

直拉硅单晶工艺学

前 言

绪论

硅单晶是一种半导体材料。直拉单晶硅工艺学是研究用直拉方法获得硅单晶的一门科学，它研究的主要内容：硅单晶生长的一般原理，直拉硅单晶生长工艺过程，改善直拉硅单晶性能的工艺方法。

直拉单晶硅工艺学象其他科学一样，随着社会的需要和生产的发展逐渐发展起来。十九世纪，人们发现某些矿物，如硫化锌、氧化铜具有单向导电性能，并用它做成整流器件，显示出独特的优点，使半导体材料得到初步应用。后来，人们经过深入研究，制造出多种半导体材料。1918年，切克劳斯基（J·Czochralski）发表了用直拉法从熔体中生长单晶的论文，为用直拉法生长半导体材料奠定了理论基础，从此，直拉法飞速发展，成为从熔体中获得单晶一种常用的重要方法。目前一些重要的半导体材料，如硅单晶，锗单晶，红宝石等大部分是用直拉法生长的。直拉锗单晶首先登上大规模工业生产的舞台，它工艺简单，生产效率高，成本低，发展迅速；但是，锗单晶有不可克服的缺点：热稳定性差，电学性能较低，原料来源少，应用和生产都受到一定限制。六十年代，人们发展了半导体材料硅单晶，它一登上半导体材料舞台，就显示了独特优点：硬度大，电学热稳定性好，能在较高和较低温度下稳定工作，原料来源丰富。地球上25.8%是硅，是地球上锗的四万倍，真是取之不尽，用之不竭。因此，硅单晶制备工艺发展非常迅速，产量成倍增加，1964年所有资本主义国家生产的单晶硅为50-60吨，70年为300-350吨，76年就达到1200吨。其中60%以上是用直拉法生产的。

单晶硅的生长方法也不断发展，在直拉法的基础上，1925年又发明了坩埚移动法。1952年和1953年又相继发明了水平区熔和悬浮区熔法，紧接着基座相继问世。总之，硅单晶生长技术以全新姿态登上半导体材料生产的历史舞台。

随着单晶硅生长技术的发展，单晶硅生长设备也相应发展起来，以直拉单晶硅为例，最初的直拉炉只能装百十克多晶硅，石英坩埚直径为40毫米到60毫米，拉制单晶长度只有几厘米，十几厘米，现在直拉单晶炉装多晶硅达40公斤，石英坩埚直径达350毫米，单晶直径可达150毫米，单晶长度近2米，单晶炉籽晶

轴由硬构件发展成软构件，由手工操作发展成自动操作，并进一步发展成计算机操作，单晶炉几乎每三年更新一次。

大规模和超大规模集成电路的发展，给电子工业带来一场新的革命，也给半导体材料单晶硅带来新的课题。大规模和超大规模集成电路在部分用直拉单晶硅制造，制造集成电路的硅片上，各种电路密度大集成度高，要求单晶硅有良好的均匀性和高度的完美性。以 4k 位集成电路为例，在 4×4 毫米或 4×6 毫米的硅片上，做四万多个元件，还要制出各元件之间的连线，经过几十道工序，很多次热处理。元件的高密度，复杂的制备工艺，要保证每个元件性能稳定，除制作集成电路工艺成熟外，对硅单晶材料质量要求很高：硅单晶要有合适的电阻率和良好的电阻率均匀性，完美的晶体结构，良好的电学性能。因此，硅单晶生长技术要更成熟、更精细、更完善，才能满足集成电路的要求。直拉单晶硅工艺理论应不断地向前发展。

目前世界已跨入电子时代感。可以这样说，四十年代是电子管时代，五十年代是晶体管时代，六十年代是集成电路时代，七十年代是大规模集成电路时代，八十年代是超大规模集成电路时代。大规模和超大规模集成电路已成功的应用于国民经济各部门，日益显示出它无比的优越性。人造卫星的上天，火箭的飞行，潜艇的远航，雷达的运转，自动化生产线的运行，哪一样都离不开大规模和超大规模集成电路。至于计算机，我们可以这样说，它的核心部分是由大规模和超大规模集成电路组合起来的。现代生产工艺、科研、军事、宇宙航行、家庭生活等几乎没有一样不和高大规模集成电路有关。因此，掌握大规模集成电路基础材料直拉单晶硅的生产技术和工艺理论是非常重要的。通过本课程学习，要求掌握：一、直拉单晶硅生长的基本理论；二、直拉单晶炉结构和直拉单晶硅生产的基本流程；三、在生产中控制直拉单晶硅的几个基本参数一些基本方法；四、本课程是工艺理论，必须经常和生产实践相结合，为直接生产单晶硅打下基础。

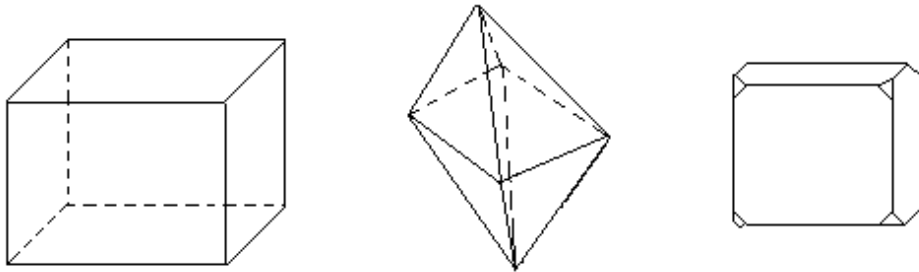
第一章 晶体生长的基本原理

§1 晶体与非晶体

自然界的物质，可分为晶体与非晶体两大类。如硅、锗、铜、铅等是晶体，玻璃、塑料、松香等则是非晶体。从宏观性质看，晶体与非晶体主要有三个方面的区别。

1、晶体有规则的外型。

人类最早认识的晶体是一些天然矿物，如岩盐、水晶、明矾等，这些晶体都有规则的外形，如岩盐是立方体，不过晶体的外形常常受生长条件限制，外型各有差异例如，在含尿素溶液中生长的食盐为八面体，在含硼酸的溶液中生长的食盐则为立方体兼八面体，如图：

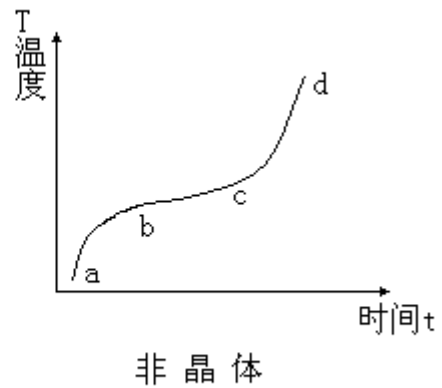
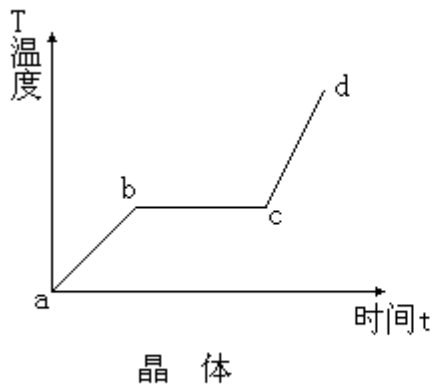


人工生长的晶体，生长条件不同，晶体外型在生长后还能显露出来。用直拉法沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的硅、锗单晶，有三条对称的棱线，沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长的硅、锗单晶，则有四条对称分布的棱线。

非晶体则没有规则的外形，如玻璃、松香、塑料等外表没有一定规则。

2、晶体具有一定的熔点：

将晶体和非晶体逐渐加热，每隔一定时间测量一下它们的温度，一直到它们全部熔化或成为熔体，作出温度和时间关系的曲线—熔化曲线。



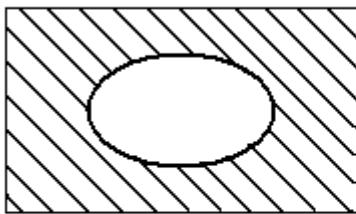
从熔化曲线中我们可以看到：晶体熔化时有一温度平台 bc ，熔化时温度保持不变，此温度就是晶体的熔点。在熔点温度，一部分晶体熔化成液体，一部分仍保持固体状态，随着时间增加直到全部熔化成液体。

非晶体没有温度平台，随着时间的推移温度不断升高， bc 段很难说是固态还是液态，而是一种软化状态，不具有流动性，温度继续高就成为液体。

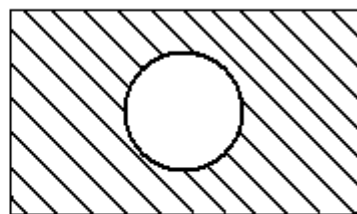
晶体具有确定的熔点，非晶体没有确定的熔点，这是晶体和非晶体之间最明显的区别。熔点是晶体从固态转变到液态（熔化）的温度，也是从液态转变到固态（凝固）的温度。

3、晶体各向异性

晶体的物理性质和化学性质随着晶面方向不同而不同，称为晶体各向异性。我们做一个实验，在薄的云母片和玻璃片上分别涂上石蜡，分别用一个加热的金属针尖压在云母片和玻璃片上，就会发现，触点周围的石蜡逐渐熔化；玻璃片上的形状是圆形，云母片上却是椭圆形的。



云母片上石蜡熔化区



玻璃片上石蜡熔化区

这说明玻璃的导热性与方向无关，云母片的导热性与方向有关。

晶体在不同的方向上力学性质，电学性质和光学性质是不同的，抗腐蚀、抗

氧化的性质随着晶体方向不同也不同。非晶体则不然，它们在各个方向上性质相同。晶体所以具有非晶体不同的性质，主要是晶体内部质（原子或分子）按一定规律周期性的排列构成空间点阵，不同的排列规律，呈现不同的外形，不同的晶面，它们各晶面的性质也不相同。

§2 晶体空间点阵和晶胞

晶体和非晶体不同，有很多独特的性质，在大量感性认识的基础上，经过深入研究，确定晶体是由原子、分子或离子等在空间按一定规律排列组成的。这些粒子在空间排列具有周期性，对称性。相同粒子在空间不同排列，晶体具有不同外形，不同的性质。不同粒子相同的排列，晶体性质也不相同。为了研究晶体中原子、分子或离子的排列，晶体性质也不相同。为了研究晶体中原子、分子或离子的排列，把这些微粒的重心作为一个几何点，叫做结点（或格点），微粒的分布规律用格点表示。晶体中有无限多在空间按一定规律分布的格点，称为空间点阵。

空间点阵中，通过两个格点作一条直线，这一直线上一定含有无数格点，这样的直线叫晶列，晶体外表的晶棱就是晶列。互相平行的晶列叫晶列族，一个晶列族里包含晶体全部格点。

通过不在同一晶列的三个格点作一平面，这平面上必包含无数格点，这样的平面叫网面，也叫晶面。晶体外表所见的晶面（解理面）就是网面。

在空间点阵中，不同的三个晶列族分空间为无数格子，称为网格，又叫晶格。

组成空间点阵最基本的单元叫晶胞。晶胞反映整个晶体的性质。很多晶胞在空间重复排列起来就得整个晶体。不同的晶体，晶胞型式不同。

硅晶体是金刚石结构，晶胞是正方体，八个顶点和六个面的中心都是格点，每条空间对角线上距顶点四分之一对角线长的地方各有一个格点，晶格常数为 a ，单位晶胞占有的原子数为：

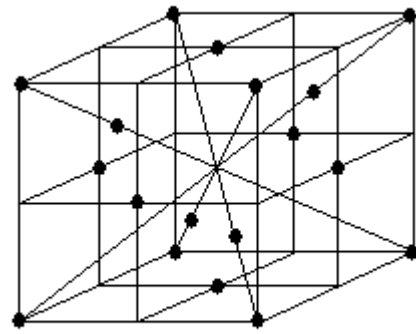
$$8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

金刚石结构原子半径为 $R = \frac{3}{8}a$ ，原子配位数为 4，微密度为：

$$r = \frac{8 \times \frac{4}{3} \pi R}{a^3} = 0.34$$

金刚石结构微密度差，所以，杂质在硅中扩散和硅原子自身扩散比较容易，熔硅凝固时体积增大。

晶体各晶列族各晶面族格点密度不同，因此晶体表现出各向异性。

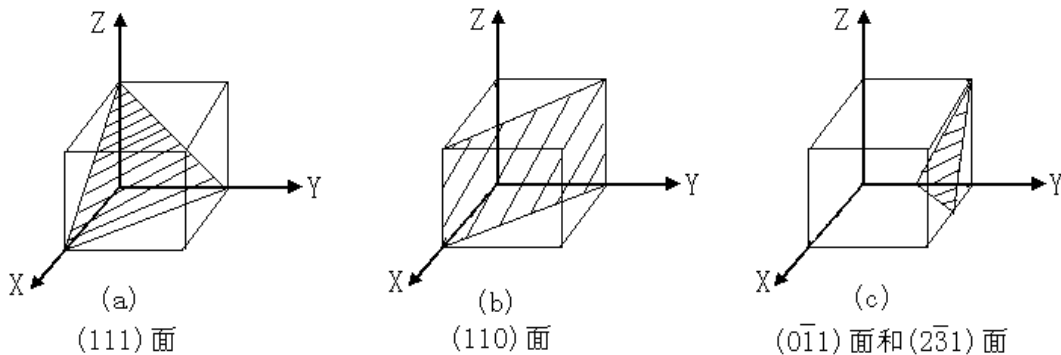


金刚石晶胞

§3 晶面和晶向

晶体生长中，常用到晶面和晶向。为了讨论方便，我们采用密勒（Miller）指数符号。在密勒指数中，选取 X、Y、Z 平行于晶胞的三条棱，标出一个晶面，必须指出它在 X、Y、Z 三条轴上的截距，然后取截距的倒数并乘以最小公倍数，截距倒数便有 h/n 、 k/n 、 l/n 的形式，把整数 hkl 括入圆括号，这样就得到晶面指数 (hkl) ，

为了说明此方法我们以图 2-1 为例。



标出立方晶系中的一些晶面 (a) 表示 X、Y、Z 轴上截距分别为一个单位长度坐标。即 $(1, 1, 1)$ 的平面其倒数值仍是 1、1、1，每个值都已经是最低整数了，叫此面为 (111) 晶面。(b) 表示 X、Y、Z 轴上截距分别为 1、1 和 ∞ 的平面，截距的倒数为 1、1、0，此面称 (110) 晶面。(c) 表示截距分别为 $1/2$ 、 $-1/3$ 和 1 的晶面，截距倒数是 2、 $\bar{3}$ 、1，此面称为 $(2\bar{3}1)$ 晶面。

某一组晶面指数为 (123) ，或者更普遍地为 (hkl) ，它仅表示晶面批数为 h 、

k、l 的一个晶面。为了表示平行于这一特殊晶面的一整族晶面，或需要指明具有某种晶体学类型的所有晶面，如所有的立方晶面是平行于 (100) 的晶面。常用的表示方法用 { }，把得到的密勒指数括起来，宁产，一切立方晶面都可以用 {100} 表示，叫 {100} 晶面簇。它包括 (100), ($\bar{1}00$), (010), ($0\bar{1}0$), (001), ($00\bar{1}$) 各晶面。

为了标出晶向，通过坐标原点作一直线平行于晶面的法线方向，根据晶胞的棱长决定此直线的坐标，把坐标化成简单的整数比。用 [] 括起来，称为晶向指数。例如某一组坐标 $x=a, y=-2, z=1/3$ ，则晶向是 $[3\bar{6}1]$ 。对立方晶系，晶向具有与它垂直的平面相同的指数，如：X 轴垂直于 (100) 面所以其晶向是 $[100]$ 。为了表示一组相同的晶体类型的所有晶向，用 < > 把晶向指数括起来，叫晶向族。例如 <100> 代表立方晶系中 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$ 各晶向。

两晶向之间的夹角用矢量点乘积求得，若有晶向 $\bar{A} [m,n,p]$ 和 $\bar{B} [m_2,n_2,p_2]$ ，它们之间的夹角为：

$$\bar{A} \cdot \bar{B} = |\bar{A}| \cdot |\bar{B}| \cdot \cos \varphi$$

$$\cos \varphi = \frac{\bar{A} \cdot \bar{B}}{|\bar{A}| \cdot |\bar{B}|} = \frac{m_1 m_2 + n_1 n_2 + p_1 p_2}{\sqrt{m_1^2 + n_1^2 + p_1^2} \cdot \sqrt{m_2^2 + n_2^2 + p_2^2}}$$

某晶面晶向与另一晶面晶向垂直，两晶面的夹角等于 φ 。某晶面的晶向与另一晶面之间夹角等于 90° 角减去两晶向或两晶面之间夹角

$$90^\circ - \varphi = \Phi$$

$$\text{或 } \sin \Phi = \frac{mh + nk + pl}{\sqrt{m^2 + n^2 + p^2} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$[mnp]$ 为某晶面晶向指数， (hkl) 为某晶面指数。

硅单晶常用晶向、晶面关系表

| 晶向（生长方向） | [100] | [110] | | [111] | | [211] | | |
|------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|--------|
| 与(111)晶面夹角 | 36°16' | 0° | 54°44' | 90° | 19°28' | 0° | 70°32' | 20°08' |
| 与(111)晶向夹角 | 54°44' | 90° | 36°16' | 0° | 70°32' | 90° | 19°28' | 61°52' |

在晶体同一面族中，相邻两晶面间的距离为面间距，同一晶面上，单位面积中的原子数为面密度。晶面指数不同的晶面族，面间距不同，原子的面密度不一样。晶体中原子总数是一定的，面间距较小的晶面族，晶面排列密，晶面原子密度小；面间距较大的晶面族，晶面排列较稀，晶面原子密度大。总之，晶面指数高的晶面族，面间距小，原子面密度小；晶面指数低的晶面族，面间距大，原子面密度也大。

硅晶体各不同晶面特性

| 晶面 | 面间距 (A°) | 面密度 ($\frac{1}{\alpha^2}$) | 单位面积 $\frac{1}{\alpha^2}$ |
|-------|---------------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| (100) | $\frac{\alpha}{4} = 1.36$ | 2.00 | 4 (每原子 2) |
| (110) | $\frac{\sqrt{2}}{4} \alpha = 2.35$ | $\frac{4}{\sqrt{2}} = 2.83$ | 2.83 (每原子 1) |
| (111) | 大 $\frac{\sqrt{3}}{4} \alpha = 2.35$ | $\frac{4}{\sqrt{3}} = 2.31$ | 2.31 (每原子 1) |
| | 小 $\frac{\sqrt{3}}{12} \alpha = 0.78$ | | |

晶体生长时，各晶面指数不同，法向生长速度不同，对于硅单晶，(100)晶面法向生长速度最快，(110)晶面次之，(111)晶面最慢。

晶体用腐蚀液腐蚀，各晶面腐蚀速率不同，(100)面腐蚀速率最快，(110)晶面次之，(111)晶面最慢。

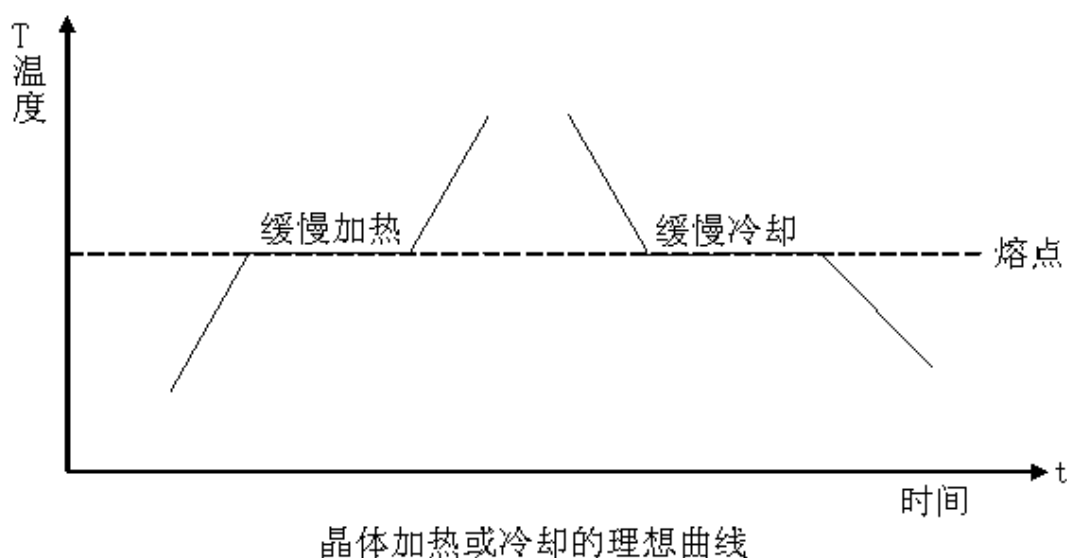
§ 4 晶体的熔化和凝固

自然界一切物质都处于运动状态，构成物质分子的原子也在不停地运动，

原子运动受环境影响（如温度、压力等）。温度降低，原子热运动减小，温度上升，原子热运动加剧。温度升到物质熔点时，晶体内原子热动力能量很高，但是，由于晶体的晶格间有很大的结合力，温度虽然已达到熔点，但晶体内原子的热运动还能克服晶格的束缚，因此在一段时间内，必须继续供给晶体热量，使晶体内原子的热运动进一步加剧，才能克服晶格的束缚作用，晶格结构才能破坏，固态结构变成液态，变成非晶体。

