生改变，使平行于表面的平面内，表面原子的平移对称性与理想表面显著不同；

吸附表面：悬空键通过吸附外来原子或分子来降低表面自由能。**面缺陷与材料行为：**

对位错有阻碍作用，可以改善材料的力学性能，提高强度和韧性原子的混乱排列成为扩散的快速通道和固态相变成核的优先位置易被氧化和腐蚀

* + 1. 体缺陷

由点缺陷或面缺陷造成在完整晶格中可能存在空洞或包裹物。

1. 半导体的能带
   * 1. 核外电子运动状态—四个量子数
        1. 主量子数 n

取值范围：1 2 3 4 5 6 7

光谱符号：K L M N O P Q（电子层）

物理含义：决定电子能量高低的重要因素，表示电子离核远近

* + - 1. 角量子数 l

取值范围：l 只能取小于n 的正整数；光谱符号：s p d f g h l（电子亚层）

物理含义：表示原子轨道（或电子云）的形状，l 与 n 共同决定电子的能量

* + - 1. 磁量子数 m

取值范围：m 取 0，±1…±l，共 2l + 1 个值

物理含义：决定原子轨道（电子云）在空间的伸展方向，相同能量—简并

* + - 1. 自旋量子数 ms

取值范围：只有+1/2 和-1/2

物理含义：分别表示电子的两种自旋方向，同一轨道上可以容纳自旋不同的两个电子

绝缘体：禁带大于 3eV

* + 1. 原子核外电子的排布原则**泡利不相容原理：**

在同一个原子中没有四个量子数完全相同的电子；**能量最低原理：**

电子在原子中总是尽可能分布到能量最低的轨道上；**洪特规则：**

电子将相同的自旋方向分占尽可能多的等价轨道上全满、半满或全空的等价轨道较稳定

1. 半导体的电导**深能级掺杂：**

产生的施主 / 受主能级距离导带 / 价带比较远，这样的能级称作深能级。

电特性影响：一般含量少，电离能大，对半导体导电类型和载流子数量没有浅能级显著；光特性影响：靠近禁带中央的深能级往往是有效的复合中心，能促进非平衡载流子的复合。

例如：金在各种半导体中存在 ED、EA3、EA2、EA1 四个孤立能级**复合中心：**

半导体中的复合中心杂质一般是一些重金属原子，例如 Au，Cu，Fe 等；

晶体缺陷、表面态、界面态 = 复合中心

能量状态：复合中心上的电子受到原子实的束缚很紧，因此在半导体中所产生的是深能级基本作用和特性：

* 1. 从导体俘获电子能力和从价带俘获空穴能力相当，促进载流子的复合，对间接带隙半导体的少子寿命起关键作用；
  2. 在一定条件可以提供载流子（施主型、受主型、电中性）
  3. 在一定条件下产生电子—空穴对，载流子浓度小于平衡载流子浓度时，产生中心**陷阱：**

深度小于复合中心能级的深能级状态，只能俘获一种载流子，具有囤积载流子的作用影响有效载流子浓度和一些弛豫过程（温度高时释放载流子）

等电子陷阱：如 GaP 中的 N，因为 N 的价电子数目和母体 P 原子相等浅能级杂质电离能的简单计算

迁移率：

ppm = Part per million

半导体掺杂的**双重作用：**

改变半导体的导电性；决定半导体的导电类型；

掺杂原则：原子半径；电子数差 1；类氢模型：介电常数和有效质量

# 第三章、 晶体生长基础

* 1. 前言

体单晶生长— 获得高质量的衬底材料

薄膜单晶生长—单晶衬底上生长单晶薄膜结构（同质或异质材料）晶体生长技术的发展动向：

**完整性：**杂质、缺陷的控制；特殊环境下的生长；**利用性：**大尺寸晶体生长；异形、薄膜晶体生长；**功能性：**极端条件生长；结构、组织的控制生长；**重复性：**自动化、程序化生长；原材料的规范化；

* + 1. 多晶硅的制备

石英砂—焦炭电弧炉还原—98% 工业级硅 —干燥的 HCl 气体—制备 SiHCl3（沸点低、容易制备提纯还原）--高纯氢气还原—电子级多晶硅—提纯—单晶硅（几个 N）—晶圆