与熔化相对应的过程叫凝固，也叫结晶，即由液态向固态晶体转化。

用分析方法测定晶体的熔化和凝固温度，在极其缓慢的加热或冷却过程中，每隔一定时间测定晶体的熔化和凝固温度，然后绘成晶体熔化与凝固的温度—时间关系曲线：



从曲线图上可以看出，加热或冷却时都有一段温度保持不变，即“温度平台”。这一平台相对应的温度就是该晶体的熔点。在理想情况下（可逆过程）两个平台对应的温度是一致的。

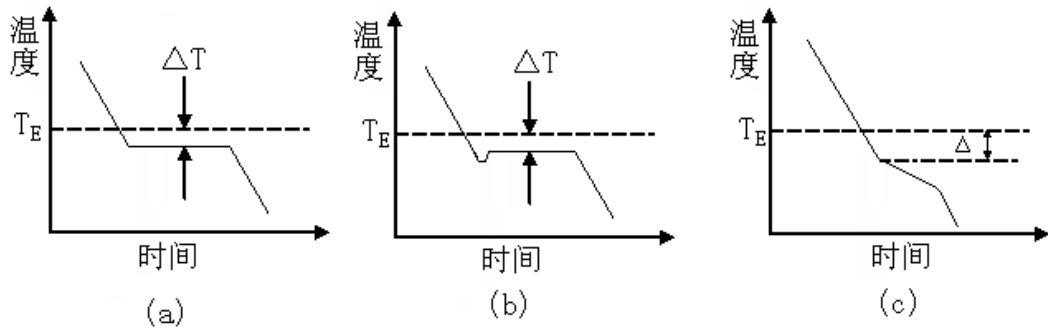
晶体在熔化和凝固过程中保持温度不变，因为晶体在由固态向液态转变过程中，需要供给必要的热量，使晶体内原子有足够的能量，破坏固态结构，形成液态结构。反之，凝固时必须放出热量，减少热运动能量，使液态下的原子稳定的固定在晶格点上，成为固态晶体。因此加热或冷却曲线上出现所谓“温度平台”。晶体熔化时吸收的热，叫熔化热，结晶时放出的热，叫结晶潜热。

一般说来，晶体的熔点愈高，它的熔化热（或结晶潜热）也愈大，硅的熔

点为 $1416^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ，它的熔化热（或结晶潜热）为 12.1 千卡/克分子。

§ 5 结晶过程的宏观特征

理想情况下的熔化和凝固的曲线，与实际结晶和熔化曲线不同。实际冷却速度不可能无限缓慢，有一定的冷却速度，冷却曲线会出现如图所示情况。



这三条曲线表明：液体必须有一定的过冷度。结晶才能自发进行，即结晶只能在过冷熔体中进行。所谓“过冷度”，指实际结晶温度与其熔点的差值，以 ΔT 表示。不同的熔体， ΔT 不同；冷却条件和熔体纯度不同， ΔT 变化很大。一定的熔体，有一个 ΔT 最小值，称为亚稳极限，以 ΔT_E 表示。若过冷度小于这个值，结晶几乎不能进行，或进行得非常缓慢。只有 ΔT 大于 ΔT_E ，熔体结晶才能以宏观速度进行。

结晶过程伴随着结晶潜热的释放，由冷却曲线上反映出来。放出的结晶等于或小于以一定速度散发到周围环境中去的热量时，温度保持恒定或不断下降，结晶继续进行，一直到液体完全凝固，或者达到新的平衡。潜热大于散发掉的热量，温度升高，一直到结晶停止进行，有时局部区域还会发生回熔现象。因此结晶潜热的释放和逸散是影响结晶过程的重要因素之一。(a)、(b)、(c) 图是纯物质结晶时熔体冷却速度不同的几种冷却曲线示意图。曲线中各转折点表示结晶的开始或终结，其中 (a) 表示接近于平衡过程的冷却，结晶在一定过冷度下开始、进行和终结。由于潜热释放和逸散相等，所以结晶温度始终保持恒定，完全结晶后温度才下降。(b) 表示由于熔体冷却略快或其他原因，结晶在较大过冷度下开始，结晶较快，释放的结晶潜热大于热的逸散，温度逐渐回升，一直到二者相等，此后，结晶在恒温下进行，一直到结晶过程结束温度才开始下降。(c) 表示冷却很快，结晶在很大的过冷度下开始，潜热的释放始终小于热的逸散，结晶始终在

连续降温过程中进行，结晶终结，温度下降更快。(c)种情况只能在体各较小的熔体中或大体积熔体的某些局部区域内才能实现。

§6 结晶过程热力学

结晶过程是一个物理化学过程，此过程近似等温等压过程。判断它能否自发进行的标志是物态自由能的变化。当自由能 ΔZ 小于零时，过程自发进行；当 ΔZ 等于零时，过程处于平衡状态，过程是可逆的，可能结晶，也可能熔化。

一般说来，晶体温度在熔点以上为液态，液态自由能比固态自由能低，所以，液态稳定；熔点以下，物质的固态自由能比液态自由能低，固态稳定，液态会自动向固态转变，结晶自发进行。

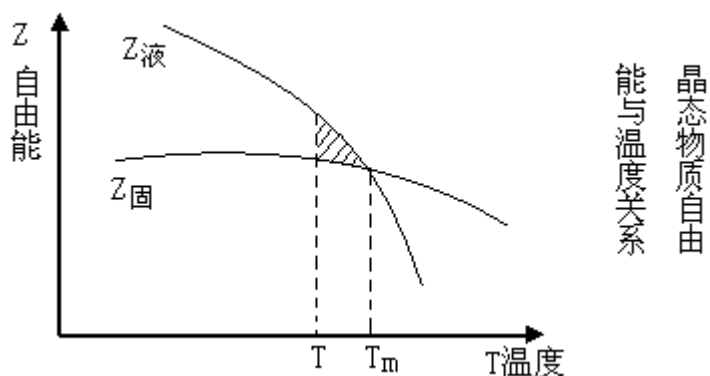
以硅晶体为例，当温度高于熔点时，液态硅的自由能 $Z_{液}$ 小于固态硅的自由能 $Z_{固}$ ，即： $Z_{液} < Z_{固}$

$$Z_{液} - Z_{固} = \Delta Z < 0$$

温度升高，固态硅的熔化过程是自发过程，硅将不断地熔化。温度低于熔点时， $Z_{液} > Z_{固}$

$$Z_{固} - Z_{液} = \Delta Z < 0$$

熔硅结晶是自发过程，温度在硅熔点时， $Z_{液} = Z_{固}$



$$Z_{液} - Z_{固} = \Delta Z = 0$$

固态硅和液态硅处于平衡状态，固态硅可能熔化，液态硅也可能结晶，硅处于固液共存的平衡状态。

总之，只有温度低于熔点时，才能进行自发结晶过程。即只有 $T > T_{熔}$ 时， ΔZ 才能小于零。所以，熔体过冷是自发结晶的必要条件。

§7 晶核的自发形成

结晶是晶体在液体中从无到有，由小到大的成长过程。从无到有是晶体，由“胚胎”到出生的过程，称为成核。由小变大是晶体出生后的成长过程，称为长大。

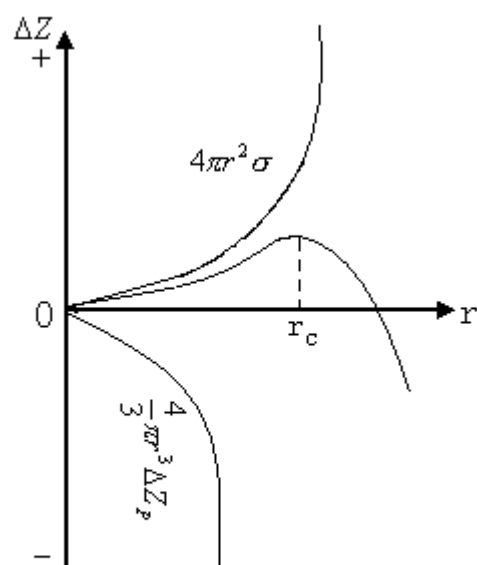
晶体熔化后成液态（熔体），固态结构被破坏，但在近程范围内（几个或几十个原子范围内）仍然存在着动态规则排列，即在某一瞬间，近程范围内原子排列和晶体一样有规则，另一瞬间，某个近程范围内仍然有规律的排列，因此，液态结构与固态和汽态相比，更接近固态。晶体的液态结构和固态结构比较，一方面液态时，原子结合力减弱，远程规律受到破坏，近程仍然维持着动态规则排列的小集团，这小集团称做晶体的晶胚。晶胚与晶胚之间位错密度很大，类似于晶界结构。熔体原子的激烈振动，使得近程有序规律瞬时出现，瞬时消失。某瞬间，熔体中某个局部区域原子可能瞬时聚集在一起，形成许多具有晶体结构排列的小集团，这些小集团可能瞬时散开，熔体中原子瞬时排列和拆散的变化叫“相起伏”。相起伏必然伴随能量涨落，即能量起伏。具有高自由能的液态原子转变成具有低自由能的固态原子，体系自由能降低，其值 $-\Delta Z_V$ ，是自发结晶过程的驱动力。在晶胚生成、形成新的表面，产生表面能 ΔZ_S ，体系自由能增加，它是熔体凝固（结晶）的阻力，这两部分自由能变化在晶胚生成时同时发生，若液体的过冷度变为 ΔT ，液体生成晶体总体积为 V ，界面的总面积为 S ，液相和固相两相单位体积的自由能差为 Z_P ，单位面积的界面能为 σ （相当于界面张力），则系统自由能的总变化 $\Delta Z_{总}$ 为：

$$\Delta Z_{总} = -\Delta Z_P \cdot V + S \sigma$$

$-\Delta Z_P \cdot V$ 绝对值愈大，愈有利于结晶； $S \sigma$ 绝对值愈小，愈有利于结晶。为计算方便，若液体生成一个晶核，形状为球体，球半径为 r ，那么由上面公式可得：

$$\Delta Z_{总} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta Z_P + 4\pi r^2 \sigma$$

显然， $\Delta Z_{总}$ 随 r 的变化，曲线有最大值，它对应晶胚半径最大值 r_c ， r_c 称为晶胚临界半径。凡大于临界半径的晶胚称为晶核。小于临界半径 r_c 的统称为晶胚。晶胚不稳定，不能长时间存在和长大，不具有固态晶体的一切性质。只有晶核才是稳定的，具有固态晶体的一切性质。熔体在每一过冷度下，都有一个晶核的临界尺寸，只有当系统的能量涨落，晶胚达到临



体积自由能, 表面自由能与 r 的关系

界尺寸时，晶核才能生成，结晶才开始。否则，即使熔体有过冷度也不会进行结晶，只能长期处于过冷的亚稳定状态。

r_c 大小可用数学上求最大值的方法计算。

$$\frac{\partial \Delta Z_{\text{总}}}{\partial r} = 0 \quad 4\pi r_c^2 \Delta Z_p - 8\pi r_c \sigma = 0$$

$$r_c = 2\sigma / \Delta Z_p \text{ ----- (1)}$$

$$\text{因为 } \Delta Z_p = \frac{\Delta H}{T_m} (T_m - T_0) = \frac{\Delta H}{T_m} \Delta T$$

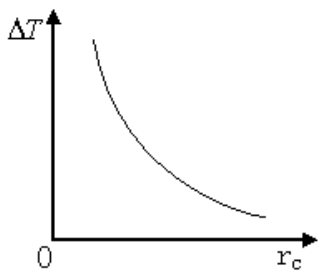
ΔH 为单位体积的结晶潜热， T_m 为理论结晶温度（即熔点或凝固点），将

$$\Delta Z_p = \frac{\Delta H}{T_m} \Delta T \text{ 代入 (1) 式得}$$

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{\Delta H \cdot \Delta T} \text{ 或 } r_c \propto \frac{1}{\Delta T}$$

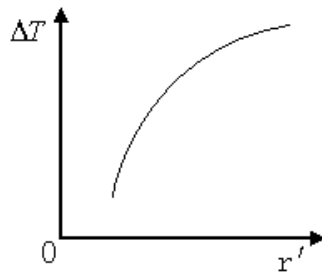
显然， r_c 与 ΔT 成双曲线关系，如图所示，过冷度越大， r_c 越小。如图 (2)。

另一方面，液体中各种尺寸的晶胚分布也随 ΔT 变化， ΔT 增大时，晶胚的最大尺寸 r' 也随之增大，如图 (3)，将 (2)、(3) 结合起来如图 (4)，两曲线交点 N 所对应的过冷度，就是液体的亚稳态极限 ΔT_* 。



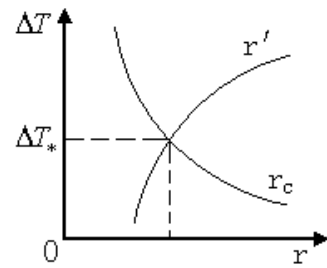
晶核的临界尺寸
与过冷度的关系

(2)



最大晶胚尺寸 r'
与过冷度的关系

(3)



r' 及 r_c 与
 ΔT 的关系

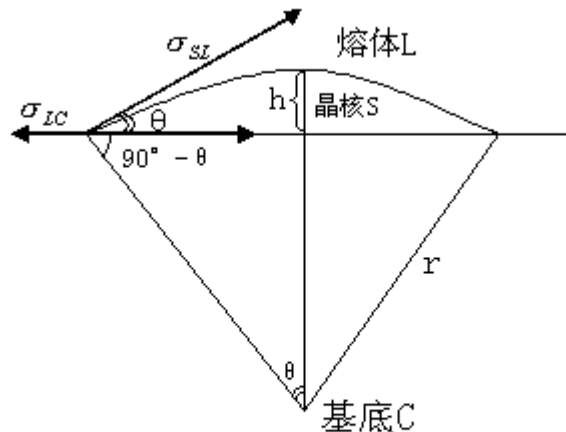
(4)

当 $\Delta T < \Delta T_*$ 时，晶胚中的最大尺寸 r' 小于 r_c ，难于成核；当 $\Delta T = \Delta T_*$ 时，刚好 $r' = r_c$ ，达到成核要求，可能开始进行结晶； $\Delta T > \Delta T_*$ 时，最大尺寸的晶胚和最小尺寸的晶胚都达到或超过 r_c ，结晶一定进行。 ΔT 越大，晶核的形成速率

越大。不论小胚变为大胚，或临界尺寸的晶胚成为晶核，都需要原子的跳动，原子的跳动是热激活性的，当 ΔT 很大时，原子的活动能力反而很差，不利于形成晶核。

§ 8 实际结晶过程中的非自发成核

晶核不在液体内部自发产生，借助于外业固态物质帮助，在液相中的固态界面上，容器表面上产生时，称为非自发晶核。实际晶体结晶过程，常常以非自发成核为主。一些金属材料熔体中，往往存在一些非溶性杂质，或加入晶种起到结晶核心的作用，结晶过程在这些非溶性杂质或加入的晶种上长大的。熔体中存在晶种或杂质时，往往利用固体杂质或晶种作为基底，生成非自发晶核。若新晶核的形状为一球冠，晶核的曲率半径为 r ，接触角为 θ ，新晶核的产生时，自由能必发生变化，同产生自发晶核一样，自由能的变化也包括两个方面，一是体积自由能的下降，一是表面自由能的增加。



在有基础上成核示意图

$$\Delta Z = \Delta Z_v + \Delta Z_s$$

$$\Delta Z_v = -\Delta Z_p \cdot V$$

V 为球冠体积，根据公式

$$V = \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3} \right), h = r(1 - \cos \theta) \text{ 代入上式}$$

$$V = \frac{\pi}{3} r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

$$\Delta Z_v = -\frac{\pi}{3} r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \cdot \Delta Z_p$$

表面自由能的变化 ΔZ_s

$$\Delta Z_s = \sigma_{SL} \cdot A_{SL} + \sigma_{SC} \cdot A_{SC} - \sigma_{LC} \cdot A_{SC}$$

式中 σ_{SL} 、 σ_{SC} 、 σ_{LC} 分别为晶核与晶体界面，晶核与基底界面，熔体与基底界面的比表面能， A_{SL} 、 A_{SC} 分别为晶核与熔体界面和晶核与基底界面的面积。

$$\text{那么 } \Delta Z_S = \sigma_{SL} \cdot A_{SL} + A_{SC} \cdot (\sigma_{SC} - \sigma_{LC})$$

$$\text{其中 } A_{SL} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)$$

$$A_{SC} = \pi(r \cdot \sin\theta)^2 = \pi r^2 \sin^2\theta$$

$$\text{所以 } \Delta Z_S = 2\pi r^2(1 - \cos\theta) \cdot \sigma_{SL} + \pi r^2 \sin^2\theta(\sigma_{SC} - \sigma_{LC})$$

当晶核稳定时，三种表面能平衡

$$\sigma_{LC} = \sigma_{SC} + \sigma_{LS} \cdot \cos\theta$$

$$\Delta Z_S = \pi r^3 \sigma_{SL} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

因此形成非自发晶核所引起的整个体系自由能的变化：

$$\Delta Z_{\text{非自}} = -\Delta Z_V + \Delta Z_S$$

$$\Delta Z_{\text{非}} = -\Delta Z_V \cdot \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) + \pi r^2 \sigma_{SL} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

$$\Delta Z_{\text{非}} = (\pi r^2 \sigma_{SL} - \Delta Z_P \frac{\pi r^3}{3}) \cdot (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

形成临界晶核前，自由能的变化 ΔZ 大于零，这时体积自由能的降低不能完全补偿表面自由能的增加，因此，继续降低自由能需要作功，形成临界晶核需要的功的来源就靠相起伏。非自发晶核形成同样靠相起伏，形成非自发临界晶核所需要的功为：

$$A_{\text{非自}} = \Delta Z_{\text{非自}}$$

$$A_{\text{非自}} = (\pi r^2 \sigma_{SL} - \Delta Z_P \cdot \frac{\pi r^3}{3}) \cdot (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

自发晶核形成所需要的功为：

$$A_{\text{自}} = \Delta Z_{\text{自}} = 4(-\frac{\pi r^3}{3} \Delta Z_P + \pi r^2 \sigma_{SL})$$

$$\frac{A_{\text{非自}}}{A_{\text{自}}} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} < 1$$

从上式可以看出，非自发临界晶核形成时所需要的功比自发晶核所需的功小。因此，非自发晶核容易形成。就是说，固体杂质上比熔体内部容易形成晶核。

从上面分析可以得出下面结论：

1、在制备单晶时，只允许生成一个晶核。要保证生成一个晶核，熔体的过冷度应尽量小，晶核形成所做的功也应尽量小。在熔体中加入晶种，在晶种上形成非自发晶核，形成晶核所需要作的功减少，熔体结晶时过冷度自然变小，单晶自然容易形成。

2、熔体中如存在其他固体杂质，容易以该杂质为基底形成非自发核，熔体中存在两个以上晶核，晶体就不成单晶。在拉制硅单晶时，坩埚边结晶掉渣变多晶就属于这种情况。

3、晶核临界半径 r_c 与熔体过冷度密切相关，过冷度又影响晶体与熔体的界面比表面能，也影响晶体与熔体接触角 θ 。通常情况下，接触角 θ 能反映熔体过冷度。当接触角 θ 等于零时，形成非自发晶核做的功等于零，熔体不过冷，晶体就能生长。为了保证单晶生长时不形成新的自发核，不在晶体上形成不规则的非自发核，必须严格控制合适的结晶温度，合适的熔体的过冷度，这过程通常通过观察晶体周围的“光圈”即观察晶体与熔体之间的接触角 θ 变化，调节加热温度实现的。

§9 二维晶核形成

晶体既无台阶也无缺陷成理想平面时，单个孤零零的液相原子扩散到晶面上很难稳定住，即使瞬时稳定住，最终会跑掉，这种情况下，晶体生长界面上单个原子相邻的原子数太少，它们难于牢靠的相结合。晶体在这种情况下生长只能依靠二维晶核的形成。熔体系统能量涨落，一定数量的液相原子差不多同时落在平滑界面上的邻近位置，形成一个具有单原子厚度并有一定宽度的平面原子集团，称为二维晶核。根据热力学分析，这个集团必须超过结晶条件中规定的临界值才能稳定住。二给晶核形成时引起体系自由能的变化为：

$$\Delta Z_{\text{二维}} = -V\Delta Z_p + S\sigma$$

若二维晶核为圆形的单原子层半径为 r ，厚度为 b

$$\Delta Z_{\text{二维}} = -\pi r^2 b \cdot \Delta Z_p + 2\pi r b \sigma$$

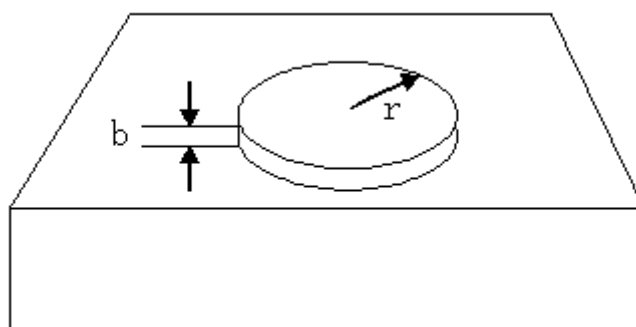
$$\frac{\sigma \Delta Z_{\text{二维}}}{\sigma} = 0$$

$$r_{*(\text{二维})} = \frac{\sigma}{\Delta Z_p} = \frac{\sigma}{\frac{\Delta H \Delta T}{T_m}} = \frac{\sigma \cdot T_m}{\Delta H \Delta T}$$

形成二维临界晶核所需的功为：

$$A_{\text{二维}} = \Delta Z_{\text{二维}} = \frac{\pi b \sigma^2 T_m}{\Delta H \cdot \Delta T}$$

可以看出，二维晶核形成所需要的功和其晶核临界半径与熔体过冷度成反比。熔体过冷度越大，临界半径越小，成核容易。反之，熔体过冷度愈小，临界半径愈大，形成核所需的功愈大，成核困难。二维晶核形成后，它的周围就出现台阶，以后生长单原子沿台阶铺展，原子铺满整个界面一层，生长面又成了理想平面，又须依靠新的二维晶核形成，否则，晶体不能生长。晶体用这种方式生长，成长速度相当缓慢。原子密度小的晶面，界面能大，二维晶核的形成速率大，生长线速度也较大。



平滑界面二维晶核生长模型

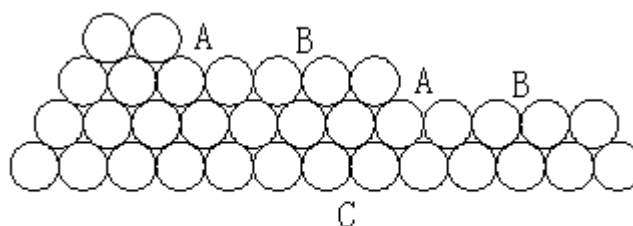
§ 10 晶体长大

熔体中生长晶核中，熔体结晶开始。在单晶的成长过程中，晶核出现后，立即进入长大阶段。从宏观上来看，晶体长大是晶体界面向液相中推移。微观分析表明，晶体长大是液相原子扩散到固相晶体表面，按晶体空间点阵规律，占据适

当的位置稳定地和晶体结合起来。为了使晶体不断长大，要求液相必须能连续不断地向晶体扩散供应原子，晶体表面能不断地牢靠地接纳原子。晶体长时，液相不断供应原子不困难，晶体界面不断接纳原子就不同了，它接纳的快慢决定于晶体的长大方式和长大的线速度，决定于晶体本身结构（如单斜晶系、三斜晶系、四方晶系等）和晶体生长界面的结构（稀排面、密排面、还是特异面），决定于晶体界面的曲率等因素，（凸形界面、凹形界面、其他形状的界面）它们都是晶体成长的内部因素。生长界面附近的温度分布状况，结晶时，潜热的释放速度和逸散条件是决定晶体长大方式和生长速度的外部因素。

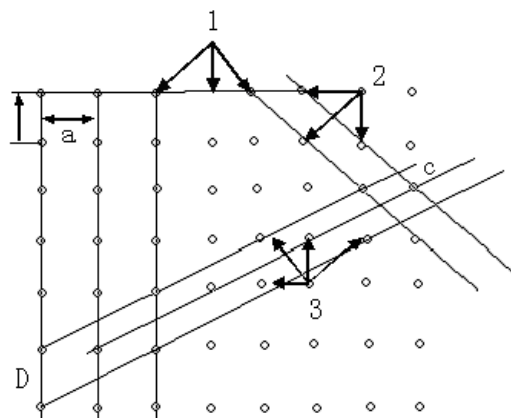
结晶过程中，固相和液相间宏观界面形貌随结晶条件不同，情况复杂。每个晶体（或晶粒）的一个晶向，从微观原子尺度衡量，晶体与液体的接触界面大致有两类：一类是坎坷不平的、粗糙的，即固相与液相的原子犬牙交错的分布着。另一类界面是平滑的，具有晶体学特性。

界面 C 为平滑界面，这个界面是高指数晶面，这样的晶面为界面，必然会出现一些其高度约相当于一个原子直径的小台阶，如图中 A 所示。B 所处的位置则相当于一个平滑的密集晶面。显然，由于液体扩散到晶体的原子，

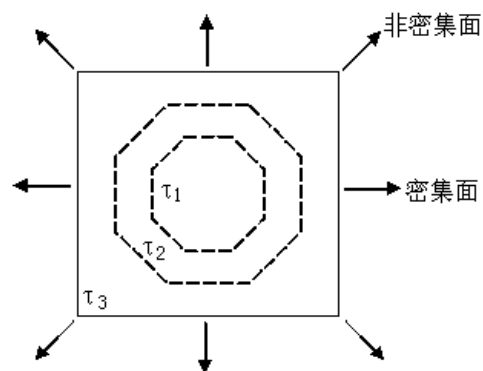


晶体与液体界面模型

占据 A 处较之占据 B 处有较多的晶体原子为邻，易于与晶体牢靠结合起来，占据 A 处原子返回液的机率比占据 B 处原子小得多，这种情况下，晶体成长主要靠小台阶的侧向移动，依靠原子扩散到小台阶的根部进行。只要界面的取向不发生变动，小台阶永远不会消失，晶体可以始终沿着垂直于界面的方向稳步地向前推进。小台阶愈高，密度愈大，晶体成长的速度也愈快。一般说来，原子密度疏的晶面，台阶较大，法向成长线速度较快。纵然其他条件相同，晶体不同晶面的成长线速度也不相同。成长线速度较大原子密度稀的晶面，易于被成长慢原子密度高的晶面制约，不容易沿面扩展；



面网密度对质点引力关系



规则晶体长大时，表面
逐渐被密集晶面所覆盖

$$(\tau_3 > \tau_2 > \tau_1)$$

反之，生长线速度最小的晶面，沿晶面扩展快。这个关系，可以示意性的用上右图说明。图中八角形实线代表在时间 τ_1 时，晶体的截面，箭头表示成长速度。可以看出，由于各晶面成长线速度的差异非密集面逐渐缩小，在 τ_3 时，晶体的界面完全为密集面。所以，沿平滑面结晶的晶体，若无其他因素干扰，多数长成以密集面为外表面的规则晶体。

§ 11 生长界面结构模型

生长界面结构决定晶体生长机制，晶体生长过程实质上就是生长基元从周围环境中不断地通过界面进入晶格座位的过程。但是关键的问题在于生长基元（原子、分子或离子）将以何种方式以及如何通过界面而进入晶格座位，在进入晶格座位过程中又如何受界面结构的制约，要了解晶体生长过程，必须清楚生长界面结构及界面热力学性质。

界面结构与生长环境密切相关，界面结构类型与界面生长状态有关。划分界面类型有很多标准，这些标准是：界面是突变的还是渐变的；是光滑的还是粗糙的；是完整的还是非完整的；是存在吸附层的还是不存在吸附层的等。一般从微观结构（原子级）看，可分为完整突变光滑面、非完整突变光滑面和粗糙突变面与扩散面四种类型。

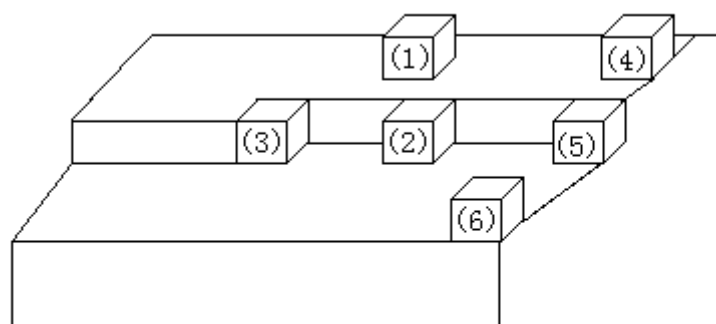
所谓完整突变光滑面，就是界面从原子或分子的层次来看没有凹凸不平的

现象，晶体和流体两相间没有发生突变（或称锐变）。

从原子或分子的层次上来看，在界面上除了有位错露头点外，再没有凹凸不平的现象，我们称这种类型的界面为非完整突变光滑面，晶体在该面上仍呈层状生长。如果生长界面在原子或分子层次上是凹凸不平，但晶体和流体两相间仍有突变，我们称这种类型的界面为粗糙突变面。粗糙突变面上到处是生长的位置，一旦生长的基元（原子、分子或离子）从液相吸附到界面，几乎全进入晶相，晶体连续生长。

固相和液相两相间若存在着一中间区域，晶体和流体两相间是渐变，界面参差不齐，我们称这种类型的界面为扩散面，从熔体生长单晶常常存在此种情况。熔体中生长晶体，晶体与熔体的原子或分子的密度差别不大，目前具体分辨晶体和熔体参数差别有时比较困难。

许多晶体从稀薄环境相中生长，可作为完整突变光滑面的生长，这种类型光滑面生长，一般认为应包括以下几个主要阶段：(a) 生长基元向界面邻近输送，生长基元在边界层中扩散。(b) 生长基元在界面上吸附，聚集于生长界面，形成二维晶核。晶核形成，出现台阶，界面上也可能已存在着台阶。(c) 生长基元在台阶上吸附，并沿台阶运动，一维扩散到扭折处（如图（3）处）进入晶格座位，放出结晶潜热。



原子在光滑面(100)上
所有可能的不同生长界面

每一个来自环境相的新原子要占晶格座位，实现结合最可能座位应该是能量最低的位置；结合成键时，最适宜的晶格座位应是成键数目最多、释放能量最多的位置，如图中具有三面角（3）的位置，因为（3）处原子和三个最近邻的原子成键，成键时放出的能量最多。其次，利于结合原子的位置是台阶前沿的原子

(2) 和 (5), 它们均和二个最邻近原子成键。晶体在扭折处不断生长延伸, 台阶多次重复运动, 最后覆盖整个生长界面。晶体继续生长, 需要在界面上再一次形成二维晶核, 或有新的台阶。这一系列晶体生长过程中, 临界晶核形成最困难。因此, 二维晶核形成对晶体生长速率起着制约作用。

一般说, 完整突变光滑界面的生长取决于两个因素, 一个是二维晶核的台阶横向扩展速度, 另一个是二维成核速率。如果成核率很小时, 台阶的横向扩展速度很快时, 则在相当长的时间内不可能形成新的晶核, 偶尔出现一个二维晶核就会形成新的结晶层。相反, 如果二维成核速率较大, 而台阶的横向扩展的速度较慢, 生长界面同时存在着许多稳定二维晶核, 形成许多台阶, 相邻的台阶合并, 最后形成一个新的结晶层。

晶体进行光滑面生长, 如有螺旋位错在生长界面露头, 形成台阶。这时, 光滑面生长不需要形成二维晶核, 这种生长叫非赛事突变光滑面的生长。晶体生长时, 生长基元从液相到生长界面上台阶附近, 生长基元先进行二维扩散, 在扩散过程中只有到达台阶扭折处的生长基元才能进入晶相, 台阶扩散的方式仍同完整光滑面生长一样, 保持层状生长, 由于不受二维成核的限制, 生长速率较完整光滑面快。

生长界面上螺旋位错形成的台阶长度比其二维临界晶核大时, 从液相中来的生长基元到达台阶后, 台阶就以有限的速率向前扩展, 因为台阶的一边固定在位错线的露头点, 台阶只能以位错露头点为中心进行螺旋式地扩展, 不象完整光滑界面的台阶作平行推移, 最终铺满整个晶面, 台阶消失。由于螺旋位错形成的露头台阶永远存在性, 这样的晶面永远不会成为完整的光滑面。

螺旋位错露头点产生的台阶长度比其二维临界晶核小时, 由于台阶能 (即慢边能) 生成的不利因素, 台阶缩小的倾向比由液相过饱和引起增大的倾向还要强, 因此这样的台阶便不会生长, 或最多只能对二维成核起促进作用。

上面所说的光滑面换型以理想光滑面为前提, 实际上没有理想光滑面, 生长界面总是比较粗糙, 因此, 提出粗糙粗糙突变界面模型, 此换型又称双层界面模型。这种模型只考虑晶相表层与界面层两层的相互作用。此模型有两条假设:

- (1) 界面层内所包含的全部晶相原子与流体原子都位于晶格座位上。
- (2) 将体系中各原子区分为晶相原子和流体原子。

这种模型的理论基础是在恒温恒压条件下，界面层中流体原子变成晶相原子时，使界面层自由能变化。粗糙突变界面上到处是台阶和扭折，因此，吸附的原子或分子在界面上任何位置的位能都相等，界面上任何位置都可以生长，生长机率也相等，既不需要二维成核，也不需要位错露头，吸附的原子或分子都能顺利地进入晶格座位，使晶体生长。晶体的生长过程仅取决于热量和质量输运过程和原子或分子进入晶格座位的驰豫时间。

熔体生长晶体多数可以认为是粗糙粗糙突变界面的生长，因此，原子或分子离开晶格座位和进入晶格座位同时独立的进行。

晶体生长的动力学过程包括一系列过程。哪种过程对生长速率起支配作用，从原子尺度来看，完整突变光滑界面的生长是单原子或分子运动过程，二维晶核形成速度起支配作用，由液相生成晶体时，一个独立的原子或分子一个接一个地堆积。非完整突变光滑界面生长不需要二维成核，晶体以位错露头点作生长源进行生长，原子或分子的体扩散和面扩散主导生长速率，可用非完整突变光滑面生长机制解释。粗糙界面的生长比较复杂，要对晶体生长动力学各过程具体分析。如果几种过程同时发生，要弄清楚哪一种过程最容易发生，哪一种过程起主导作用；如各过程顺序发生，要弄清楚哪一个过程是最难发生，其中最难发生的过程对生长速率是否起支配作用，况且，生长基元不一定是单原子，可能是原子团。因此，必须考虑原子或分子的再配位问题—每个分子在未正规地构成晶体之前，必须预先具备同晶体结构相吻合的分子形成，具备和晶体结构相同的方位。即便单元素晶体（例如硅、锗等晶体），当晶体形成共价键时，为了符合晶体共价键的键角与键长，各相邻原子的距离和相对位置也必须做相对调整。

总之，因为熔体的结构也比较复杂，所以对粗糙突变界面的生长（主要是熔体生长）过程的了解也很不深入，需要进一步深入的研究。

§ 12 生长界面稳定性

生长单晶，人们最关心的是在宏观尺寸上固液界面是凸形面、凹形面还是平坦面，界面上有无小晶面出现，液体对流强弱，结晶体热稳定性等，这些都是界面稳定性的问题。我们所说的界面稳定性以宏观尺寸来度量，不稳定的界面起伏大小一般在 10-100 微米，因此不直接涉及原子尺度界面的光滑或粗糙和成

核动力学问题，有时也考虑结晶过程中的化学元素成分。界面不稳定性通过晶体生长特征表现出来，通过光学显微镜直接观察透明晶体界面的形态变化，不透明晶体借助对晶体结构与组分变化测定确定生长界面稳定性。

在晶体生长过程中，从宏观尺度来看界面光滑，偶尔受到温度起伏，溶质浓度的起伏、晶态不完整性或几何干扰等外部因素干扰时，这些干扰如果随着时间的推移，衰减，最后干扰消失，界面恢复到原来光滑面状态，这种情况界面是稳定的。随着时间的延续，干扰逐渐增强，界面变得凸凹不平，这种情况界面是不稳定的。

晶体生长是一种固化过程，熔体沿着运动的相界面转化为晶体，必然有热量和质量输送，生长界面稳定时，在相界面上必须能量（热）守恒，溶质守恒和温度连续。生长相界面是否稳定，主要受两重要因素支配，一个是温度，另一个是溶质浓度，而且两者又密切相关。

根据二元相图，在相平衡条件下，当溶质的平衡分凝系数 k_0 小于 1 时，界面上溶质被排除，使熔体杂质浓度升高，凝固点降低，当 k_0 大于 1 时，溶质优先进入晶体，熔体杂质浓度降低，熔体的凝固点升高，因此，熔体的凝固点是溶质浓度的函数。溶液中如果含溶质微少，熔体的凝固点和溶质的浓度间的关系可以近似地看成线性关系。平坦生长界面，熔体的凝固点与溶质浓度的关系可以用下式表示：

$$T_i = T_0 + mC_i$$

T_0 为纯熔体的凝固点， $m = \frac{dT}{da}$ 表示溶液中溶质改变单位浓度引起的凝固温度变化，数值决定于熔体的性质。提高熔体凝固点的溶质即 $k_0 > 1$ 的溶质， m 为正值，对于降低凝固点溶质，即 $k_0 < 1$ 的溶质， m 为负值。稀溶液体系， m 可看作常数； a 为溶液中溶质的浓度。

结晶过程中，由于溶液中溶质浓度的变化，影响熔体凝固点，使结晶的生长界面不稳定。

§ 13 生长界面稳定性的条件

晶体生长界面的稳定性，通过熔体中的温度梯度、溶质浓度梯度、界面效应和几何干扰等方面分析可以初步确定。

一、熔体、温度梯度

生长相界面处的温度分布有三种情况。一种是正温度梯度，即 $\frac{dT_L}{dy} > 0$ ，y 的方向指向熔体，这样的熔体称为过热熔体。另一种情况是负温度梯度即 $\frac{dT_L}{dy} < 0$ ，这种熔体称为过冷熔体。第三种是不常见的，即 $\frac{dT_L}{dy} = 0$ ，熔体温度各处一致。

对于 $\frac{dT_L}{dy} > 0$ 的过热熔体，如果光滑界面在偶然的外因干扰下，出现凹凸不平，由于离开界面的熔体温度梯度为正，界面的凸起部位必然处于较高的温度 T_L ，由于 $T_L > T_0$ （ T_0 为凝固点温度），这种情况界面的凸起部分生长速率逐渐降低，被界面凹入部位的生长所追及，最后相界面恢复到光滑面的状态，这种类型的界面是稳定的。因此熔体中的正温度梯度是界面稳定性的重要因素，用它判断界面稳定性。

当 $\frac{\partial T_L}{\partial y} > 0$ 时，晶体生长界面稳定。

若 K_L 和 K_S 分别是液相与固相的热导率， f 是晶体生长速度， ρ 是晶体密度， L 是晶体潜热。根据界面上能量（热）守恒原理：

$$K_S \frac{\partial T_S}{\partial y} = K_L \frac{\partial T_L}{\partial y} + f\rho L \quad f = \frac{1}{\rho L} (K_S \frac{\partial T_S}{\partial y} - K_L \frac{\partial T_L}{\partial y})$$

只有晶体散热等于或大于熔体传给晶体热量和结晶时生成的结晶潜热时，生长界面才稳定。把上式简化：

$$f = \frac{1}{\rho L} K_S \frac{\partial T_S}{\partial y}$$

很明显，只有晶体以一定速度生长放出的结晶潜热和晶体散热平衡或小于晶体散热，生长界面才稳定。因此，用晶体生长速度也可以判别生长界面是否稳定。

熔体的温度梯度 $\frac{\partial T_L}{\partial y}$ 小于零为负值，生长界面以下的温度 T_L 低于熔点温

度，而且越在熔体内部温度越低，光滑的生长界面在外界干扰下会产生凸起，这种类型的界面不稳定，因此熔体中存在负温度梯度对生长界面稳定不利。

当熔体中的温度梯度 $\frac{\partial T_L}{\partial y} = 0$ ，整个熔体温度均匀分布，在这种情况下光滑界面是否稳定，要看界面受干扰大小，无干扰或干扰很少时光滑界面稳定，干扰大时，光滑界面不稳定。

二、溶质的浓度梯度

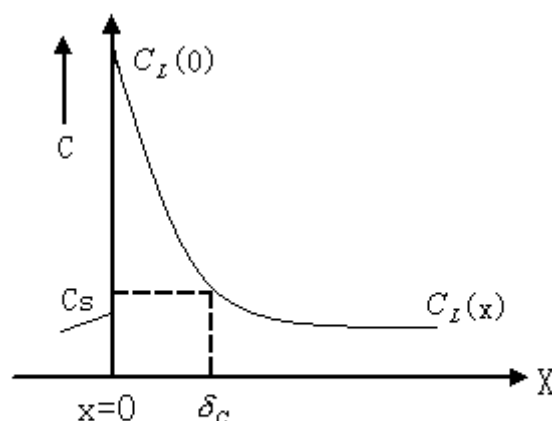
我们知道，当熔体中是正温度梯度，即 $\frac{\partial T_L}{\partial y} > 0$ 时，界面稳定，这是对纯熔体而言，而纯熔体实际上是不存在的。如果考虑溶质浓度梯度影响，熔体的温度梯度即使为正值，光滑界面也不一定稳定。

熔体中含有平衡分凝系 K_0 小于 1 的溶质晶体生长时，多余的溶质在界面处汇集形成杂质，集溶质边界层 δ_c ，在边界层 δ_c 内，愈接近界面溶质浓度愈高。溶质在界面处汇集的结果，使熔体的凝固点降低，这时熔体的凝固点温度分布为：

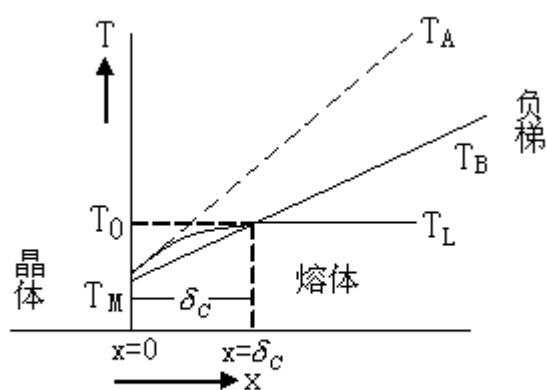
$$T_L = T_0 + mC_s \left(1 + \frac{1 - K_0}{K_0}\right) \cdot e^{-x} \cdot p \cdot \left(-\frac{fx}{D_L}\right)$$

式中 C_s 为固相中溶质浓度， K_0 为溶质的平衡分凝系数， m 为液相线斜率， f 为晶体生长速率， D_L 为溶质的扩散系数， T_0 为纯熔体的凝固点， x 为运动坐标系。

靠近界面处的熔体温度，可能发生两种不同的温度分布情况：



溶质边界层中溶质浓度的分布



界面处熔体的温度分布

$T_M T_L$ 代表熔体的凝固点分布, $T_M T_A$ 代表实际熔体具有较大的正温度梯度, $T_M T_B$ 代表实际的熔体具有较小的正温度梯度线, T_M 代表熔体的凝固点, δ_c 代表溶质边界层的厚度。

可以看出, 如果熔体具有 $T_M T_B$ 线所代表的正温度梯度, 在溶质边界层 δ_c 内, 熔体的实际温度比熔体应有的凝固点高, 在熔体内部的界面附近形成了过冷区, 这个区域中的熔体处于过冷状态。这种过冷区不是由于负温度梯度产生的, 而是由于溶质在界面附近的汇集而引起的, 故称组分过冷。但界面上实际温度与凝固点相等, 处于平衡状态, 其余部位的熔体则处于过冷状态。

同时, 还可以看出, 在界面附近的过冷区内, 随着 X 的增加过冷度增大, 这时, 界面上出现的任何干扰都使过冷区内的熔体过冷度迅速长大, 原来为光滑的界面会变成不稳定的粗糙界面。

如果熔体具有 $T_M T_A$ 线所代表的较大的正温度梯度时, $T_M T_A$ 线上任何一点的温度都高于熔体结晶温度, 这种情况下, 界面前沿不会出现过冷现象, 生长界面稳定。

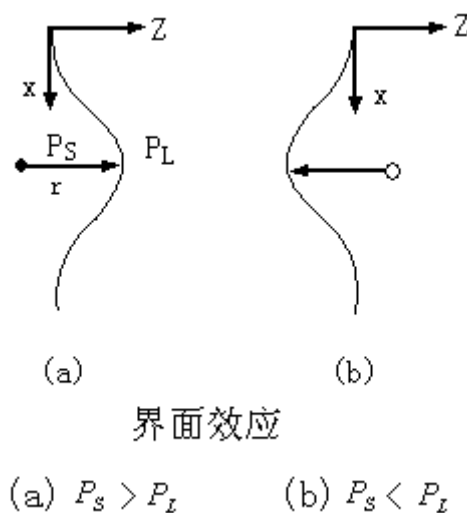
以上分析可以看出, 为了克服组分过冷, 应注意三个因素。即熔体中的温度梯度, 生长速率和溶质浓度。