* + 1. 多晶锗的制备

锗精矿—盐酸—四氯化锗—水解—5N 的氧化锗—氢还原—高纯锗

* + 1. 金属镓的制备

镓、铝、锌、锗离子半径相近，化学性质相近，这四种元素的矿物共生

铝矾土矿—沉淀—母液—二氧化碳酸化 — 氢氧化镓—溶于碱中，电解—液态镓

* 1. 区熔提纯 (Zone Melting)—8N 高纯度

（1） **分凝现象**（偏析）

含有杂质的晶态物质熔化后再结晶时，杂质在结晶的固体和为结晶的液体中浓度不相同的现象**区熔提纯：**利用分凝现象将物料局部熔化，通过熔区缓慢移动将杂质向端部集中—中部材料提纯

液相线 — 熔体凝固点与杂质浓度的关系曲线固相线 — 晶体熔点与杂质浓度的关系曲线两线之间 — 固液两相共存区

**平衡分凝系数** K0 = CS / CL:

K0 < 1：杂质的存在使熔点下降，区熔提纯时杂质向尾部集中 K0 > 1：杂质的存在使熔点上升，区熔提纯时杂质向头部集中

K0 ≈ 1：杂质对熔点影响不大，区熔时基本不改变原有分布状态**正常凝固：**

定向凝固，指材料全部熔化后，由一端逐渐向另一端缓慢凝固的过程（准平衡）假设：

杂质在固体中的扩散速度<<凝固速度，忽略杂质在固体中的扩散杂质在液体中的扩散速度>>凝固速度，杂质在熔体中均匀分布平衡分凝系数为常数

其中 g 为已凝固部分的长度尾部处因杂质浓度过高 K 不为常数，合金状态，不适用上式

# 有效分凝系数：

实际生长中结晶不可能以缓慢状态进行—结晶速度 > 杂质由界面扩散到熔体内的速度熔体在界面处附近出现扩散层—晶体形成浓度梯度，加快向熔体内部扩散

Keff = CS / CL0 反映了由于扩散层的存在引起的熔体浓度的偏差结晶过程无限缓慢时，两者无限接近；结晶速度很高，接近于 1；

有效分凝系数是平衡分凝系数、结晶速度、扩散层厚度、扩散系数的函数

# 区熔提纯

装置：加热圈，石英套管，锭料，石墨舟（引入杂质 Na、Si、C）一次区熔：

正常凝固效果较好，熔区越宽效果越好，最后一个熔区属于正常凝固不服从区熔规律极限分布：

多次区熔提纯后杂质分布达到一个相对稳定且不再改变的状态凝固界面：分凝作用，杂质被排斥到熔区；

熔化界面：锭料熔化带入新的杂质—杂质倒流—极限分布

影响区熔提纯的因素：

* 1. 熔区长度 l：有利于一次区熔，不利于极限分布前几次采用长熔区，后几次采用短熔区
  2. 熔区移动速度 f

小区熔速度利于杂质分凝与提纯，但生产效率低—使 n / f 比值最小

* 1. 区熔次数的选择 n

半经验公式 n = (1~1.5)L / l；

* 1. 质量运输现象的控制

由于物质熔化前后材料密度变化而导致区熔时物质从一段移向另一端

解决办法：将锭料容器倾斜一个角度，用重力作用消除质量输运效应

* 1. 晶体生长理论基础

# 晶体生长理论发展和研究对象

晶体平衡形态理论：布拉维法则，Curie-Wulff 生长定律，BFDH 法则，Frank 运动学理论解释晶体生长形态（晶面的发育）

界面生长理论：完整光滑界面模型、非完整光滑界面模型、粗糙界面模型、弥散界面模型解释晶核长大的动力学模型

PBC（周期键链）理论

负离子配位多面体生长基元模型

从宏观到微观，从经验统计分析到定性预测，从考虑晶体相到考虑环境相

生长**热力学** — 为什么生长：驱动力与形态

生长**动力学** — 如何生长：生长过程、输运过程

晶体是怎样生长出来的？

晶体形成（相变）—晶体生长方式（转变模式）—晶体生长

越过亚稳区而自发产生新相；当有外来杂质存在时，有可能在亚稳区形成新相；

# 晶体形成的热力学条件

相变过程—驱动力—**自由能差**

自由能：在某一热力学过程中，体系减少的内能中可以转化为对外做功的部分转化为固体晶体时都要放热—**ΔG < 0**

* 1. 气-固相转变

自发进行条件：体系要有过饱和蒸汽压 相变驱动力：P – P0

* 1. 液-固相转变（溶液）

自发进行条件：体系要有过饱和浓度 相变驱动力：C – C0

* 1. 液-固相转变（熔体）

等压条件下：ΔG = ΔH – T ΔS

自发进行条件：体系要有过冷度 T – T0

# 晶核的形成

成核：在旧相中形成等于或超过一定临界大小的新相晶核的过程

过饱和（过冷） — 晶胚（近程有序的原子集团）—临界晶核—长大（结晶的开始）

**均匀成核：**过饱和条件下，依靠体系本身的能量变化获得驱动力，由晶胚直接自发成核的过程**非均匀成核：**晶胚依附体系中存在的外来介质上成核

1. 均匀成核

**驱动力：**旧相变为新相，**体积自由能**降低 ΔGV

**阻力：**旧相—晶胚生成界面，**表面自由能**升高 ΔGS

r < r\*：消失几率大于长大几率，主导地位为表面自由能 r = r\*：消失几率等于长大几率—临界晶核

r\* < r < r0：消失几率小于长大几率，主导地位为体积自由能 r > r0：自由能小于 0，晶胚能稳定长大为晶核—稳定半径

相变势垒 = 形核功：ΔG\* = 1/3 ΔG\*s，剩余的 2/3 被体积自由能的降低所抵消

成核速率 I = 单位体积内临界晶胚数目 ni \* 与临界晶胚接触的原子数 ns \* 相撞几率q

1. 非均匀成核

旧相α，新相β，固相S，晶核与固相 S 平面的接触角θ（浸润角）

形核功~f(θ) S 与β性质越接近，θ 越小，越易成核 θ = 0°,ΔG = 0，外来质点本身即为晶核； 0°< θ < 180°，外来质点促进形核

θ =180°， 外来质点对成核无贡献，等同均匀成核

1. 非均匀成核与外延薄膜生长

s—衬底，v—蒸汽，f—薄膜 Δσ = vf + sf – sv

<0：**岛状生长** Island Growth **VW Mode** 大晶格失配，大界面能材料体系到达衬底上沉积原子首先凝聚成核，为减少界面能卷球，

成核—小岛—网络— 连续薄膜（10nm）

网络阶段：合并 coalescence；成熟 ripening；释放能量—熔化—重结晶

>0：**层状成长** Layer Growth **FM Mode** 晶格匹配，单晶薄膜，确定取向关系沉积原子的扩散和碰撞— 形成二维核 —吸附扩散而来的原子—边缘增大

台阶生长：台阶高度为 1~2 个原子层厚度

≈0：**层岛状生长** Layer-Island Growth **SK Mode** 大晶格失配，较小的界面能首先层状生长（受衬底晶格影响，晶格畸变）—原子层上岛状生长

**量子点生长**：可以对与基底相同的势垒材料进行过生长，使先前生长的岛状结构被更宽带隙的势垒材料所包围，形成量子点。--可以避开缺陷影响

薄膜生长有几种模式？与哪些因素有关？请具体描述一下这些生长模式。

生长模式包括：VW 模式（三维），FM 模式（二维），SK 模式（单层二维生长后三维）

因素：薄膜的形成过程与薄膜结构决定于原子种类、衬底种类以及制备工艺条件。形成的薄膜可以是非晶态结构，也可以是多晶结构或单晶结构。

**核生长模式：**到达衬底上的沉积原子首先凝聚成核，后续到达的沉积原子不断聚集在核附近，使核在三维方向上不断长大而最终形成薄膜：成核—小岛—网络—连续薄膜

**层生长模式：**沉积原子的扩散和碰撞—二维核：小岛间距约等于吸附原子的平均扩散距离、半径小于扩散距离—小岛表面的吸附原子经扩散均被小岛边缘所俘获—层状生长

**层核生长模式：**在衬底表面上生长 1~2 层单原子层，这种二维结构强烈地受衬底晶格的影响，晶格常数会有较大的畸变。然后，再在这些原子层上吸附沉积原子，并以核生长模式形成小岛—薄膜。

# 晶核长大的动力学模型

晶核长大— 旧相原子不断进入晶体格点并成为晶体相的过程。主要取决于晶核表面状态。

完整光滑面：界面从原子层次来看，没有凹凸不平的现象，固液相发生突变，层状生长，层间不连续非完整光滑面：界面处有位错露头点，没有凹凸不平的现象，层状生长，层与层间是连续生长