§ 14 界面能效应和微干扰

当晶体曲界面生长时, 曲界面位移的面积往往发生变化, 因而相应的界面能也发生变化, 结果导致界面两侧固相压强 P_S 与熔体液相压强 P_L 不等, 即 $P_S \neq P_L$, 从而便存在着界面压力:

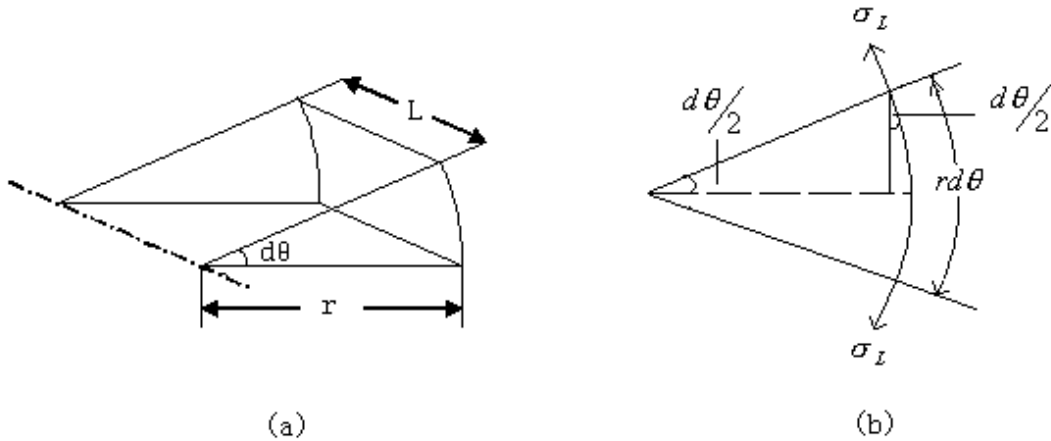
$$\delta_p = P_S - P_L$$

如果 P_S 大于 P_L , δ_p 为正值, 这样界面曲率半径 r 的中心在晶体内, 界面凸向熔体。当界面平坦时, $P_S = P_L$ 。 $\delta_p = 0$, 生长界面没



有附加压力。出现界面压力主要是曲界面平衡参量与平坦界面平衡参量不同。

生长界面具有表面张力，一个弯曲表面一定受到一个法向力的作用，法向力主要作用是克服使表面保持平坦的表面张力。假设一个曲率半径为 r 的圆柱表面单元（如图 (a)），表面弯曲部分如图 (b)），作用于表面上的力等于表面张力 δ ，

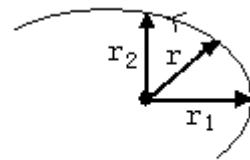


圆柱曲率表面上的一个单元

于是作用在表面上的力等于 δL ，如图 (b) 所示。此力有两个，并且每个都有一个向左的水平分量，当 $d\theta$ 很小时，每个向左水平分力等于 $\sigma L \cdot \sin(\frac{d\theta}{2})$ 。力学平衡要求作用在凹侧上的压力稍高于凸侧，以便平衡表面张力。若压力差为 ΔP ，则根据力学平衡得

$$2\sigma L \sin(\frac{d\theta}{2}) = \Delta P \cdot L \cdot r d\theta$$

$d\theta$ 很小时， $\sin(\frac{d\theta}{2})$ 可用 $\frac{d\theta}{2}$ 代替，那么 $\Delta P = \frac{\sigma}{r}$ 。一般表面不呈圆柱形，曲率较复杂。我们任意假定两个主曲率半径表面，两个表面互相垂直，且通过某表面同一法线，某表面在两个表面上的交线曲率半径为两个主曲率半径，两表面曲率半径为 r_1 和 r_2 ，那么：



假定两表面

$$\Delta P = \sigma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right]$$

若表面为圆球， $r_1 = r_2$ ，则 $\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$ ， r 为圆球半径，在等温时根据热力学：

$$dZ = \bar{V}dP$$

\bar{V} 为热比容，若 \bar{V} 为常数，对上式积分

$$Z_1 - Z_2 = \bar{V}(P_1 - P_2) = \bar{V} \cdot \Delta P$$

若界面呈球状，方程为：

$$Z_1 - Z_2 = \frac{2\sigma\bar{V}}{r}$$

通常相对平面讨论弯曲表面，由弯曲面变平面过程，对球状面方程为

$$Z_{(\text{平})} - Z_r = \frac{2\sigma\bar{V}}{r}$$

由于作用在界面凹侧（凸侧）压力较高，因此自由能差使原子移向凸侧，凸面回熔或生长速度变慢，由此看出，界面曲率影响界面生长。单晶生长时，尖瘤区（弯曲部分）自由能：

$$\Delta Z \approx \frac{2\sigma_{s-L}\bar{V}}{r}$$

σ_{s-L} 为固液表面张力， \bar{V} 为液体热比容， r 为瘤尖曲率半径。自由能的变化使瘤尖凝固温度降低，生长界面有变平趋势。瘤尖排出的溶质相应会较大部分扩散到瘤尖侧面，减少瘤尖前沿溶质聚集，降低瘤尖处液体浓度，使瘤尖处凝固温度升高，使生长界面有继续弯曲，瘤尖这两种相反效应影响结晶的效果由实际条件确定。

用直拉法生长硅单晶，当生长界面凸向熔体时，单晶生长界面不但受到曲率效应作用还受到浮力的作用，使生长界面变平趋势拉增大，使尖瘤部分生长速度变慢或产生回熔，而单晶边缘部分生长加快。

晶体生长过程中，移动的生长界面将不可避免地出现干扰，界面稳定性理论把微干扰在生长界面重迭行为考虑在内，界面出现任何周期干扰都可以用正弦函数的富氏级数表示。

在控制单晶生长体系，界面未变干扰情况下，界面恒等速运动。在动坐标系中，界面方程 $Z \equiv 0$ ，在受到正弦变化的热干扰后，界面形状可用下式表示：

$$Z(x,t) = \delta(t) \sin \omega x \quad (1)$$

$\delta(t)$ 为微干扰的振幅, ω 是微干扰频率, 微干扰波长 $\lambda = \frac{2\pi}{\omega}$, 微干扰振幅 $\delta(t)$ 与时间的关系可表示为指数形式:

$$\delta(t) = A \cdot e^{Pt} \quad (2)$$

$$P = \frac{d\delta(t)}{dt} \cdot \frac{1}{\delta(t)} \quad (3)$$

由 (2) 式可知, 在生长界面一旦出现微干扰作用决定于 P 值, 当 P 为正值时, $\delta(t)$ 随时间增大, 生长界面不稳定, 当 P 为负值时, $\delta(t)$ 值随时间而减弱, 生长界面稳定。由 (3) 式知 P 值的大小决定 $\delta(t)$ 的增长或衰减的速率。用微干

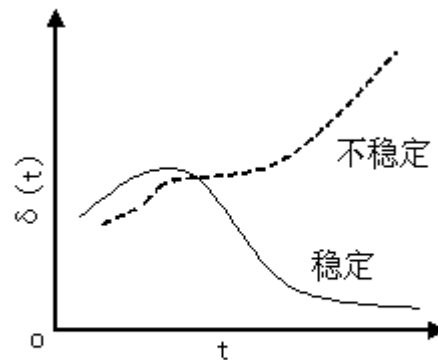
扰随时间的变化判断生长界面的稳定性, 如果 $\frac{d\delta(t)}{dt}$ 小于零, 界面是稳定的, 如

果 $\frac{d\delta(t)}{dt}$ 大于零, 则界面是不稳定的, 相应图形如下。

晶体生长实验证明, 导致界面不稳定原因主要由下列几种因素引起的:

- (1) 太小的温度梯度。
- (2) 太快的生长速度。
- (3) 太多的溶质 (对熔体生长而言)。

为了促进生长界面稳定, 可采用下列办法。系用较大的温度梯度, 较慢的生长速度和较小的溶质浓度。



界面受干扰情况

思考题

- 1、晶体和非晶体主要区别是什么?
- 2、什么叫空间点阵? 什么叫晶胞?
- 3、画出硅晶胞示意图?
- 4、什么是晶面、晶面族? 什么是晶向、晶向族? 它们如何表示?
- 5、计算 (111) 晶面和 (1 $\bar{1}$ 1) 晶面夹角。计算 (111) 晶面和 (100) 晶面

夹角。计算[111]晶向和(100)晶面夹角。

- 6、晶体熔化时，在熔化温度和时间的关系曲线上为什么出现温度平台？
- 7、什么叫熔体过冷度？
- 8、熔体结晶时为什么要过冷？
- 9、什么叫晶胚？什么叫晶核？什么叫临界半径？
- 10、晶核是怎么形成的？晶胚晶核和过冷度有什么关系？
- 11、晶胚形成晶核能量如何变化？
- 12、什么叫自发成核？什么叫非自发成核？自发成核和非自发成核主要区别是什么？
- 13、什么叫二维晶核？二维晶核在单晶生长过程中有何意义？
- 14、晶体生长和晶体表面有何关系？
- 15、什么是完整光滑面？什么是粗糙面？它们在生长时有何不同？
- 16、什么是组分过冷？如何克服组分过冷？
- 17、有扭曲的晶体表面为什么容易生长？
- 18、影响生长界面稳定的条件是什么？它们怎样影响生长界面稳定？
- 19、弯曲界面如何影响晶体界面生长？
- 20、熔体中晶体生长时，为使生长界面稳定，采取哪些措施？

第二章 直拉单晶炉

§1 硅单晶制备方法简介

为了制备性能良好的单晶硅，在生产实践中，人们通过不断探索、发展和完善了硅单晶生长技术。从熔体中生长单晶所用直拉法和区熔法，是当前生产硅单晶的主要方法。另外，基座法、生长片状单晶法、生长锭状单晶法和汽相沉积法与外延法。

(一) 直拉法(CZ法)

直拉法，也叫切克劳斯基(Czochralski)方法，此法早在1917年由切克劳斯基建立的一种晶体生长方法，后来经过很多人的改进，成为现在制备单晶硅的主要方法。

用直拉法制备硅单晶时，把高纯多晶硅放入高纯石英坩埚，在硅单晶炉内熔

化；然后用一根固定在籽晶轴上的籽晶插入熔体表面，待籽晶与熔体熔和后，慢慢向上拉籽晶，晶体便在籽晶下端生长。

直拉法设备和工艺比较简单，容易实现自动控制；生产效率高，易于制备大直径单晶；容易控制单晶中杂质浓度，可以制备低阻单晶。

但用此法制单晶硅时，原料易被坩埚污染，硅单晶纯度降低，拉制的硅单晶电阻率大于 50 欧姆·厘米，质量很难控制。

（二）悬浮区熔法（区熔法，或叫 FZ 法）

悬浮区熔法比直拉法出现晚，W·G·Pfann1952 年提，P·H·keck 等人 1953 年用来提纯半导体硅，现在，区熔法正发展成为单晶硅生产的一种重要方法。

悬浮区熔法是将多晶硅棒用卡具卡住上端，下端对准籽晶，高频电流通过线圈与多晶硅棒耦合，产生涡流，使多晶棒部分熔化，接好籽晶，自下而上使硅棒熔化和进行单晶生长，用此法制得的硅单晶叫区熔单晶。

区熔法不使用坩埚，污染少，经区熔提纯后生长的硅单晶纯度较高，含氧量和含碳量低。高阻硅单晶一般用此法生长。

目前区熔单晶应用范围比较窄，不及直拉工艺成熟，单晶中一些结构缺陷没有解决。

（三）基座法：

基座法是既象区熔法又象直拉法的一种拉制单晶方法。用卡具将多晶棒下端卡住，高频线圈在多晶硅棒上端产生熔区，由上方插入籽晶，将籽晶慢慢向上提起，生长出单晶。

基座法制备的单晶纯度高，生长速度快，污染小能较好的控制电阻率。但此法工艺不成熟，很难生长大直径硅单晶。

（四）片状单晶生长法（EFG 法）

片状单晶生长法是近几年发展的一种单晶生长技术。将多晶硅放入石英坩埚中，经石墨加热器加热熔化，将用石墨或者石英制成的有狭缝的模具浸在熔硅中，熔硅依靠毛细管作用，沿狭缝升到模具表面和籽晶融合，用很快的速度拉出。生长片状单晶拉速可达 50 毫米/分。

片状单晶生长法现在多采用横向拉制。将有一平缺口的石英坩埚装满熔硅，用片状籽晶在坩埚出口处横向引晶，快速拉出片状单晶。片状单晶横向拉制时结

晶性能好，生产连续，拉速快，可达 20 厘米/分。

片状单晶表面完整，不须加工或少许加工就可制做器件；省掉部分切磨抛工艺，大大提高了材料的利用率。

片状单晶拉制工艺技术高，难度大，温度控制非常精确，片状单晶工艺技术目前处于研究阶段。

（五）蹼状单晶生长法：

蹼状单晶生长法是在枝蔓上生长单晶的一种方法。利用双晶枝蔓做籽晶。引晶时在枝蔓上长出长六边形的所谓“扣子”，在拉力作用下，扣子的两个夹角处长出两根平行枝蔓，熔体在枝蔓中间在表面张力和重力作用下向下滑动，形成象鸭蹼状单晶。蹼状单晶表面光洁度好，不需切磨，材料利用率高。但生长工艺复杂，工艺不成熟，目前处于研究阶段。

（六）气相生长法

气相法生长单晶和三氯氢硅氢还原生长多晶相似。在适当温度下，三氯氢硅和氢气作用，在单晶籽晶上逐渐生长出单晶。气相生长法工艺流程简单，污染少，单晶纯度较高，但是生长速度慢，周期长，生长条件不易控制，生长的单晶质量较差。

（七）铸锭法

用铸锭法生长单晶是国外近几年发展的一种生长硅单晶方法。它象金铸锭一样生长硅单晶，此法生长硅单晶虽然工艺流程简单，生长速度快，成本低，但是生长单晶质量差。一般用于制造太阳能电池器件。

（八）液相外延生长法

用外延法生长单晶，有气相外延和液相外延两种方法。它们都是在一定条件下，在经过仔细加工的单晶片衬底上，生长一层具有一定厚度，一定电阻率和一定型号的完整单晶层，这种单晶生长过程叫外延。通过气相在衬底上生长外延层叫气相外延，通过液相在衬底上生长外延层叫液相外延。外延生长可以改善单晶衬底表面性能，提高单晶电子特性。外延生长速度一般很慢。

§ 2 直拉硅单晶发展展状况

硅单晶的生产方法以直拉法和区熔法为主，世界硅单晶产量，其中 70~80%

是直拉法生产，20~30%是区熔和其它方法生产的。直拉仍是生产硅单晶的主要方法，它工艺成熟，便于控制晶体的外形和电学参数，容易拉制大直径无位错单晶，尤其能制备 10^{-4} 欧姆·厘米级特殊单晶。直拉单晶能常供生产集成电路使用，因此它的发展与集成电路的发展密切相关。由于集成电路正向超大规模、超细加工，超高速开关发展，势必要求硅单晶发展与之相运应，即向硅单晶大直径化、高完整性、高纯度（特别是降低氧、碳等杂质含量）、高均匀性（特别是微区的均匀性）方向发展，实现设备自动化、定型化。

我国目前生产的直拉硅单晶直径普遍水平 $\Phi 40 \sim \Phi 50$ 毫米， $\Phi 75$ 毫米直拉单晶也能生产，但比较少，国外一般直拉硅单晶直径为 $\Phi 75 \sim \Phi 100$ 毫米，特殊的生长 $\Phi 220$ 毫米长 1.5 米的单晶。

为了提高直拉硅单晶生产中原材料利用率，降低生产成本，确保器件参数的一致性。单晶大直径化势在必行，与之相适应的必然坩埚大直径化、大投料量，直拉单晶炉设备大型化和自动化。并相应解决直拉单晶的微区、均匀性和晶体的完美性（包括微缺陷、杂质条纹等）。随着现代电子工业的发展，目前已出现用计算机自动控制拉晶过程大型直拉单晶炉。

自从 1917 年由切克劳斯基建立直拉法并拉出单晶后，直拉单晶设备一直拉单晶炉迅速发展。最初的直拉单晶炉用高频加热。

这种形式的单晶炉称为外热式直拉单晶炉。它最初粗糙简单，在以后的发展中不断改进，增加了坩埚的旋转和一些附属件，终于使外热式单晶炉初具规模。但是这种直拉单晶炉，对进一步扩大单晶硅生产阻碍较大，因此在直拉单晶炉的发展中出现了内热式。

内热式单晶炉用高纯石墨做发热体，发热体外面放保温材料，放在密封水冷的不锈钢炉膛内。发热体通过大电流产生热量使多晶硅熔化。

随着电子工业的发展，不但硅单晶的需要量越来越多，而且对硅单晶的质量要求也愈来愈高。因此直拉单晶炉不但越来越大，直拉单晶炉设备运转的稳定性和自动化程度也愈来愈高。从炉膛来看，从侧开门式转向钟罩式，不但有能连续拉晶的双籽晶轴直拉单晶炉，又有配有正室和付室的连续拉晶的直拉单晶炉。近些年又出现了比较先进的钟罩式分正付室软轴（钢丝式铰链）提拉的大型直拉单晶炉，这种直拉单晶炉操作更加自动化，设备更完善。

§3 直拉单晶炉结构

直拉单晶炉型式尽管不同，总的说来，主要由炉体、电器部分、热系统、水冷系统、真空系统和氢气装置五大部分组成。

一、炉体：

炉体由炉座、炉膛、炉顶盖、坩埚轴（下轴）、籽晶轴（上轴）、光学等直径监测器等部件组成。

炉座一般由铸铁制成，支撑整个炉体重量，炉膛装在炉座上面，坩埚轴及相应驱动部件也装在炉座中。

炉膛的样式比较多，大体上分侧开门和钟罩式两种形式。侧开门式又有锥顶、圆弧顶和平顶之分；钟罩式又有单纯钟罩式和有主室和付室中间夹有隔离阀的钟罩式。不管样式千差万别，炉膛总有炉室、观察窗、紫铜电极、炉门（钟罩式无有）、热电偶侧温孔、光学等径监测孔；外接真空管道和惰性气体进口等几部分。坩埚轴和籽晶轴从炉膛中心穿过并能上、下运动。炉膛一般由4-5毫米两层不锈钢板制成，中间通水。

炉顶盖：炉顶盖样式也比较多，一般由铸铁制成，主要支撑籽晶轴的提拉和旋转，装有标尺，显示籽晶轴的提拉位置和提拉长度。

坩埚轴（下轴）由不锈钢制成，由双层管组成，通流动水冷却。它通过托杆、托碗支撑石英坩埚中的多晶硅，并且通过旋转、上升和下降调节热系统中坩埚内熔硅的位置使拉晶能顺利进行。

籽晶轴也由不锈钢制成，能够旋转、上升和下降。它的结构和坩埚轴相同，但比坩埚轴长。它主要通过籽晶卡头装卡籽晶，并且边旋转，边向上运动，完成提拉单晶过程。

随着单晶炉大型化，降低单晶高的降低，提拉行程的增长，近些年出现了以钢丝或铰链做籽晶轴的软轴，这是直拉单晶炉的一项重大改革，使直拉单晶炉结构简单，操作简便，高度降低，籽晶轴行程增长，使直拉单晶炉生产效率大大提高。

光学等直径监测器装在炉膛的光学等直径监测孔上，它象照象机，一组光学镜头对准坩埚中心，硅单晶通过镜头将硅单晶横断面直径的正生影象反射在毛玻璃屏幕上，屏幕上有一个光敏二极管，影象变化作用在光敏二极管上，产生电信

号，经过放大分压（或分流）处理，控制提拉或加热功率，保证硅单晶等径生长，通过调节光敏二极管位置可以控制生长硅单晶的粗细。

观察窗装在直拉单晶炉膛上，由两层石英玻璃（或厚玻璃）组成，两层玻璃中间通水，它是观察拉硅单晶过程中各种情况的窗口。

热电偶装在直拉单晶炉膛的测温孔上，正对加热器中部。为了使便于测量和测量灵敏准确，一般通过聚光镜，将光聚集于热电偶堆上。

电极装在炉膛底部，它的作用是支撑加热器（石墨）和保温系统（或通过石墨电极支撑），把强大的电流传给加热器，使加热器产生高温，熔化多晶硅。电极一般由紫铜制成，两层铜管成环状，内部通水。

单晶炉的机械传动部分，包括籽晶轴（上轴）、坩埚轴和驱动它们上升、下降或旋转的电机。籽晶轴和坩埚轴的旋转由力矩电机（或直流电机）分别经过皮带（或齿轮）变速后带动抱轮使其旋转。籽晶轴和坩埚轴的上升或下降通过两个力矩电机（或直流电机）驱动螺纹旋转完成。这四个运动各自独立，互不干扰，不同的是坩埚轴比籽晶轴有更缓慢上升或下降速度。

钟罩式单晶炉设有使单晶炉膛上升或下降的液压及其控制阀门、活塞等机构。

二、电器

电器由配电盘、控制柜、变压器三部分组成。

配电盘是整个直拉单晶炉的总电源，通过它把电流输送给控制械。控制柜控制整个直拉单晶炉安全正常运转，真空测量和加热功率的变化。加热电源通过控制柜后进入变压器把 220 伏（或 380 伏）电压变成 0~50 伏，送入直拉单晶炉的紫铜电极。