粗糙界面：凹凸不平，固液相突变，到处都是生长位置，晶体呈连续生长

1. **完整突变光滑面生长模型（Kossel 模型）**进入格点的方式：（优先顺序）

三面凹角；二面凹角；表面；棱边；晶角

质点—行列—面网（层状生长）二维晶核—新台阶—晶体层

二维晶核生长

形核功较三维晶核小，成核频率 = 晶面面积S \* 二维成核速率 I

单二维核生长：成核周期远大于一个二维核扫过晶面所需时间 R = h²I²S

多二维核生长：成核周期远小于一个二维核扫过晶面所需时间 生长一层需多个二维核

以光滑界面为基础，一个中性原子在晶格上的稳定性是由其受到周围原子的作用力大小决定的，晶体表面上不同格点位置所受的吸引力不相同

解释硅外延技术

不能解释低饱和浓度下的晶体生长（新的二维核形成需要很大的过饱和度）

1. **非完整突变光滑面生长模型（Frank 模型）**质点进入格点的方式

质点：螺旋位错露头处为台阶源—自然二维晶核

位错—凹角—行列—螺旋生长

层状生长，以台阶向前推进，且不消失，因有台阶而无需二维成核过程，过饱和度低。

在驱动力作用下，流体分子沿着台阶沉积，台阶以一定速率向前推进。开始运动时，台阶速率为 V，速度垂直于台阶本身；由于台阶一端固定于位错露头点处，台阶运动时，露头点附近也必然弯曲，且越接近露头点，曲率半径越小，台阶速率也越小，在露头点台阶速率为 0.

曲率半径为临界半径 rc，随着台阶运动，形成螺旋线，最后达到稳定状态—生长丘。过饱和度较小：晶体法向生长速率与过饱和度成平方关系

过饱和度较大：晶体法向生长速率为线性规律气相：台阶间距大于面扩散的定向漂移

液相：不存在面扩散，台阶间距增加，单位面积内的扭折数减少

# 杰克逊界面平衡结构理论

提出决定粗糙及光滑界面的定量模型。假设液固两相界面出处于局部平衡，故界面构造应该是界面能最低的形式。X = Ns / N ≈ 50% 粗糙界面

ΔG /NKT = ax(1-x) + x ln x + (1-x) ln(1-x)；杰克逊因子 = 界面相变熵 a：

**a <= 2**：界面能极小值处在 x=0.5 处，微观粗糙界面，法向连续生长 **a >= 2**：界面能极小值处分别接近 0 和接近 1 处光滑界面

# 晶体生长形态—晶面的发育

晶面生长速度：晶面在单位时间内沿法线方向向外推移的距离。

# 布拉维法则

晶体上不同晶面的相对生长速度与网面上节点的密度成反比

(只考虑晶体本身，忽略生长晶体的介质条件)

# 居里—乌尔夫原理

晶体生长的平衡形态应具有最小的表面能晶面的生长速度与该晶面的比表面能成正比

(考虑了晶体和介质两方面)

晶体生长是非平衡过程

形态取决于各个晶面法向生长速度法向生长速度越快，越容易消失

法向速度慢的晶面是密勒指数低原子密排面，表面能也低

# 面角守恒定律

成分和结构均相同的所有晶体，不论形状和大小如何，一个晶体上的晶面夹角与另一些晶体上的相对应晶面夹角恒等，称为面角守恒定律。（晶面法线之间的夹角）

晶体形态的第一个定律，是晶体对称理论发展的奠基石

1. 外部因素

温度—过饱和度或过冷度的变化—比表面自由能的生长速度杂质—面网的表面能

结晶速度—快：针状；慢：粗大

1. 实际形态

TSK 模型—Terraces，Steps，Kinks

# 第四章、 体单晶生长

垂直生长：直拉法(CZ)，悬浮区熔法(FZ)，垂直梯度凝固(VGF)，垂直布里奇曼(VB)水平生长：水平布里奇曼（HB）

1. 硅、锗单晶生长

# 直拉法

生长装置：炉体，晶棒及坩埚传动机构，气流压力调节机构，自动控制系统

杂质来源：石墨坩埚 C，石英坩埚 Si

生长工艺：前处理（炉体、籽晶等清洁）--装炉—抽真空—加热熔化—单晶生长—降温出炉—特征表征

杂质掺入方法：

共熔法和投杂法：合金掺杂（杂质挥发）/母合金

拉单晶工艺：

润晶：下种，使熔体温度在稍高于熔点处稳定，将籽晶放在上面烘烤几分钟后与熔体相连

缩颈：将籽晶拉细一段长度，以防其中的位错延伸到晶体中去（无位错单晶）放肩：将晶体放粗长大到要求的直径

等径生长：使晶体的粗细保持在所需直径的生长。单晶取自此部分收尾：直径渐渐缩小，直到成一尖点与熔体分开

最大生长速度：

温度梯度上升—晶体生长速度上升—生产效率提高

温度梯度过大—晶体中较大热应力—位错等晶格缺陷，裂纹(实际速度略低于最大速度)

熔体对流：

晶转引起对流区，埚转引起的对流区，浮力引起的对流区

生长晶体直径越大—对流越强烈—温度波动，晶体局部回熔—晶体中杂质分布不均匀晶转比埚转快—熔体中心区下方形成相对稳定区域—促进晶体稳定生长

刃型位错——悬挂键——负电荷——吸引正电荷**磁控直拉法（MCZ）**

原理：半导体熔体都是良导体，洛伦兹力作用阻碍熔体中的对流—粘滞性提高

优点：

减少熔体中的温度波动，提高晶体中杂质及径向电阻分布的均匀性由于磁粘滞性，使扩散厚度增大，提高杂质纵向分布均匀性

降低单晶中的缺陷密度

减少杂质的进入，提高晶体的纯度利于提高生产率

可应用于 CCD 器件和 GaAs 生长

# 悬浮区熔法（FZ 法）

原理：依靠熔体的表面张力，使熔区悬浮于多晶硅棒与下方生长出的单晶之间，通过熔区向上移动而进行提纯和生长单晶。由于不使用坩埚，生长过程中不会被坩埚材料污染。

装置：上轴(多晶棒)，下轴(籽晶)，高频加热线圈，高频感应发生器，水冷，真空，水电

生长工艺：

预熔：将硅棒熔成半球；熔接：下降硅棒熔接籽晶

缩颈：轻拉上轴，籽晶棒同步下拉，使熔区呈漏斗状放肩：上轴拉伸次数减少产生饱满而不崩塌的熔区收肩合棱：熔区饱满稍下压上轴

等径生长：通过适当拉压上轴并以晶棒配合同步运行来保持晶体直径收尾：轻拉上轴使熔区逐步拉断最后凝成尖形

成形：区熔鼓棱单晶外形

* 1. 直拉法与悬浮区熔法比较

CZ 法一般用于晶体管、二极管、IC 电路

FZ 法一般用于耐高压整流器，可控硅，探测器

无坩埚，纯度较高，利用分凝效应可同时提纯，有一定直径和长度的棒体

1. 硅、锗单晶的掺杂 抑制挥发性 是本质
   1. 杂质数量及分布的影响因素

原料中杂质种类与含量、杂质的分凝效应、杂质的蒸发效应、系统内杂质的玷污、杂质量

* 1. 直拉法中杂质的掺入方式**共熔法：**

对于不易挥发的杂质（如B），将掺入杂质和原料一起在坩埚中熔化**投杂法：**

对于易挥发的杂质（如 As，Sb），将掺入杂质放入掺杂勺中，待材料熔化后，在拉晶前投放到熔体中，并充入氩气抑制杂质挥发

* 1. 掺杂量的计算

直拉法是一个近似正常凝固的过程

纯杂质掺杂

**合金掺杂**—为准确控制掺杂量，先制作合金再掺入

1. 硅、锗单晶中的缺陷与控制
   1. 位错对材料和器件性能的影响

母合金 不考计算

主要缺陷—线缺陷（位错）

载流子浓度：刃形位错原子有一个悬挂键，可接受一个电子—受主能级迁移率：位错线—受主—负电中心—散射—迁移率降低

在位错上沉积金属杂质，破坏器件的反向特性

在位错附近载流子的产生-复合引起电导率的局部涨落，产生附加噪声

II．位错与缺陷的控制位错来源

籽晶或衬底中含有位错（**位错遗传**）

位错遗传只能增加位错线的长度而不会增加位错线的数目由于**应力**引入位错

机械损伤（籽晶表面有损伤），过大的温度变化（不预热就熔接，晶体骤冷）**缩颈工艺（Dash）**

位错沿滑移面（Si{111}面）延伸至细颈表面而终止应使生长轴与{111}面的最小夹角最大

单晶的热处理

热处理可以消除晶体中内应力和机械损伤，降低氧含量，改善杂质不均匀分布

# III-V 族化合物半导体的单晶生长

高频微电子器件：高纯、准非掺杂半绝缘 SI 晶片—LEC（加压液体覆盖直拉法）光电子学器件：n+掺 Si 半导体 SC 衬底—VB 或 HB（布里奇曼法）

生长特点：

固液同组分且降温时除了液固相变外没有其他相变

先合成**原子比**为 1：1 的化合物熔体，在由熔体中生长单晶 As / P 易挥发，在高温下有高蒸汽压，需增加生长条件

(三族氮化物由很强的共价键键合，熔点高，不易于常压下维持熔融状态)