三、热系统

直拉单晶炉热系统由加热器、保温罩、石墨电极、石墨托碗、石墨托杆组成。保温罩一般用高纯石墨、钼片或碳毡制成。强大电流通过加热器，产生高温，由保温罩保温，形成热场。

四、水冷系统

用直拉单晶炉拉制硅单晶是在高温下进行的，因此，炉膛、观察窗、籽晶轴、坩埚轴、紫铜电极等必须进行水冷。直拉单晶炉都有庞大的水冷系统，它由进

水管道、水阀、水压继电器、分水箱、各冷却部分水网、回水箱和排水管等组成水系。

真空系统使直拉单晶炉获得真空并测量真空度高低，包括真空机组、真空测量仪表（真空计）和热偶规管二大部分。

真空机组由机械泵、扩散泵（有些单晶炉没有扩散泵）、真空阀门和真空管道组成。机械泵使炉膛获得 $1-10^{-3}$ 托的真空，扩散泵使炉膛真空增高，达到 10^{-3} 托 $\sim 10^{-5}$ 托。扩散泵一般和机械泵联合使用，机械泵抽得炉膛真空小于 4×10^{-1} 托后，扩散泵才开始工作，单晶炉膛真空可抽到 10^{-5} 托。

直拉单晶炉常用油封式旋片式机械真空泵，它体积小振动小噪声低，是直拉单晶炉理想的获得真空的设备。

油封式旋片真空泵的工作原理如图所示：

真空泵的空腔内有旋转活塞（转子），转子是一圆柱和镶嵌在圆柱切口中的两个平板 A 和 B 组成。平板之间装有弹簧，平板紧贴真空泵圆柱形的空腔壁，形成抽气空间，转子的转轴在空腔几何轴线上垂直偏高的位置，空腔内装有机泵油。转子转动时，二平板在弹簧和空腔的作用下，沿切线来回周期性的滑动，时而靠拢，时而分开，排气口处由于活门的作用，使气体排出而不至返回空腔，机械泵油密封避免了活门与大气接触。

以上图为例说明真空泵的工作原理。箭头表示转子的旋转方向，位置（I）表示泵开始工作，转子转到（II）位置时，叶片 A 转到进气口下面，在空的地方建立起真空，气体从真空系统进入机械泵空腔，叶片 B 转到上面，压缩气体，气体便从出气口排出。在位置（III）时，叶片 A 继续旋转，空腔进一步扩大，继续吸进气体，叶片 B 将压缩绝大部分气体从出气口排出。位置（IV）与起始位置重合，不同的只是叶片交换了位置，A 位变到 B 位，B 位变到 A 位，以后动作相同。这样每一个叶片起两个作用：一方面从入气口吸进气体，另一方面压缩进入空腔的气体，使其从出气口排出真空泵外。转子连续转动时，两个叶片周期地吸进气体和排出气体，就能对系统连续进行抽气。

油封旋片式真空泵是一种低真空泵，使系统能达到的极限真空度一般为 2×10^{-3} 托（mmHg）。影响旋片式真空泵极限真空的因素很多，其中主要的是旋片真空泵存在“有害空间”。

气体出口的转子与空腔内壁接触处，当气体被叶片压缩到超过大气压，活门重量和弹簧的压力之和时，气体便从排气口排出。叶片扫过排气孔后，空间 a 处的残余气体是不能排除，叶片继续扫过转子与空腔壁接触处，残余气体又回到进气口。由此看，有害空间 a 的存在，完全消除残余气体的返回现象是不可能的。只能想法减少。减少有害空间的办法一是让这些地方有较多的机械泵油，在抽气时经常保持，二是空腔内壁与转子接触处做成凹槽状，使凹下部分曲率半径与转子曲率半径相同，这样转子与空腔内壁接触处不再是一条线，而是一个凹的表面。虽然运动时摩擦力增加了，但真空泵的有害空间减少了，残余气体返回气口一边的可能性减少，泵的极限真空得到改进。

直拉单晶炉上常用的两级旋片式真空泵，它由两组旋片真空泵串联起来而成的。

第一级用作第二级的前置抽气，即所谓“予真空”。第二级是高真空级，被抽气体经过导管进入第二级，再经过导管排到第一级中去，然后经过活门排到大气中。

两级旋片式真空泵比单级旋片真空泵有以下优点：

(一) 极限真空高。较好的旋片式两级真空泵极限真空可达 1×10^{-5} 毛 (mmHg)，而单级旋片真空泵极限真空只达 2×10^{-5} 毛 (mmHg)。

(二) 抽气速率高。两级旋片真空泵在外界压强高时，如外界压强为 10^2 毛，抽气速率和单级旋片真空泵一样。压强低时，如外界压强为 10^{-2} 毛，抽气速率比单级旋片真空泵高得多。

旋片式真空泵中的油，对旋片真空泵的正常运转和能达到的极限真空有决定意义。因此，要求真空泵油易挥发成分少，饱和蒸汽压强低（一般在 10^{-5} 毛数量级），才能使系统抽到较高的真空。

真空泵工作一段时间后，由于沾污或其它物理化学作用，真空泵质量下降，要定期更换新油。

旋片式真空泵只能获得较低的真空，要得到较高的真空机械泵必须和扩散泵串联使用。直拉单晶炉上一般采用油扩散泵。油扩散泵中的油具有极低的饱和蒸汽压（如 KS-4 型扩散泵油在室温下的饱和蒸汽压为 10^{-9} 毛），因此用油扩散泵可以获得 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 毛的极限真空。目前直拉单晶炉常用的油扩散泵如图：

扩散泵工作时，扩散泵底部的电炉对扩散泵加热，当扩散泵油沸腾时，油蒸汽连续不断地沿导管上升，经过各级喷嘴喷出形成高速气流，速度达 200-300 米/秒，在高速气流上部形成一个很低的低压区，由于分子的扩散和热运动，被抽容器内的气体由进气口进入扩散泵和高速运动的油蒸汽混合，以同样速度一起向扩散泵壁流去，碰到冷却的泵壁后，油蒸汽在泵壁上凝结成油滴，沿着泵壁流到泵底，继续被电炉和热蒸发，空气分子碰到泵壁后被反射，被反射的空气分子受到下下一降喷嘴喷出的气流作用进一步向泵底运动，使空气分子密度增大，最后在出口由低真空泵抽走。

油扩散泵对油的要求比较严格：为了获得较高的极限真空要求在冷凝温度下，具有极低的饱和蒸汽压，一般小于 10^{-8} 毫米汞柱高。为了使高速蒸汽流沸点有时有较高的饱和蒸汽压，扩散泵油又要具有较好的热稳定性，抗氧化性和化学稳定性。

扩散泵不能单独使用，一般和前置泵（旋片真空泵）配合使用，将系统达到一定予真空后才能开启扩散泵，否则，扩散泵油会氧化，失去作用。

直拉单晶炉上常常把旋片式真空泵（机械泵）、扩散泵、高真空阀门、低真空阀门、电磁阀门、充气阀门和机架、真空管道、储气筒等部件连接配套进行高真空的抽气工作，称为真空机组，使高备结构紧凑，操作手柄集中，使用方便。

储气筒在机械泵突然停车时，保持扩散泵正常工作一段时间，维持系统保持一段时间真空。

真空机组运行时应注意以下几点：

1、对容器抽真空时，必须先抽低真空，待真空度达 5×10^{-1} 托后再开高真空阀，绝不允许直接用扩散泵抽高真空，这样扩散泵油接触空气会氧化，破坏了扩散泵油的性能。

2、高真空操作结束时，必须切断真空测量装置（低真空测量可以不切断），再关闭高直真空阀，然后再充气。未切断高真空测量充气，电离管灯丝会烧坏。高真空阀不关闭充气扩散泵油会氧化。

3、扩散泵工作时注意冷却水是否畅通。

4、若突然停电，应立刻关闭所有阀门，切断真空测量装置。

直拉单晶炉抽气后，单晶炉内真空度常用热偶真空计测量。它和热偶规管配

合，测量真空，热偶真空计不是直接测量气体的压强，而是测量与气体压强有关的物理量。气体压强较低时，气体热传导与系统中气体浓度有关，通过热偶规管热电阻丝电动势的变化反映压强的大小。

真空系统对单晶炉抽气，随着单晶炉内气体减少，炉内压强下降，气体从热电阻丝上带走的热量减少，热电偶温度上升，热电势上升，毫伏表指针在刻度盘上移动，指示出不同的真空度。

热偶规管使用前是密封的，开封前要标定它的加热电流值，把热偶规管接到热偶真空计上，调节可变电阻（1），使其毫伏表（2）下好在 10 毫伏（满刻度），然后记下毫安表（3）的电流数值，这就是热偶规管的加热电流。以后每次测量真空时，都应校准热偶规管加热电流，等于此值。

热偶真空计测量真空度是间接测量的，准确度较差，一般误差不大于 20% 已经不错了，实际应用上只是数量级准确。虽然如此，单晶炉上还是应用它测量真空度，它也有很多优点：①可以连续测量系统的总压强；②使用方便，可以远距离读数；③结构简单易于制造，热偶管不易损坏。

缺点：在压强小于 1×10^{-4} 托时，不能用此仪器测量。

单晶炉测量较高的真空度即更低的压强时，一般采用电离真空计，利用气体压强低于 1×10^{-3} 托时离子流与气体压强成正比的原理制成的。

$$\frac{I_i}{I_e} = KP$$

I_i ：离子流 I_e ：电子流 P：气体压强

K：电离真空计的灵敏度，一般通过实验获得。

电离真空计和热阴极电离规管配合测量高真空。热阴极电离规管结构如图。

FZh 型电离真空计的使用方法如下：

（1）将<加热—测量>开关放在（断）的位置，电离规管用五芯缆线与仪器相联，带鳄鱼叉的接线与电离规管的板极联结。

（2）接通电源预热 10 分钟，把<发射—零点—测量>开关放在（发射）位置，<去气—测量>开关放在<测量>位置，接通规管灯丝开关，调节<发射调节>旋钮使发射电流值为 5 毫安。

（3）把<发射—零点—测量>开关放在零点位置，调节<零点调节>旋钮，使

表针指零。

(4) 把量程选择开关放在<校准>位置，<发射—零点—测量>开关放在<测量>位置，调节<校准调节>旋钮使表针指在满刻度“10”处。

(5) 把量程选择开关移到 10^{-4} 、 10^{-5} …… 即可测量系统的真空。

值得指出的是用电离真空计测真空时，被测系统的压强必须低于 10^{-3} 托，否则，电离规管阴极易于烧毁，系统意外漏气时也很容易损坏电离规管，使用时要特别注意。

§ 5 直拉单晶炉氩气净化装置

直拉单晶炉拉制单晶过程中，一般用氩气做保护气氛。市场上出售的氩气有液态氩和瓶装气态氩。液态氩气储在液氩罐内，液氩罐是双层的，中间抽成真空。一般说来液态氩气纯度较高，能满足拉制硅单晶的要求。但液态氩在通入单晶炉前要经过气化，经过缓冲罐进入单晶炉，这样可以使气流稳定。

瓶装氩气虽然充瓶时纯度较高，但由于钢瓶污染，纯度大大降低，一般充入单晶炉前经过净化。常用氩气净化方法：锆铝 16 净化法，海绵钛净化法和银分子筛净化法三种。

锆铝 16 氩气净化装置设备简单，锆铝 16 可在 $400^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 范围内工作，净化纯度露点可达 -60°C 以下。锆铝本身价格较便宜。但是锆铝 16 不能再生，但净化作用降低后可在 $800^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ 进行激活 1~2 小时，能重复使用。

银分子筛 ($\text{Ag}\times$ 型) 是一种多用途气体净化剂，它的氧化态可除去各种气体中的氢，还原态可除去各种气体中的氧气， $\text{Ag}\times$ 型分子筛，基本组成为：a) Ag_2O ，b) Na_2O ， Al_2O_3 ，c) SiO_2 。还原后组成：a) H_2O ，b) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ，c) $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{aAg}$ 。

银分子筛氩气净化装置如上图。

银分子筛氩气净化装置结构简单，运行时不需加热，净化效果好。净化效果下降后可以再生。但银分子筛使用前必须经过 $380^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 2 小时保温活化处理，升温缓慢，因此处理时间较长。同时活化过程伴随放热反应，容易超过 $\text{Ag}\times$ 分子筛允许温度，使银分子筛破坏。

海绵钛氩气净化装置和锆铝氩气净化装置相似，把装锆铝的容器改装海绵

钛，运行时海绵温度保持在 900℃左右。海绵钛一般装在石英管中。

氩气纯度通常只测定露点，即氩气中的含水量。单晶炉所需氩气露点一般低于-55℃，最好在-60℃以下。

§ 6 直拉单晶炉的安装和调试

一台直拉单晶炉首先经过安装和调试后才能投入正常生产。新的直拉单晶炉拆箱后，首先清除单晶炉上的灰尘和封装油脂，然后将炉体移至恒温高纯车间的防震地基上。单晶炉的电控柜和主变电器可以安放在普通地基上。

炉体要调整水平度和垂直度。一般用框式水平仪按照单晶炉说明书上指出的基准面调整地脚螺钉，使水平度达到万分之五。

按接线图接入电源和电控部分各插座接头。

按水冷系统图接入水源，接通各部分冷却系统。

清洗炉膛，装入热系统，关紧炉门，启动真空系统，检查单晶炉密封情况，同时打开水冷系统，检查各冷却部位是否水流通畅。开启所有运转部分，检查籽晶轴和坩埚轴的旋转和上下移动是否正常平稳，最后，送加热电流，检查功率控制部分是否灵敏稳定。完全正常后，可以进行投多晶硅原料试拉单晶。试拉过程单晶炉各部运转正常，调试结束。

思考题

- 1、直拉单晶炉由几大部分组成？
- 2、画出直拉单晶炉传动系统示意图，说明各部分如何运动。
- 3、怎样使用旋片真空泵和扩散泵，使用时应注意哪些问题？
- 4、怎样使用热偶真空计测量真空？
- 5、怎样安装调试直拉单晶炉？

第三章 直拉单晶炉热场

§ 1 热系统和热场

直拉单晶炉热系统由加热器、保温系统、支持机构、托杆、托碗等组成。加热器是热系统的主体。用高纯石墨制成。保温系统用石墨制成，也有碳素纤维、碳毡、高纯石英钼片和高纯石墨其中几种材料混合组成。

热系统的大小、高矮、厚薄不同，温度的变化不同。用温度梯度从数量上描述温度分布情况。所谓温度梯度，指温度在某方向的变化率，用 $\frac{dT}{dr}$ 表示在某点温度 T 在 r 方向的变化率。一定距离内，某方向温度相差越大，单位距离内温度变化也越大，温度梯度也越大；反之温度相差越小，温度梯度也越小。于是我们仿照热力学上的力场，电学上的磁场描述，称这种热力学上的温度分布为“温度场”，通常称为“热场”。

单晶炉的热场在整个拉晶过程中是变化的，因此上面所说的热场，包括静态热场和动态热场两种形态。静态热场指多晶硅熔化后，引晶时的温度分布状况，由加热器、保温系统、坩埚位置及周围环境决定。动态热场指拉晶时的热场。拉晶时，由于晶体生长放出潜热，影响温度分布，熔体液面下降，使温度分布发生变化。这种不断变化的热场称为动态热场。动态热场是晶体生长时的实际热场，它是在静态热场的基础上补充变化而来，我们主要研究讨论静态热场。

§ 2 合理热场

单晶硅是在热场中进行拉制的，热场的优劣对单晶硅质量有很大影响。单晶硅生长过程中，好的热场，能生产出高质量的单晶。不好的热场容易使单晶变成多晶，甚至根本引不出单晶。有的热场虽然能生长单晶，但质量较差，有位错和其他结构缺陷。因此，找到较好的热场条件，配置最佳热场，是非常主要的直拉单晶工艺技术。

热场主要受热系统影响，热系统变化热场一定变化。加热器是热系统的主体，是热系统的关键部件。因此，了解加热器内温度分布状况对配制热场非常重要。

从示意图看出，以加热器中心线为基准，中心温度最高，向上和向下温度逐渐降低，它的变化率称为纵向温度梯度，用 $\frac{dT}{dy}$ 表示。加热器径向温度内表面，

中心温度最低，靠近加热器边缘温度逐渐增加，成抛物线状，它的变化率为径向温度梯度，用 $\frac{dT}{dx}$ 表示。

单晶硅生长时，热场中存在着固体（晶体），熔体两种形态，温度梯度也有两种。晶体中的纵向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s$ 和径向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_L$ 。熔体中的纵向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_L$ 和径向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L$ 。是两种完全不同的温度分布。但是，最能影响结晶状态是生长界面处的温度梯度 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{s-L}$ ， $\left(\frac{dT}{dy}\right)_{s-L}$ ，它是晶体、熔体、环境三者的传热、放热、散热综合影响的结果，在一定程度上决定看单晶质量。

晶体生长时单晶硅的温度梯度粗略的讲：离结晶界面越远，温度越低。即 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s > 0$ 。

只有 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s$ 足够大时，才能单晶硅生长产生的结晶潜热及时传走，散掉，保持结晶界面温度稳定。若 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s$ 较小，晶体生长产生的结晶潜热不能及时散掉，单晶硅温度会增高，结晶界面温度随着增高，熔体表面的过冷度减小，单晶硅的正常生长就会受到影响。 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s$ 过大，结晶潜热随着及时散掉，但是，由于晶体散热快，熔体表面一部分热量也散掉，结晶界面温度会降低，表面过冷度增大，可能产生新的不规则的晶核，使晶体变成多晶，同时，熔体表面过冷度增大，单晶可能产生大量结构缺陷。总之，晶体的纵向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_s$ 要足够大，但不能过大。

晶体生长时熔体的温度梯度概力地说，离液面越远温度越高， $\left(\frac{dT}{dy}\right)_L > 0$ 。

温度梯度 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_L$ 较大时，如图（a）离开液面越远温度越高。即使有较小的

温度降低，生长界面以下熔体温度高于结晶温度，不会使晶体局部生长较快，生长界面较平坦的，晶体生长是稳定的。

温度梯度 $\left(\frac{dT}{dy}\right)_L$ 较小时，如图（b），结晶界面以下熔体温度与结晶温度相差

较少。熔体温度波动时可能生成新晶核，凝结在单晶硅界面使单晶硅发生晶变。晶体生长不稳定。当熔体表面较厚的一层处于实际结晶温度（低于熔点温度），单晶硅生长更不稳定。

特殊情况下， $\left(\frac{dT}{dy}\right)_L$ 是负值，即离开结晶界面越远，温度越低，熔体内部温

度低于结晶温度，单晶硅会长入熔体，无法得到单晶。

热场的径向温度梯度，包括晶体 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_S$ ，熔体 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L$ 和固液交界面 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{S-L}$

三种径向温度梯度。由于熔体由加热器周围供热，一般说来，熔体的径向温度梯度总是正数， $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L > 0$ 。但整个单晶硅生长界面的变化说明，结晶界面的温度梯

度由大于零等于零，变到小于零。

从图中可以看出：

单晶硅最初等直径生长时，生长界面的径向温度梯度是正数，即 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{S-L}$ 大于零，随着单晶不断生长，结晶界面由凸向熔体逐渐变平，生长界面的径向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{S-L}$ 逐渐等于零。一般说来，单晶硅中部结晶界面平坦， $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{S-L}$ 等于零。

单晶逐渐生长到尾部，生长界面由平逐渐凹向熔体，越接近单晶尾部，生长界面越凹。这说明单晶生长界面的径向温度梯度由等于零变为负值，而且负值越来越小。在坩埚里整个熔硅表面，由于熔硅传热，单晶硅散热和结晶放出结晶潜热，单晶生长时，最初可近似认为熔硅表面径向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L$ 小于零，生长到

单晶中部时，近似看作熔硅表面径向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L$ 等于零，单晶硅在尾部生长

时，熔硅表面的径向温度梯度由 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_L$ 小于零转为大于零，温度梯度的变化成倒人字形，如图。

综上所述：一个热系统，合理的热场温度分布应该是：

(1) 结晶界面纵向温度梯度尽可能大，才能使单晶生长有足够的动力， $\left(\frac{dT}{dy}\right)_{s-L}$ 不能很大，既能使单晶良好生长，又不使单晶产生结构产生结构缺陷，

尽量使纵向温度梯度变化缓慢，不形成温度突变，使单晶受到较大的热冲击。

(2) 径向温度梯度尽量接近于零，即 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{s-L}=0$ ，保证结晶界面平坦。

§ 3 热场配制和调试

热场配置是将加热器、保温罩、保温盖、石墨托碗等组成一些几何形式，改变单晶炉内的温度分布状况。主要改变熔硅和熔硅上部空间的温度分布状况。不同的加热器、保温罩、保温盖等器件组成不同的几何形状，形成不同热场。热场的组合形状，通常分为内梯形罩，外梯形短平保温罩热场。如图（下页）。

目前的热场配置大部分为内梯形，内梯形又有高罩和矮罩之分。保温罩绝大部分采用高纯石墨制成，也可在第二层加一层钼薄板。国外通常采用短平罩热场，加保温盖，两层石墨中间放碳毡。碳毡保温性能好，节省能源。热场组成比较简单，操作方便。

石墨托碗有平底（杯形）和半球形，目前趋向于采用平底托碗。托碗厚薄影响热场稳定性。厚托碗热惯性大，热场反应慢，温度较稳定，薄托碗热惯性小，热场反应快，温度容易调整。

好的热场正拉晶过程顺利，拉出的单晶电阻率均匀性好，结构缺陷少，质量高。不好的热场下拉晶操作复杂，拉出的单晶电阻率均匀性差，结构缺陷较多，质量较差。在不好的热场下拉晶，还很不容易成单晶或在拉晶中途产生大量结构缺陷或变成多晶。这都是由于热场纵向梯度过小造成的。

增大生长界面纵向温度梯度最简便的办法是提高坩埚位置，或者适当降低保温罩的高度（尤其第一层保温罩高度）。还可降低盖板高度或升高盖板高度（要

看盖板离加热器的距离而定), 加大盖板孔或缩小盖板孔(看实际情况而定)。当然, 石墨器件在长时间生产中会老化, 性能有所变化, 也会使纵向温度梯度降低。

纵向温度梯度过大也会引不出单晶(这种情况较少), 即使引出单晶, 很快会发生晶变。

径向温度梯度 $\left(\frac{dT}{dx}\right)_{s-L}$ 小, 对形成单晶无多大影响, 对单晶质量影响较大。

由热系统组成的热场是一个有机的整体, 调整纵向温度梯度时, 径向温度梯度也会变化。同样的热场, 在不同拉晶条件下纵向温度梯度也不相同; 真空条件下, 纵向温度梯度较小的热场, 气氛条件下纵向温度梯可能很大, 流动气氛下更大。减压拉晶时可能适合。总之, 热场温度梯度大小不但决定于热系统影响, 还决定于拉晶条件。