GaN 熔点很高—常压下升温至熔点开始分解—无法拉制单晶

需要很高的饱和蒸气压

# I． 液体覆盖直拉 LEC

原理：使用惰性液体覆盖被拉制材料的熔体

在生长室中充入惰性气体，使其压力大于熔体的分解压力，抑制挥发性元素的蒸发损失

对惰性液体的要求：

密度小于化合物材料，浮于熔体表面

对熔体和坩埚在化学上是惰性的，溶解度小

熔融时透明，便于观察

纯度高，熔点低于化合物材料，蒸汽压低（氧化硼—易吸水，在高温下对石英坩埚腐蚀）特点：位错密度较高，但生长效率高，背景杂质浓度低

# II． 蒸汽控制直拉 VCZ

LEC 系统中纵向温度梯度较大—单晶中位错密度较高；温度梯度低—晶体表面解理改进：气体使用 **V 族元素气氛**—可以在相当低的温度梯度下生长

**III． 垂直梯度凝固（VGF）垂直布里奇曼（VB）**加热器由多段加热炉组成—热壁技术

管状坩埚中熔体由底部向上结晶

VGF—特定的温度梯度，单晶移动 VB—加热炉移动，坩埚可旋转

优点：设备简单，管状坩埚无需复杂的等径控制，较小的温度梯度

缺点：生长速度较慢，不便观察生长过程，需多次试验才能得到稳定的生长条件

IV． 水平布里奇曼（HB）生长工艺：

真空处理原材料—封闭石英管—炉管移动，一侧保持 As 过压状态—冷却完成结晶优点：设备简单，温度梯度小，晶体低位错

缺点：难以生长非掺杂半绝缘 GaAs 单晶，生长的单晶界面为 D 型，加工损失

各种技术之间的比较表格！！！

哪个生长的位错少？会考这种性能指标比较

1. 砷化镓单晶的掺杂

N 型：Si，Sn，Te，S，Se

P 型：Zn，Mg，Be

高阻（半绝缘）：Cr、Fe、O

掺杂方法：

杂质直接加入 Ga 中

易挥发杂质（如 Te）与 As 放在一起，加热后通过气相融入 GaAs 中掺杂

1. 砷化镓单晶中的缺陷与控制

I． 点缺陷

成分偏离正常的

镓空位、镓替位如何表示位

化学比产生间隙原子和空

富 Ga：Gai 和VAs；富 As：Asi 和 VGa

反结构缺陷：富 Ga：AsGa，镓占砷位；

As偏多则反过来

II． 位错

不良性：引起耿氏器件的电击穿；导致发光器件的不均匀发光，减短寿命

良性：低密度位错对器件影响较弱，与点缺陷作用可以减少缺陷—杂质络合物

III． 位错的来源

应力引入：粘舟，研磨，热处理等籽晶的位错延伸

IV． 位错的控制

选择合适的籽晶，采取缩颈工艺防止粘舟—喷砂打毛

稳定生长条件

# 第五章、 外延生长

1. 概述

衬底的晶体结构延续到它上面所生长的薄膜材料中同质外延（Homoepitaxy）

异质外延（Heteroepitaxy）

主要包括：

液相外延生长（LPE）

气相外延（VPE）--金属有机化学气相沉积（MOCVD）分子束外延（MBE）--化学束外延生长（CBE）

生长特点：

**电导调控：**可以在衬底上生长不同电阻率的外延层；可以在不同掺杂类型上直接形成器件；陡变缓变

浓度；

**尺寸调控：**选择性生长；异质、多层、多组分；生长速率可控—厚度；选区生长技术（SAG），侧向外延生长（ELO）

# 可以生长不能拉制的单晶材料（GaN）；

(待续)

1. 硅的外延生长
2. III-V 族化合物的外延生长