§ 4 热场的选择

生长高质量单晶, 一个很重要的条件就是有一个合适的热场。生长系统中的温度分布(等温面的状况)或者说晶体中, 熔体中以及固液界面上的温度梯度对单晶的质量有决定性的影响, 然而不同参数的单晶, 对热场的要求也不同。所谓较好的热场, 并没有严格的界限。一般说来, 掺杂量大的单晶需要较大的温度梯度(特别是界面附近), 而掺杂量较少的单晶采用比较小的温度梯度。一般采用平的或微凹的界面生长单晶时, 则有助于改善单晶的性能。当然, 任何品种单晶生长都需要径向对称。

总之, 对于某种确定参数的单晶, 合适的热场条件只能根据单晶参数的要求, 作出初步判断, 具体较佳热场形式只有通过实验才能确定。

为克服拉制高杂质浓的单晶的组分过冷, 需要有大的纵向温度梯度, 为了提高单晶质量要求有较小的径向温度梯度。而温度梯度的大小很大程度上决定于装置的结构, 包括加热方式、加热器、坩埚、保温罩、托碗的形状和尺寸, 决定于它们之间的相对位置。界面附近熔体, 温度梯度大, 意味着晶体散热快, 因此, 增大温度梯度, 可以适当地提高坩埚的位置, 或者提高液面位置(多装料), 可达到增大温度梯度的目的, 使单晶散热加快也是提高纵向温度梯度的有效办法。单晶的散热和晶体所处的环境温度密切相关, 设法增大熔体和熔体上部空间温

差，就能增大纵向温度梯度；增大熔体中心部分和周围温差就能增大径向温度梯度。向单晶炉内充氩气，改变单晶炉内气体流动路线，也可增加单晶散热，增大热场纵向温度梯度。单晶炉内温场随着单晶生长不断变化，随着单晶长度的增加，单晶表面增加了，散热加快了，因此纵向温度梯度有增大的趋势，然而随着熔体液面的降低，单晶进入坩埚底部，使纵向温度梯度有减小的趋势，因此，当单晶生长到一定长度之后，纵向温度梯度反而开始减小。

§ 5 硅单晶生长方向和热场

晶体各向异性，不同的生长方向生长速度不同。因此，直拉单晶硅按不同方向生长，热场的纵向温度梯度不同。

拉 $\langle 100 \rangle$ 晶向单晶的热场用来拉 $\langle 111 \rangle$ 晶向单晶，一般说来，晶体很难拉成单晶，即使拉成单晶，单晶缺陷也较多。单晶各晶面原子排列密度不同，每个晶面族的原子面密度也不一样。但是，晶体中原子的总数一定，面间距比较小的面族，晶面间距短，晶面排列较密，每个晶面上的原子少些；面间距较大的面族，晶面间距长，晶面排列较稀，每个晶面上的原子数目多些，这样才能保证二者原子总数相等。总之，面间距较小的面族，原子面密度也小；面间距较大的面族，面密度也大。

晶体生长时，各晶面的法向生长速度不同，面密度大的晶面，面间距也大，晶面间原子的吸引力小，形成新的晶面困难，因此生成这种晶面需要的动力—过冷度大些。这种晶面上，由于原子的面密度大，间距小，原子之间吸引力大，晶面的横向生长速度快，放出的结晶潜热多。为了保持单晶稳定生长，只有比较大的纵向温度梯度能及时散掉这些热量，达到温度平衡。面密度小的晶面，面间距也小，晶面间的吸引力大，生成这种晶向需要的动力—过冷度就小些，新晶面容易生成。在晶面上，由于原子的间距大，原子之间的吸引力小，晶面的横向生长速度慢，放出的结晶潜热少，为了保持晶体稳定生长，比较小的温度梯度就将这些热量及时散掉，达到温度平衡。

硅单晶各晶面之间的间距是不同的，各晶面上的原子密度也不同。我们知道， (100) 的面间距小于 (110) 的面间距， (111) 的面间距最大；所以， (100) 的

面密度小于(110)的面密度,(111)的面密度最大。因此,直拉法生长单晶硅的热场,沿[111]晶向生长的纵向温度梯度大于沿[110]晶向生长的纵向温度梯度,沿[100]晶向生长的纵向温度梯度最小。

§6 加热器的设计

常见的加热器有三种形状,筒形、杯形、螺旋形,目前绝大多数加热器为筒形,如图。

螺旋形加热器加工工艺复杂,早已淘汰。杯形加热器对于半球形的坩埚,底部熔体温度较均匀,由于加工工艺较难,早已不用。现在,绝大多数用筒形加热器。筒形加热器不但加工简单,而且和直拉单晶炉大量采用平底坩埚有关。不同的单晶炉加热器的大小可能相同,也可能不同。加热器是根据直拉单晶炉的大小和所拉制单晶的参数等条件确定的,一般设计成并联电路形式,并且下列几个参数。

- 一、加热器的形状
- 二、加热器的内直径
- 三、加热器的有效长度
- 四、加热器的片数
- 五、加热器的厚度并给出加热器外径。

确定这些参数依据直拉单晶炉的参数和所拉单晶的直径。主要依据单晶炉加热功率变压器参数:最大输出功率、最大输出电压和最大输出电流,坩埚的直径和高度。

设计加热器有以下几个步骤:

- 一、选材和确定加热器形状

加热器一般用高纯石墨制成,高纯石墨的电阻率 $\rho = 1.3 \times 10^{-3}$ 欧姆·厘米,加热器目前通常做成筒形。

- 二、确定石墨托碗壁厚

石墨托碗壁厚一般为3毫米—6毫米

三、确定加热器内径

根据给定坩埚直径和石墨托碗壁厚，算出加热器内径。

$\Phi_{内} = \text{石英坩埚外径} + 2 \text{ 倍石墨托碗壁厚} + 2 \text{ 倍石墨托碗和加热器的间隙}$

若石墨托碗壁厚为 a ，石墨托碗与加热器的间隙为 b ($b=5$ 毫米)，

$$\Phi_{内} = \Phi_{外坩} + 2a + 2b = \Phi_{外坩} + 2(a+b)$$

四、确定加热器有效高度

经过长期实践，加热器有效长度为石英坩埚高的 1.6 倍至 1.8 倍。

若加热器高为 H ，石英坩埚高为 h

$$H = (1.6 \sim 1.8) h \quad \text{一般取 } H = 1.7h$$

五、确定加热器片数，算出片宽。

加热器一般为 16 片、20 片、24 片三种形式，目前一般为 20 片。

若加热器片宽为 l ，片与片的间隙为 2 毫米 $l = \frac{\Phi_{内}\pi}{20} - 2$

六、确定加热器厚度

加热器采用并联电路形式导电，加热器总电阻为 R ，每联的电阻为 R_1 ，加热器的壁厚为 d

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} \quad R_1 = 2R$$

$$R = \frac{\text{最大输出电压}}{\text{最大输出电流}} = \frac{V_{输出}}{I_{输出}}$$

$$R_1 = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{\text{一联加热器片的长度}}{\text{每片的截面积}} = \rho \frac{\frac{1}{2} \times 20H}{l \cdot d}$$

$$d = \frac{10H}{lR_1} \rho = \frac{10H}{2Rl} \rho = \frac{5H}{Rl} = \frac{5H}{\frac{V_{输出}}{I_{输出}} \cdot l} \cdot \rho$$

$$d = \frac{I_{输出}}{V_{输出}} \cdot 5H \times 1.3 \times 10^{-3}$$

七、确定加热器外径

$$\Phi_{外} = \Phi_{内} + 2d$$

以上计算只能做参考，在实际生产中，不一定用到单晶炉最大功率，所以计算和实际有一这距离，但它毕竟给出一个范围，在实际制作加热器时还是非常有用的。

思考题

- 1、什么叫直拉单晶炉的热系统？
- 2、什么叫热场？
- 3、直拉单晶炉的合理热场条件是什么？
- 4、直拉单晶炉热场的纵向温度梯度和径向温度梯度对拉晶有何影响？
- 5、沿<111>方向生长硅单晶与沿<100>方向生长硅单晶热场有何不同？为什么不同？
- 6、给出相应数据，设计一个加热器。

第四章 高纯水制备

§ 1 纯水在硅单晶生产中的应用

单晶硅的生产过程中，多晶硅、坩埚、掺杂剂（元素或母合金）等原材料表面的清洁程度，对制备单晶硅的质量影响很大，严重影响单晶硅的质量参数。随着单晶硅生产的发展，生产过程中必备的清洗剂—高纯水的纯度要求愈来愈高，因此，纯水的制备技术也相应得到很大的发展。目前单晶硅生产中主要采用离子交换法和高纯渗析法制取高纯水。

天然水、自来水或蒸馏水中都含有大量的杂质离子，如钠（ Na^+ ）、钾（ K^+ ）、钙（ Ca^{++} ）、镁（ Mg^{++} ）、铁（ Fe^{++} ）等阳离子和氯（ Cl^- ）、碳酸根（ CO_3^{--} ）、硫酸根（ SO_4^{--} ）、碳酸氢根（ HCO_3^- ）、硅酸氢根（ HSiO_3^- ）等阴离子，自来水的电阻率为几个千欧姆·厘米。此外还含有各种可溶性的气体和不溶性的细菌、藻美、原生物、泥沙等物质以及胶体物质和有机物质。单晶硅生产中所用的清洗剂—高纯水必须除去各种杂质，否则不但不能清洗生产单晶硅所用的原材料，反而会污

染表面，严重影响单晶质量。

纯水又叫去离子水，即除去阴离子、阳离子和有机物等杂质的水。通常在硅单晶生产清洗中所用的纯水，25℃时电阻率在5兆欧·厘米（ 5×10^6 欧姆·厘米）以上，一般大于10兆欧·厘米，但是此种水仍含有1毫克/升的杂质。

纯水中含有较大颗粒的有机物和悬浮生物，满足不了制备大规模集成电路和生产高质量单晶硅的要求，它们在生产过程中的清洗水是高纯水（又叫超纯水）。

高纯水标准是：悬浮颗粒直径在0.45微米以下，细菌数为0~10个/毫升，25℃时电阻率在10兆欧·厘米以上。将纯水在惰性气体保护下，经化学处理、蒸馏、膜滤，以及紫外线光照射杀菌等方法处理后，便可获得超纯水。目前超纯水制备技术有很大的发展和提高，水的电阻率已达18兆欧·厘米以上，纯度达到99.99999%，但水中依然有0.01毫克/升的杂质离子。

§2 离子交换法制备高纯水原理

目前常用的制备高纯水的方法主要有：自来水→蒸馏水→离子交换和自来水→电渗析→离子交换二种方法。

制取高纯水时的离子交换是在离子交换树脂中进行的，它是一种分子中含有活性基因而能与其他物质进行离子交换不溶性的有机高分子聚合物。具有很强的交换能力，所交换的若是阳离子，如水中的 H^+ 、 Na^+ 、 $HN4^+$ 、 K^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Fe^{++} 、 Fe^{+++} 、 Mn^{++} 、 Al^{+++} 等，称为阳离子交换树脂，简称阳树脂；所交换的若是阴离子，如 Cl^- 、 SO_4^{--} 、 HPO_3^{--} 、 CO_3^{--} 、 NO_3^{--} 等则称为阴离子交换树脂，简称阴树脂。

离子交换树脂呈球状颗粒，不溶于水，不溶于酸碱和有机溶剂，对一般的氧化剂和还原剂具有相当程度的化学稳定性，具有一定的机械强度。

离子交换树脂的种类很多，归纳起来大致可分以下几类：

强酸性阳离子交换树脂：如 $R-SO_3H$ （磺酸型）

弱酸性阳离子交换树脂：如 $R-COOH$ （羧酸型）

强碱性阴离子交换树脂：如 $M-N^+(CH_3)_3OH$ （季胺型）

弱碱性阴离子交换树脂：如 $M-NH_4-OH$ （伯胺型）

制备高纯水，必须把水中的阴阳离子减少到最低程度，因此经常使用交换能

力强的强酸型阳离子交换树脂和强碱型阴离子交换树脂。强酸型阳离子交换树脂是聚苯乙烯磺酸型离子交换树脂，这种树脂具有较大的交换容量，常用毫克当量/克（H 型干燥树脂重量）表示，对酸、碱、有机溶剂及氧化剂都比较稳定，耐热性可达 111℃。

聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂是具有一定交换的苯乙烯，和二乙烯苯的高聚物为分子骨架与能进行离子交换的活性基因（-SO₃H）所组成的高分子电解质。它的结构为：

国产 732#（强碱 1×7）、强酸 1#及强酸 010 离子交换树脂即属此类。

制备纯水所用强碱型阴离子交换树脂，一般采用聚苯乙烯季胺型阴离子交换树脂，其交换容量约为聚苯乙烯磺酸型阳离子交换容量的二分之一，它的物理性能和化学性能很稳定，在酸、碱、氧化剂以及有机溶剂作用下都保持稳定。热稳定性也好，Cl 型树脂在 150℃以下是稳定的。OH 型树脂的稳定性一般比 Cl 型差，必须在 50℃以下使用，否则容易分解。

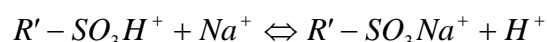
聚苯乙烯季胺型阴离子交换树脂的结构为：

也可用下列示意式表示：

国产 711#（即强碱 201×4）、717#（即强碱 201×7），强碱 201 等阴离子交换树脂即属此类。

经过蒸馏式电渗析过的水，电阻率一般都在 0.1 兆欧·厘米以下，不能用于制备单晶硅原材料的清洗，通常做为制备纯水或高纯水的第一步，然后经过离子交换后制得高纯水。

含有杂质的蒸馏水或电渗水进入交换柱，阴离子交换树脂 R'—SO₃H 中的氢离子（H⁺）与水中的阳离子进行交换。阳离子被阳离子交换树脂吸附，树脂中氢离子（H⁺）进入水中，从而除去了蒸馏水或电渗析水中的阳离子，离子交换反应如下：



因为氢离子被交换到水中，交换出的水呈酸性。一般一级阳离子交换柱出水的 PH 值为 3~4，二级阳离子交换柱出水的 PH 值为 5~6。

显然，要制得高纯水，由阳离子交换柱流出的酸性水还要去掉其中的阴离子，与阴离子交换树脂进行交换，使阴离子交换树脂中的氢氧根（OH⁻）离子与水中

的杂质阴离子进行交换。水中的杂质阴离子被阴离子交换树脂吸附，而阴离子交换树脂上可交换的氢氧根（OH⁻）被交换到水中（阴离子交换树脂单独交换出的水 PH 为 9~10），并与水中的氢离子结合成水。其离子交换反应可用下式表示：

含有杂质离子的水通过阳离子交换树脂和阴离子交换树脂后，就能得到高纯水。

强酸性阳离子交换树脂进行交换时，水中杂质阳离子交换顺序如下：

强碱性阴离子交换树脂进行交换时，水中杂质阴离子交换顺序如下：

§ 3 离子交换树脂的贮存和预处理

离子交换树脂一般浸泡在 0℃~40℃的氯化钠溶液中，为了防止冻裂，可以根据温度调节氯化钠溶液浓度，若温度在-11℃以上，可使氯化钠浓度为 14.9%（密度为 1.11 克/厘米³），若温度在-21℃以上，可使氯化钠浓度为 23.1%（密度为 1.175 克/厘米³）。

离子交换树脂是于树脂时，千万不要用水直接浸泡，一般先浸泡在饱和的氯化钠溶液中，逐渐稀释到一定浓度，再浸泡在煮沸过的水中，否则，树脂若直接放入水中，树脂会因突然急剧膨胀碎裂，大大降低树脂的机械强度和使用寿命。

Na 型的阳树脂（R'—SO₃Na），Cl 型号的阴树脂（M'—N（CH₃）₃Cl），（相当于经离子交换后失效的阴、阳离子交换树脂），比对应的 H 型阳树脂（R'—SO₃H），OH 型的阴树脂（M'—N（CH₃）₃OH）稳定性高，便于贮存，所以市售一般是 Na 型的阳树脂和 Cl 型的阴树脂。新的阴、阳离子交换树脂使用时必须进行预处理，使 Na 型阳树脂和 Cl 型阴树脂转变为 H 型和 OH 型树脂，同时除去树脂表面的可溶性杂质。

树脂的预处理有动态（在柱内处理）和静态（在容器中浸泡）两种方法。无论从经济上还是从处理效果上看，动态预处理法要比静态处理法优越得多。

无论干树脂和湿树脂都要进行膨胀处理和变型处理。

膨胀处理：

湿树脂（含水量一般在 50%左右），首先放在装有清水的塑料容器中浸泡 2-4 小时，然后冲洗数次，或不断搅拌，连续冲洗，清除不合格的树脂和机械杂质，一直到出水清亮。

干树脂，首先放在 4~5%的氯化钠溶液中，逐渐增加氯化钠浓度，氯化钠浓度达 20%时，浸泡 2-4 小时后再逐步加清水，不断搅拌，使不合格树脂和机械杂质分离。最后，氯化钠水溶液尝试保持 3%以下。

变型处理：

阳树脂用 2~5%盐酸溶液进一步除去铁杂质，再用 2~5 的氢氧化钠溶液浸泡，用水洗涤至微碱性，再用 5~8%的盐酸溶液浸泡 1-2 小时，使它变成 H 型，最后用纯水洗到无氯离子，使 PH 值达 4-5。阴树脂用 4~6%氢氧化钠溶液浸泡 1-2 小时，使它转变为 OH 型，用纯水冲洗到 PH 值 4-5 即可。

树脂变型用化学试剂量及浓度表

| 树脂类型 | 试剂 | 试剂浓度 | 试剂用量 $\frac{ml(\text{试剂})}{kg(\text{树脂})}$ |
|-------|------|-------|--------------------------------------------|
| 强酸阳树脂 | 盐酸 | 5~10% | 3000ml |
| 强碱阴树脂 | 氢氧化钠 | 4~6% | 2500ml |

§ 4 高纯水制取

将预处理过的树脂入入离子交换柱内。出水口与进水口在交换柱工作时使用，其余各口再生处理时使用，为防止树脂流失可在下法兰盖处垫一层尼龙布。

离子交换柱一般用有机玻璃制成，它结构简单，机械强度高，密封性好，能承受一定水压，出水通畅，对硝酸、氢氧化钠、氢氟酸等具有较高的化学稳定性。

离子交换柱有单床和混床两种形式，单独盛有阴树脂或阳树脂的离子交换柱称为单床，叫做阴床和阳床。盛有阴、阳两种树脂的离子交换柱称为混床，工业上往往单床混床串联使用。

蒸馏水作水源制取高纯水，一般把蒸馏水放入有机玻璃作的高位水箱，由阀门控制其流量。

蒸馏水经过第一、第二混床后，使得到高纯水。

实际生产中，为了提高水的纯度，高纯水的制备包括用紫外线照射杀菌，用微孔滤膜（由聚苯乙烯或四氟乙烯等薄膜制成），以除去水中大于滤膜孔径（约 0.5 微米）的各种微粒，可以制得无菌无尘的高纯水，其电阻率在 20℃时，可达 16 兆欧·厘米。

一般把超纯水分为两级：

一级超纯水适用于生产大规模集成电路，微波器件和具有相同要求的半导体器件产品的清洗剂。

二级超纯水适用于单晶硅生产原材料的清洗剂。

超纯水标准表

| 序号 | 项目 | 一级 | 二级 |
|----|-----------------------|---------|---------|
| 1 | 电阻率 兆·厘米 25℃ | ≥15 | ≥10 |
| 2 | PH 值 | 6.8~7.2 | 6.6~7.4 |
| 3 | 细菌总数 个/毫米 | <3 | <9 |
| 4 | 颗粒 (直径>0.5 μ) 个/毫米 | <150 | <300 |
| 5 | SiO ₂ 微克/升 | <5 | <20 |
| 6 | 有机物耗氧量 毫克/升 | <0.3 | <0.5 |
| 7 | 钠 微克/升 | <0.5 | <2 |
| 8 | 铁 微克/升 | <1 | <3 |
| 9 | 铜 微克/升 | <0.5 | <2 |
| 10 | 钙 微克/升 | <1 | <3 |
| 11 | 镁 微克/升 | <0.2 | <1 |
| 12 | 锌 微克/升 | <0.5 | <2 |
| 13 | 锰 微克/升 | <0.2 | <1 |

目前制备高纯水多数采用离子交换法，这种方法制得的高纯水纯度高，水质稳定，而且设备简单，离子交换树脂经济耐用。也存在一些缺点：制水周期长，树脂工作周期短，容易失效。树脂再生操作繁重，再生时消耗大量的酸和碱再生剂，再生废液对环境的污染严重。尽管如此，用离子交换法制取高纯水仍旧普遍为生产科研采用。

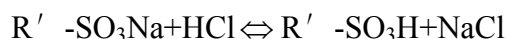
§ 5 失效树脂再生

用离子交换法制取高纯水，起初水质不高，使用一段时间后水质达到最佳值，随着不断交换大部分阳树脂由 H 型（如 R' —SO₃H⁺）转变为盐型，如钠型：（R' —SO₃Na⁺），大部分阴树脂由 OH 型（如 M' —N⁺（CH₃）₃OH）转变为盐型，

如氯型： $(M' - N^+ (CH_3)_3 Cl^-)$ ，这时水质（如电阻率）迅速下降，树脂交换能力逐渐失效，需要对它进行再生处理。

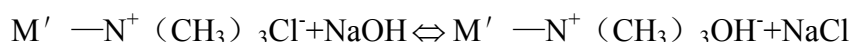
树脂的再生过程，实质是交换反应的逆过程，使盐型阳树脂转变为原来的 H 型 $(R' - SO_3H)$ ，使盐型阴树脂转变为原来的 OH 型 $(M' - N^+ (CH_3)_3 OH)$ 。

失效的阳树脂用 5~8% 的盐酸进行再生处理，再生反应如下：



一般不用硝酸和硫酸做再生剂，硝酸对树脂有分解作用，硫酸与钙离子生成硫酸沉淀，附在树脂空隙内部，较难除去。

失效的阴树脂用 4~6% 的氢氧化钠溶液再生处理，再生反应如下：



再生反应中生成的可溶性氯化钠，用水洗去，盐型的树脂经过再生处理，变为 H 型阳树脂和 OH 型阴树脂，又可重新使用。

树脂再生过程分为下列几步：

(一) 反洗。用自来水从交换柱底部冲洗树脂，一方面除去树脂层中的气泡和悬浮杂质，另一方面使树脂松散。再生时溶液和树脂尽量接触面积大，提高再生效率。由于混床中阴、阳树脂比重不同，阴、阳树脂可分层，阳树脂比重大在下层，阴树脂比重小在上层，为了分层充分，可用 3~5% 的氢氧化钠溶液冲洗，一般反洗 15 分钟~30 分钟。

(二) 再生。阴树脂再生：用相当于阴树脂体积 2-3 倍的 4-6% 的氢氧化钠溶液，从入水口慢慢注入交换柱内。使其在 1~1.5 小时流完，当流出的废液 PH 大于 12 时再生结束。

阳树脂再生：用相当于阳树脂体积 2-3 倍的 6-10% 的盐酸溶液在树脂分层下面慢慢注入交换柱内，使其在约 1 小时内流完，当 PH 等于 1 时再生结束。再生时尽量避免酸溶液流入阴树脂层。

混床树脂的再生：一般采用静态法，将分层的阴、阳树脂从交换柱抽出分别置于塑料容器内，阴树脂用 4~6% 氢氧化钠浸泡 1-2 小时，阳树脂用 6~10% 盐酸浸泡 1 小时。

(三) 淋洗。树脂经过再生后，必须用纯水进行淋洗。纯水从离子交换柱上口流入，下口流出。用静态法再生的交换树脂在所置容器中淋洗。阴树脂用纯水

冲至 PH 值为 10 左右，阳树脂用纯水冲至 PH 值 4~5。

淋洗好的混床树脂必须进行混合，常用的混和方法有压缩空气混合法和真空混合法。用压缩空气混合法混合时必须对压缩空气净化，防止空气污染。真空混合法是用真空泵从离子交换柱顶部进行抽气，大气从底部进入交换柱将树脂搅拌均匀；也可以将再生好的阴、阳树脂在再生容器中进行混合，然后装入离子交换柱。

混合好的树脂还要进行正洗。正洗的目的主要是洗净树脂中残余再生剂，为正式生产纯水做准备。正洗初期水的流速不宜过大，树脂中再生剂被洗净后，再提高水流速度直到流质呈中性。

§ 6 电渗析制取纯水

电渗析是在外电场的作用下，利用阴阳离子交换膜对溶液中的阴、阳离子有选择性透过，从而使溶液中的无机杂质离子和溶剂水分离的一种物理化学过程。离子交换膜是由交换树脂本体做成片膜状，嵌上交换基团而成的。例如，磺酸型强酸性阳离子交换膜和季胺型强碱性阴离子交换膜等。阳离子交换膜只允许阳离子通过，阴离子交换膜只允许阴离子通过，因此，水电渗析后从淡水室出来的是没有杂质离子的淡水，从浓水室出来的是含杂质离子较高的废液。

用电渗析法制取高纯水，目前一般作为制取高纯水的初级水，再送入离子交换柱进行交换制得高纯水。电渗析法制取的高纯水电阻率一般大于 5 兆欧姆·厘米。原水进入电渗析器前必须经过活性炭和过滤器过滤处理，使原水中有机物、胶体物质尽量减少，避免渗透膜孔堵塞。这样使电渗析流程显得复杂，但做为预处理水，它的水质高，再生时酸和碱用量少，对环境污染少，而且设备结构紧凑，操作简单，对纯水要求不太高的地方，电渗析法制取的纯水一般能够满足要求。

§ 7 纯水测量和影响纯水质量因素

高纯水中含有的杂质，一般分为两大类，一种是导电的阴、阳离子杂质，一种为不导电的有机物杂质。导电的阴、阳杂质离子在电场中会定向运动，在电路中接上一个电流表，电流将根据离子的多少而变化。因此可以通过测量纯水的电阻率，测量出高纯水含阴、阳离子的量。工业上常用电导仪测量纯水电阻率。

为了测量方便，一般采用铂电极，铂片之间的距离为 1 厘米，每片铂单面积为 1 平方厘米，两片铂片平行对正地镶在极难溶于水化学稳定性很高的玻璃环中。玻璃环和上面玻璃壳连成一个整体，为了防止漏电，玻璃壳内滚满了绝缘性极好的石蜡，如果仪表中测得电阻率为 $12\text{M}\Omega$ （兆欧），则其水的电阻率为 12×10^6 欧姆·厘米。

测量高纯水电阻率有动态测量和静态测量两种方法：

静态测量时，由于高纯水受盛水容器和空气污染，准确性很小，误差大。优点是操作简单，灵活，便于移动。

动态测量时，将铂电极直接插入纯水流过的管道中，使纯水平行流过两平行电极。动态测量受外界干扰少，准确性高，可进行连续测量，可对纯水的质量进行监测，目前广泛应用于生产科研中。缺点是测量装置不便移动。

高纯水中的有机物和微生物一般通过显微镜观察。

高纯水在流经管道、装入容器时很容易被污染，微量的盐对纯水电阻率影响很大。

微量盐类对纯水电阻率的影响

| 温度 | 纯水理论电阻率 (兆欧·厘米) | 含微量 NaCl 时实测水的电阻率(兆欧·厘米) | | |
|-----|--------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| | | NaCl 0.02 毫克/升 | NaCl 0.05 毫克/升 | NaCl 0.01 毫克/升 |
| 25℃ | 18.3 | 9 | 6 | 3.7 |

高纯水在不同情况下的杂质含量

| 不同情况 | 元素含量 | 元素 | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|------|-----|
| | | B | Fe | Cu | Al | Sn | Mn | Ti | Ni | Cr | Zn |
| 高纯水 | | 0.26 | 36 | 0.8 | 4.3 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | <1 | <0.5 | <1 |
| 室内除尘放 24 小时 | | 0.5 | 36 | 4.2 | 45 | 115 | 1.3 | 0.5 | <1 | <0.5 | 50 |
| 室内除尘放 24 小时 | | 1.0 | 45 | 4.5 | 114 | 150 | 1.1 | 0.5 | <1 | 0.5 | 58 |
| 室外入 24 小时 | | 36 | 400 | 400 | 834 | 120 | 180 | 230 | 31 | 36 | 500 |

高纯水与空气接触后很容易被空气中的二氧化碳和其它可溶气体以及空气中的尘埃等污染，从而影响到水质使用电阻率降低。

温度对高级纯水的电阻率影响也很显著。水中的杂质离子运动，随着水温的增高速度加快，因而离子导电能力增强，水的电阻率降低。同时，温度升高使水中杂质溶解度增大，水的电离度也增大，这些因素都促使水的电阻率下降。

温度对高纯水电阻率的影响

| 温度 (°C) | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 纯水理论电阻率 (兆欧·厘米) | 62.1 | 45.5 | 31.2 | 26.3 | 18.3 | 14.1 | 9.75 | 7.66 | 7.10 | 5.80 |
| 含有 0.02 毫克/升 NaCl 时电阻率 (兆欧·厘米) | 23 | 18 | 13 | 11 | 9 | 7 | 6 | 5.3 | 4.5 | 4.0 |

容器对纯水的电阻率也有影响，水是一种很好的溶剂，它能溶解许多物质，一般玻璃、金属等材料在纯水中均有一定的可溶性。高纯水在玻璃或金属等容器中放置一段时间后，由于微量的玻璃（硅酸盐）或金属、金属化合物的溶解使高纯水中的杂质离子增多，电阻率降低，水质下降。塑料、有机玻璃以及石英玻璃等在纯水中溶性较小。因此，一般采用塑料或有机玻璃容器贮存高纯水。

在半导体材料生产中，水的纯度愈高愈好，一般水的电阻率在 25°C 时最低达 8 兆欧姆·厘米以上，如果电阻率小于 8 兆欧姆·厘米，说明水的纯度不够，应停止出水。对离子交换树脂进行再生处理。

思考题

- 1、在单晶硅生产中，为什么要制取高纯水？
- 2、生产中制取高纯水有哪几种方法？画出各自生产流程示意图。
- 3、用离子交换法制取高纯水有什么优缺点？
- 4、常用的离子交换树脂有哪几种？
- 5、离子交换树脂如何进行予处理和再生处理？
- 6、高纯水一般常测量哪几个参数，单晶硅生产中用的高纯水参数指标是什么？
- 7、高纯水的电阻率有几种测量方法？画出其测量示意图。

8、哪些因素影响高纯水质量？如何提高单晶生产中所用高纯水质量？

第五章 备料与拉晶

§1 直拉法硅单晶生产工艺简介

直拉法生产硅单晶工艺尽管种类繁多，但大体可分为：真空工艺、气氛工艺和减压拉晶工艺。真空工艺又分低真空工艺和高真空工艺。真空工艺的特点是在单晶炉膛内保持真空情况下拉制硅单晶。低真空工艺单晶炉膛内真空度保持 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 托，高真空工艺单晶炉膛保持 10^{-3} 托或更高的真空度。硅单晶拉制过程中单晶炉膛内充高纯氩气做保护气体，称为气氛工艺。气氛工艺中又有流动气氛和不流动气氛两种。在拉制硅单晶时一次充入单晶炉膛内 0.2~0.4kg 压强高纯氩气（表压），称为不流动气氛；拉制硅单晶时，连续不断地向单晶炉膛内充入高纯氩，保护炉膛内气体是正压（表压），同时又使部分氩气沿管道向外溢出，这种工艺称为流动气氛。

近几年又出现了介于真空工艺和气氛工艺之间减压拉晶工艺。减压拉晶是在单晶硅拉制过程中，连续向单晶炉膛充入等量的高纯氩气，同时真空泵不断地从炉膛内向外抽气，保持炉膛内稳定在 10 托~20 托真空内，这种工艺既有真空工艺的特点（炉膛内保持负压），又有流动气氛的特点（不断充气，不断排气），减压工艺在目前直拉单晶硅生产过程中被普遍采用。

一般说来，不流动气氛工艺用于拉制掺杂剂是易挥发元素掺杂量较大的硅单晶且单晶硅电阻率较低（电阻率一般为 $a \times 10^{-3}$ 欧姆·厘米）的单晶硅品种，如重掺锑单晶硅，重掺磷单晶硅，重掺砷单晶硅等。当然这类硅单晶有时也可在流动气氛下拉制，但单晶电阻率较高。流动气氛工艺主要用于拉制一些掺杂量较少的硅单晶，它的工艺特点是易于结晶，炉膛干净，单晶参数易于控制，生产比较稳定。缺点是消耗大量的高纯氩气，生产成本相对提高。

真空工艺是单晶硅生产的早期工艺，随着单晶炉的大型化，已不大应用。它虽需用设备简单，操作方便，但结晶较难，硅单晶电阻率不易控制（相对于气氛）。

单晶生产过程中，为了提高单晶断面电阻率的均匀性可采用偏心拉晶方法（在气氛下，真空下，减压时均可）。此方法的主要特点是：籽晶轴和坩埚轴不在同垂线上，而偏离一定距离。此法拉制的硅单晶虽然断面电阻率较好，对拉制

某些品种硅单晶不失为一种较好的方法，但其它参数往往较差，只用于拉制某些特定品种的硅单晶。

§ 2 硅的物理性质、化学性质

硅在地球上含量仅次于氧，居第二位。硅是构成矿石和岩石的主要元素。在自然界中无游离态硅，主要以硅酸盐和硅石（主要成分是二氧化硅）的形式存在。

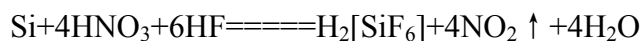
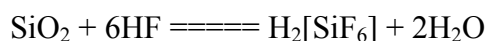
硅处于元素周期表中第三周期第四族，是第十四号元素。硅原子的最外层电子层按 $3S^23P^2$ 排列，因此与其它元素化合时特征价态为 4 价。硅的化合物主要是共价化合物。

常温下，固态硅以无定形和结晶形态存在，无定形硅的原子无序的不规则排列，结晶形态的硅是一种银灰色的固体，带有金属光泽，质硬且脆，切割时易碎裂。硅比重较小，固态密度为 2.33 克/厘米³，20℃，液态时 2.5 克/厘米³，熔点 1420℃，沸点 2355℃。

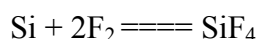
硅晶体有单晶和多晶两种形态。单晶中，原子都按一定规则排列，多晶则是由许多不同取向的小粒单晶杂乱排列而成的。

硅单晶的结构与金刚石完全相似，每个硅原子和邻近的四个硅原子以共价键结合组成一个正四面体，而任意一个硅原子都可以看成是位于正四体的中心，每两个相邻原子之间的距离是 2.35 埃。

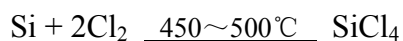
硅的化学性质比较稳定，硅几乎不溶所有的酸，包括氢氟酸，但硅能溶解在氢氟酸和浓硝酸的混合溶液中，其反应式如下



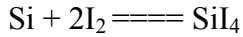
在反应中，硝酸起氧化作用，而氢氟酸则起络合剂作用，因此硝酸—氢氟酸混合酸可作硅的腐蚀液。硅的化学活泼性质与温度有关。一般说来，物质的活泼性随着温度的升高而增加。硅特别明显。在常温下，硅的化学性质稳定，它仅与氟作用，生成四氟化硅



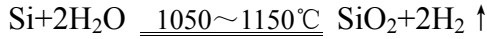
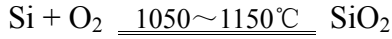
高温下硅能与氯、碳、氧、水蒸汽等作用，生成四氯化硅，四碘化硅或二氧化硅。在高纯多晶硅生产中就是利用硅的这些性质。



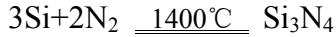
硅与碘反应:



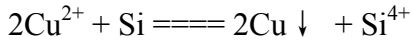
硅与氧、水蒸汽在高温下作用, 生成二氧化硅膜



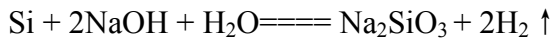
在更高的温度下, 硅还能与氮、碳等反应生成氮化硅



(三) 硅能与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^+ 等金属离子发生置换反应, 硅能从这些金属离子的盐溶液中置换出金属。例如, 硅能从铜盐 (如硝酸铜或硫酸铜) 溶液中将金属铜置换出来。



(四) 在常温下, 硅能与碱作用, 生成对应的硅酸盐, 同时放出氢气。



因此, 10~30% 的氢氧化钠溶液可以作为硅的腐蚀液。

(五) 熔融态硅与锌、锑、铝、金、锡、铅等金属元素形成合金, 也能与磷、砷等非金属元素形成合金。在高温下, 硅与镁、钙、铜、铁、铂等金属可以形成硅化物。例如, 硅和镁在高温下生成硅化镁。

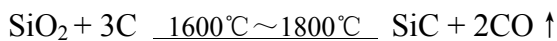


硅化镁是用工业粗硅制备硅烷 (SiH_4) 过程中的一个重要的中间产物。

单晶硅是目前电子工业中应用范围最广, 需要量最大的半导体材料, 被称为半导体材料之王。硅的禁带宽度高, 达 1.12 电子伏特, 本征电阻率高达二十多万欧姆·厘米。硅器件的工作温度可达 200°C , 因此, 有较高的可靠性和稳定性。

§ 3 多晶硅与单晶硅

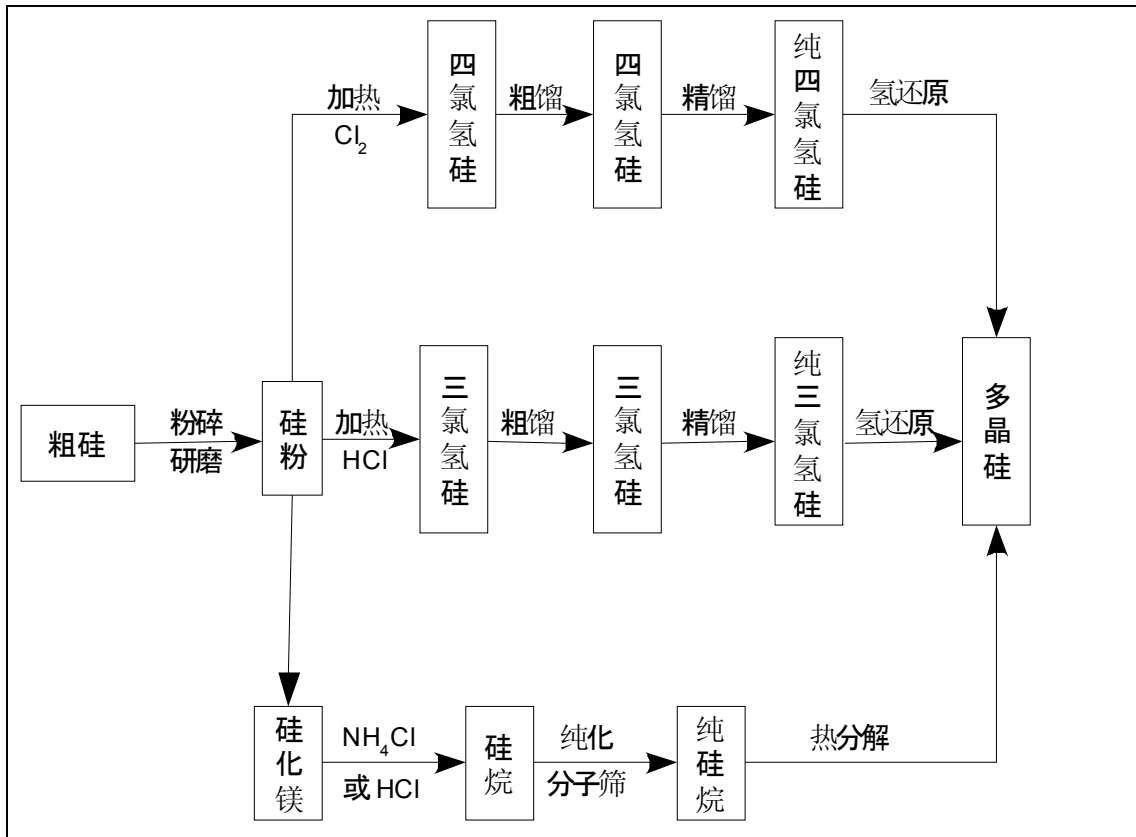
自然界的硅多数以硅的氧化物和硅酸盐的形式存在, 纯净的硅都是用人工方法制取的。工业生产中, 一般采用石英砂 (SiO_2) 和焦炭 (木炭或烟煤等) 在高温下还原抽取工业硅铁。石英砂与焦炭一起放在高温电炉中, 在 $1600^\circ\text{C} \sim 1800^\circ\text{C}$ 的高温下反应, 制得工业硅。



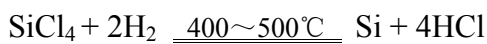
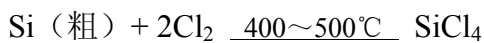


工业硅纯度一般约为 95~99%。工业硅中含的主要杂质有：铁、铝、钙、镁、铜、钛、锡、锌、磷、镍、硼、碳等，多数是硅酸盐或硅化物的形式混于工业硅中。

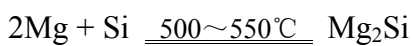
工业硅含杂质多，不能作原料生产较高质量的硅单晶，必须进一步提纯，制得高纯多晶，才能满足生长较高质量硅单晶。制取高纯多晶一般采用化学方法对工业硅提纯，工业上用化学法制取高纯硅有三种方法：（一）四氯化硅氢还原法；（二）三氯氢硅氢还原法；（三）硅烷热分解法。其工艺流程如下：



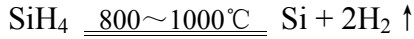
四氯化硅氧还原生产多晶硅主要化学反应：



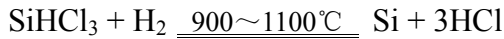
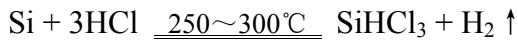
硅烷热分解法生产多晶硅主要化学反应：



产生的硅烷气经过提纯再进行热分解：



三氯氢硅氢还原法生产多晶硅主要化学反应



由于三氯氢硅具有易于提纯，反应速度快等原因，所以我国工业上制取多晶硅多采用此法。

多晶硅一般不能制作半导体器件，只有单晶硅才能制作各种半导体器件，才能称为半导体材料。把高纯多晶硅变为单晶硅的方法虽然千差万别，但它毕竟是一个物理过程，是把高纯多晶硅熔化，再结晶，使其硅原子按照一定规律重新排列成单晶体的过程。单晶同多晶相比，不单是硅原子排列有规律，同时，各种性能也大大改善，增加了许多新性质，扩大了用途，大大提高了身价。

§ 4 多晶硅掺杂剂坩埚选择

生长直拉硅单晶用的多晶硅原料，大多数是用硅芯、钼丝或钼管作发热体生长的。硅芯作发热体生长的多晶硅，破碎或者截成段后，经过清洁处理就可以作为拉制硅单晶的原料；钼管作发热体生长的多晶硅，必须首先用“王水”把钼管和钼硅合金腐蚀干净，再破碎或截段后进行清洁处理，方可作为拉制单晶硅的原料；钼丝作发热体生长的多晶硅处理比较复杂，首先将多晶破碎，然后用砂轮将多晶硅中的钼丝和硅钼合金打磨干净，最后经清洁处理后方能用来拉制硅单晶。

无论用哪种材料作发热体生长的多晶硅，用作拉硅单晶原料时，必须符合以下条件；结晶要致密，金属光泽好，断面颜色一致，没有明暗相间的温度圈或氧化夹层；从微观来看，纯度要高，N型多晶硅含磷量小于 1.5×10^{13} 个原子/厘米³，即N型电阻率大于 300 欧姆·厘米，P型多晶硅含硼量小于 4.5×10^{12} 个原子/厘米³，即P型电阻率大于 3000 欧姆·厘米。同时，多晶最好和所拉制的单晶型号一致，即拉制N型单晶硅用N型多晶硅作原料，拉制P型单晶硅用P型多晶硅作原料。

拉制一定型号和一定电阻率的单晶，选择适当的掺杂剂是很重要的。五族元素常用作硅单晶的N型掺杂剂，主要有磷、砷、锑。三族元素常用作硅单晶的P型掺杂剂，主要有硼、铝、镓。拉制硅单晶的电阻率范围不同，掺杂剂的形态也

不一样，拉制电阻率低的硅单晶（ $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 欧姆·厘米），一般掺三族或五族纯元素；拉制电阻率较高硅单晶（ $1 \sim 10^2$ 欧姆·厘米），采用母合金作掺杂剂。所谓“母合金”，就是杂质单质元素与硅的合金。多晶硅熔化后放入较多掺杂元素，拉制成晶，然后切片、分级、破碎、清洁处理，制成母合金。常用的母合金有硅磷母合金和硅硼母合金。杂质浓度一般大于 10^{17} 个原子/厘米³（电阻率为 $10^2 \sim 10^3$ 欧姆·厘米）。采用母合金作为掺杂剂为了“稀释杂质”使掺杂量更容易控制，更准确。

石英坩埚几何外形有半球形和杯开二种，目前杯形坩埚（即平底坩埚）有代替球形坩埚的趋势。杯形坩埚多晶硅装得多，相应的提高了单晶成品率，而且硅单晶拉尾部时，直径容易控制。

从材质看，有透明石英坩埚和不透明石英坩埚。它们都是由二氧化硅制成的，但制作温度不同，形成二氧化硅的同素异构体 β 石英和 α 石英。无论透明坩埚和不透明坩埚厚薄都要均匀一致，内壁光滑无气泡，纯度高。用天然石英砂制作的石英坩埚，纯度较低，不能满足拉制硅单晶的要求，一般在坩埚内壁喷涂一层人造高纯石英，使坩埚内壁表面二氧化硅纯度大大提高，能够满足高质量单晶硅的要求。

各厂家透明石英坩埚纯度（ppm）

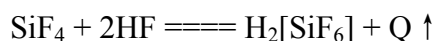
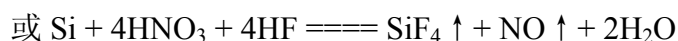
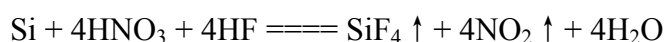
| 杂质名称 杂质量 生产厂家 | P | B | Fe | Ca | Cu | Na | Al | K | Ti | Mg |
|---------------------|-----------|--------------------|-------|---------|---------|---------|--------|---------|-------|------|
| 西德—海拉斯 | 0.1 | 3×10^{-4} | 0.8 | 0.8~3 | 0.07 | 0.2 | 10~50 | 0.8 | 0.8 | |
| 日本—金门 | 0.08~0.03 | 0.1~0.4 | 1~1.5 | 0.2~0.3 | 0.1~0.3 | 0.3~1.7 | 10~30 | 0.2~1.5 | 0.6~1 | |
| 中国 | | | 2.4 | 2~200 | 0.6~2 | | 12~400 | | 1~26 | 4~30 |

§ 5 多晶硅籽晶母合金坩埚清洁处理

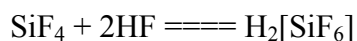
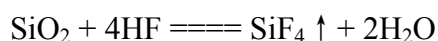
一般金属材料含有少量杂质时，电阻率变化不大，但纯净的半导体材料掺入少量的杂质后，则电阻率变化巨大，这是半导体材料的基本特性。例如纯净的硅中，掺入十亿分之一克磷，它的电阻率由 2.14×10^5 欧姆·厘米降到 90 欧姆·厘米。硅中含磷原子数占硅原子数千分之一时，其电阻率只有 1.4×10^{-3} 欧姆·厘

米，与纯硅的电阻率相比，降低到原来电阻率的一亿分之一以下，同时其它性能也有很大变化。为了保证单晶硅的质量，拉制单晶硅所用的原材料必须进行清洁处理。

多晶硅、石英坩埚、籽晶、母合金等不但在生产、加工、运输储存过程中被沾污，会被空气中的油、水蒸汽、尘埃沾污。对于多晶硅、籽晶、母合金上的油污用丙酮或苯去掉，石英坩埚表面的沾污用洗涤剂或肥皂清洗，然后进行清洁处理，多晶硅、母合金、籽晶一般用硝酸、氢氟酸腐蚀，作用原理如下：



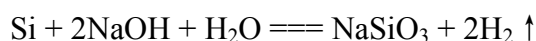
石英坩埚腐蚀作用原理如下：



生产上一般用硝酸和氢氟酸混合酸腐蚀坩埚，主要为了使反应速度慢，便于控制反应速度。尤其是喷涂过高纯石英的坩埚，不要腐蚀时间过长，防止喷涂层腐蚀掉。

石英坩埚还可以用“王水”（HCl：HNO₃ = 3：1）浸泡。

多晶硅、母合金、籽晶也可用碱进行腐蚀，其作用原理如下：



在常温下，氢氧化钠的浓度 10~30%为宜。

无论用酸腐蚀或用碱腐蚀，酸和碱的纯度要高，一般采用二级或三级试剂。

化学试剂级别表

| 级别 | 代号 | 标志 | 用途 |
|-----|----|------|--------------|
| 一级品 | GR | 绿色标签 | 用于精密分析和高级研究 |
| 二级品 | AR | 红色标签 | 用于定性、定量化学分析 |
| 三级品 | CR | 兰色标签 | 适于一般定性定量化学分析 |
| 四级品 | LR | 黄色标签 | 适于一般化合物制备和实验 |

不同的原材料，硝酸和氢氟酸的配比和腐蚀时间稍有不同，具体如下表：

| 原料名称 \ HF:HNO3 \ 条件 | 室温 | 说明 |
|---------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|
| 还原多晶硅 | 1: 6~1: 7 1: 3~1: 5 | 腐蚀液浸没多晶硅，搅拌时不外露即可，冒出大量棕黄色 NO ₂ 气体时，用高纯水冲洗。 |
| 回炉多晶硅 | 1: 3~1: 5 | 同上 |
| 籽晶 | 1: 6~1: 7 | 旧籽晶如有氧化层，应先用砂纸磨去再腐蚀。 |
| 母合金 | 1: 6~1: 7 | 碎块容易氧化，腐蚀应缓慢。 |
| 石英坩埚 | 1: 10 | 一般腐蚀 1-2 分钟后，用高纯水冲洗，也可在“王水”中浸 24 小时后再用高纯水冲洗。 |

腐蚀多晶硅、籽晶、母合金过程中，把握好冲洗时机是非常重要的，当腐蚀液中冒出大量黄烟时，化学反应最激烈，再稍等片刻，则用大量高纯水冲，冲时不能使多晶硅溶出液面，冲洗时多晶硅露出液面，冲的时间过早或过晚，都会使多晶硅有部分氧化现象。酸基本冲洗干净后，对腐蚀好的多晶硅进行检查，有氧化的多晶硅块挑出进行重新腐蚀。

腐蚀好的多晶硅用超声波清洗机进一步清洗，把腐蚀好的多晶硅放入超声波清洗槽内，开动超声波发生器，使高纯水缓慢流过清洗槽搅拌半小时后多晶硅就会清洗干净。也可以把多晶硅放在石英舟里用高纯水煮沸的办法进行清洗，此法只用于清洗少量多晶硅。

无论用哪种方法清洗，多晶硅清洗完后必须立刻放入垫有四氟塑料的烘盘内放在红外线烘箱内进行烘干。清洗好的多晶硅不能长时间浸入高纯水中，高纯水在空气中放置时间过长，空气中的灰尘和 CO₂ 会进入高纯水，污染多晶硅，降低洗涤效果，影响多晶硅的纯度。

坩埚一般用高纯水冲洗数次后就可达到要求，也可用热的高纯水冲洗可以增加洗涤效果，冲洗到高纯水呈中性时即可放入烘盘送入红外线烘箱烘干。

烘干冷却后的多晶硅或坩埚，按要求放入清洗干净的塑料袋内，也可放入专门的塑料盒子里封好备用。

此外，苯、丙酮等有机溶剂的蒸汽对人身有害，盐酸、硝酸、王水、氢氟

酸对人体有很强的腐蚀性和毒性，这些酸液溅在皮肤上能引起严重烧伤。尤其是氢氟酸，烧伤的伤口难以痊愈，因此使用这些化学药品时要特别小心，必须戴上橡皮手套，在通风橱内的塑料容器中进行。盐酸、硝酸、王水的蒸汽以及它们在反应中的产物如 HCl 、 SO_3 、 SO_2 、 NO_2 、 N_2O_5 、 Cl_2 、 HF 等气体，对人的眼、鼻、喉都有强烈的刺激作用和不同毒性。氢氟酸对骨骼造血神经系统、牙、皮肤等都有毒害。皮肤上溅着盐酸、硝酸等，应立即用大量自来水冲洗，再用 5% 的碳酸氢钠溶液冲洗。皮肤被氢氟酸烧伤，立刻用大量自来水冲洗，再用 5% 碳酸氢钠溶液冲洗。皮肤被氢氟酸烧伤，立刻用大量自来水冲洗，再用 5% 碳酸氢钠溶液洗，最后用二份甘油和一份氧化镁制成的糊状物敷上，或用冰冷的饱和硫酸镁溶液洗，严重的应送到医院治疗。

总之，在进行腐蚀时要特别小心，做到安全操作，严防事故发生。

§ 6 籽晶和籽晶定向

籽晶是生长晶体的种子，也叫晶种，用籽晶引单晶，就是在将结晶的熔体中加入单晶晶核。籽晶是否是单晶，是生长单晶的关键，用不同晶向的籽晶做晶种，会获得不同晶向的单晶，用 $[111]$ 晶向的籽晶做晶种，生长的单晶是 $[111]$ 晶向的单晶；用 $[100]$ 晶向的籽晶做晶种，生长的是 $[100]$ 晶向的单晶。

籽晶一般采用硅单晶切成，断面呈每边长 5 毫米的正方形，长度约 50 毫米。也有籽晶断面为 8 毫米左右的正方形，长度达 100 毫米。

拉制硅单晶用籽晶引晶时，籽晶与硅熔体有一个熔融过程，称为接种。接种时，一部分籽晶要融入硅熔体，如果籽晶所含的杂质比熔硅高，一部分杂质会进入硅熔体，使籽晶附近熔体杂质浓度升高，为了保证硅单晶的质量，籽晶所含杂质应与生长的硅单晶所掺杂质型号相同，并且应低于生长硅单晶的杂质浓度。

拉制的硅单晶沿 $[111]$ 晶向生长的有三条对称的棱线，沿 $[100]$ 晶向生长有四条互成九十度角的棱线。

由于切割籽晶时的种种原因，籽晶正方向与要求的 $[111]$ 或 $[100]$ 方向存在一个偏离角度。角度的大小和偏离方向必须进行定向测量。

籽晶定向有三种方法，X 射线照象法，单色 X 射线衍射法和光图象法。由于 X 射线照象法和单 X 射线衍射法定向操作复杂，设备昂贵，硅单晶生产中一

般不采用。而常用操作方便而设备简单的光图象法。

光图象法定向根据晶体解理面的光反射性和晶体结构的对称性实现晶体定向。当束较细的平行光照射到经过一定方法处理的晶体断面时，晶体断面上按一定对称性方向排列的解理面产生反射。不同结构的晶体和不同结构的晶面，反射光在光屏上形成不同的光图象。转动晶体调整光图象的形状和位置，就可以测出晶体取向。

硅单晶是金刚石结构晶体，在准备以 $[111]$ 晶向生长的硅单晶断面上， (111) 面和 $\{111\}$ 面族的另外三个晶面（即： $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 和 $(1\bar{1}\bar{1})$ 晶面）间的夹角关系和对称关系完全相同，面 $\{111\}$ 晶面族都是解理面。如果我们对 (111) 面进行机械处理和化学处理，断面上的几组倾斜解理面会同时显露出来，每组解理面被显露成许许多多平行的微小解理面。当一束平行光照射到它们上面时，这几组解理面会按所处的对称位置而产生光反射。一个小解理面对入射光束产生一小束小的反射光，落在光屏上形成一个小的反射光点，在入射光束所照射的整个面积内，所有的相互平行的微小解理面都朝一个方向反射光束，光屏上许多反射小光点叠加起来，组成了所测晶体断面的光图象（如图—a）。入射光束的中心附近光强度较大，边缘处较小，因此，光照射面积上，处于中心位置附近参加反射的小解理平面较多，反射光最强。边缘附近参加反射的小解理平面也较少，所以光屏上看到象菊花瓣一样的光图象。花瓣的中部光强度大，范围宽，花瓣的两端光强度较小，范围较窄。准确 $[100]$ 取向生长的硅单晶断面， (100) 取向平面和另外四个 $\{111\}$ 面间的夹角和对称性完全相同。硅的解理面是 $\{111\}$ 面， (100) 断面进行化学处理可使四组解理面同时显露，一束细的平行光束照到面上时，四组解理面按其所处的对称位置产生光反射，光屏上看到光的反射（如图—b）花样，花样的对称性和四解理面投影的对称性一致。

对 $[110]$ 取向的硅晶体断面，经处理后也能看到和其解理面投影对称性完全一样的反射花样（如图—c）。

(111) 直拉硅单晶，籽晶端取向为 $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 方向，而晶体尾端取向为 $[111]$ ， $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 取向晶体，晶体籽晶端和尾端取向无区别。

偏离 $\langle 111 \rangle$ ， $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向的籽晶或硅单晶，经过机械处理和化学处理后用光图象法定向，把籽晶或硅单晶放在单晶定向仪上在光原照射下，定向仪的

反射屏幕上，光象图中心点偏离透射子一段距离 X。

如果晶体端面与光屏距离为 l，根据几何光学入射角等于反射角原理，实际晶体方向与其中心轴正向偏角 Φ 由下式求出：

$$\operatorname{tg}\Phi = \frac{x}{l} \qquad \Phi = \operatorname{arctg} \frac{x}{2l}$$

若 $l = 200$ 毫米 $x = 6$ 毫米

$$\text{则 } \Phi = \operatorname{arctg} \frac{x}{2l} = \operatorname{arctg} \frac{6}{2 \times 200} = \operatorname{arctg} 0.015 \qquad \Phi = 50'$$

应该指出，晶体（或籽晶）轴向确定后， Φ 角就可确定。换句话说，晶体（或籽晶）的轴向一旦确定，光图象法确定的晶体（或籽晶）非正向偏角与晶体端面的几何形状无关。

用光图象法进行籽晶定向时，首先用 303#左右的金刚砂粗磨籽晶端面或将籽晶端面用 100#金刚砂喷砂处理，用清水将端面清洗干净，放在化学腐蚀液中进行腐蚀，用水清洗后再烘干，最后将籽晶放在激光定向仪上进行定向。

光图象法定向腐蚀液配方（硅）

| 晶面 | 腐蚀液成份 | 比例 | 腐蚀条件 |
|------------|------------------------------------------------------|--------------|-----------|
| (111) | NaOH: H ₂ O | 5 克: 95 克 | 煮沸 4~6 分钟 |
| (111)(100) | NaOH: H ₂ O | 10 克: 90 克 | 90°C 5 分钟 |
| (111) | HF: H ₂ O ₂ : H ₂ O | 1: 1: 3 (体积) | 1 分钟 (室温) |
| (111) | KOH: H ₂ O | 5 克: 95 克 | 煮沸 4~6 分钟 |
| (110) | HNO ₃ : HF | 2: 1 (体积) | 1 分钟 |

把带旋转角载物台的垂直轴和水平轴转动到角标 0° 位置，然后将一块平面镜紧贴载物台端部 A 处，使平行光束照射在平面镜上，调整平行光束的上下、左右位置，使平面镜反射到光屏上的光点与光屏上透光的小孔恰好重合，光屏的中心就是透光小孔。将籽晶侧面紧贴载物台凹槽侧面，籽晶端面和载物台端面对齐，调整载物台前后和上下距离，使平行光束照射在籽晶端面上，在光屏上就会出现籽晶取向的光象图。测出光象图中心点到光屏中心小孔的距离 X 和光屏到载物台端面的距离 l，即可算出籽晶偏离取向的角度。籽晶取向角度偏向什么方向也需知道，但对硅籽晶影响不大，不再详细讨论。

§ 7 拉晶过程

(一) 装炉前的准备

在高纯工作室内,戴上清洁处理过和薄膜手套,将清洁处理好的定量多晶硅,放入洁净的坩埚内,还可以用四氟塑料包裹的不锈钢镊子把清洁处理好的多晶夹入洁净的坩埚内,坩埚内的多晶硅堆成馒头形。装料较多的单晶炉(投料量大于2公斤),一般把坩埚放入经过清洁处理的单晶炉后,再装多晶硅。用万分之一光学天平称好掺杂剂,放入清洁的小塑料袋内。打开炉门,取出上次拉的硅单晶,卸下籽晶夹,取出用过的石英坩埚,取出保温罩和石墨托碗,用毛刷把上面的附着物刷干净。用尼龙布(也可用毛巾)沾无水乙醇擦干净炉壁、坩埚轴和籽晶轴。擦完后,把籽晶轴、坩埚轴升到较高位置,最后用高压空气吹洗保温罩、加热器、石墨托碗。值得指出的是,热系统中如果换有新石墨器件,必须在调温真空下煅烧一小时,除去石墨中的一些杂质和挥发物。

(二) 装炉

腐蚀好的籽晶装入籽晶夹头。籽晶夹头有卡瓣式和捆扎式,无论采用哪种结构形式,籽晶一定要装正、装牢。否则,晶体生长方向会偏离要求晶向,也可能拉晶时籽晶脱落、发生事故。

将清理干净的石墨器件装入单晶炉,调整石墨器件位置,使加热器、保温罩、石墨托碗保持同心,调节石墨托碗,使它与加热器上缘水平,记下位置,然后把装好的籽晶夹头和防渣罩一起装在籽晶轴上。将称好的掺杂剂放入装有多晶硅石英坩埚中(每次放法要一样),再将石英坩埚放在石墨托碗里。在单晶炉内装多晶硅时,先将石英坩埚放入托碗,然后可按装多晶步骤往石英坩埚内放多晶块,多晶硅装完后,用塑料布将坩埚盖好,再把防渣罩和装好籽晶的夹头装在籽晶轴上。

转动坩埚轴,检查坩埚是否放正,多晶硅块放的是否牢固,一切正常后,坩埚降到熔硅位置。

拉制掺杂剂是纯元素锑、磷、砷易挥发金属的单晶硅,不能将掺杂剂预先放入石英坩埚,必须放在掺杂勺内,才能保证掺杂准确。

一切工作准确无误后,关好炉门,开动机械泵和低真空阀门抽真空,炉内真空达 5×10^{-1} 毛时,打开冷却水,开启扩散泵,打开高真空阀。炉内真空升到 1

$\times 10^{-3}$ 托时，即可加热熔硅。在流动气氛下和减压下熔硅，单晶炉内真空达到 10^{-1} 托时关闭真空泵，通入高纯氩气 10 分钟，或者一边通入高纯氩气，一边抽空 10 分钟，即可加热熔硅。

（三）熔硅

开启加热功率按钮，使加热功率分 2-3 次（大约半小时）升到熔硅的最高温度（约 1500°C ），熔硅时，特别注意真空度的高低，真空低于 10^{-2} 托时，应暂时停止加温，待真空回升后，再继续缓慢加温；多晶硅块附在坩埚边时应进行处理；多晶硅块大部分熔化后，硅熔液有激烈波动时必须立刻降温。一般说来，在流动气氛下或在减压下熔硅比较稳定。熔硅温度升到 1000°C 时应转动坩埚，使坩埚各部受热均匀。当剥一块直径约 $\Phi 20$ 毫米的硅块时，逐渐降温，升高坩埚，较快降到引晶功率，多晶硅会全部熔完后，将坩埚升到引晶位置，同时关闭扩散泵和高真空阀门，只开机械泵保持低真空，转动籽晶轴，下降籽晶至熔硅液面 3-5 毫米处。减压下拉晶，关闭高真空后以一定流量通入高纯氩气，同时调整低真空阀门使炉膛保持恒定真空。流动氩气下拉晶，硅熔化完后，同时关闭机械泵、扩散泵、高真空和低真空阀门，以一定流量通入高纯氩气，调整排气阀门，使炉膛保持一定的正压强，转动籽晶轴，降下籽晶。如果用掺杂勺掺杂，关闭真空泵、扩散泵、真空阀门后，通入炉膛高纯氩气，到达 0.3-0.4kg 压强，把掺杂勺移到坩埚中心，将掺杂剂倒入坩埚，移回掺杂勺，使籽晶转动下降。

（四）引晶

多晶硅全部熔完后，籽晶下降到距离熔硅 3-5 毫米处烘烤两三分钟，使籽晶温度接近熔硅温度，籽晶再下降与熔硅接触，通常称此过程为“下种”。

下种前，必须确定熔硅温度是否合适，初次引晶，应逐渐分段少许降温，待坩埚边上刚刚出现结晶，再稍许升温使结晶熔化，此时温度就是合适的引晶温度；也可以观察坩埚边效应，确定引晶温度，所谓坩埚边效应，就是坩埚壁上熔硅的液面起伏现象，温度高时，坩埚与熔硅反应，生成一氧化硅气体逸出熔硅液面，带动坩埚边的熔硅起伏，温度越高，硅与二氧化硅反应越激烈，起伏越厉害。



通过观察坩埚边液面的起伏情况，可以判断熔体温度的高低，熔硅沿坩埚壁上爬，顶端出现隐隐约约的小黑点或细黑丝时的温度基本上就是引晶温度。用观

察坩埚边效应的方法确定引晶温度，必须有较丰富的拉晶经验，一般不采用。

不是初次引晶，可参照上次引晶温度（加热功率表刻度），稍稍升高或降低，就很容易找到合适的引晶温度。

无论用哪种方法确定的引晶温度都不很准确。准确的引晶温度只有籽晶和熔硅接触后才能确定。也就是说，准确的引晶温度必须用籽晶试验才能确定。一般说业，下种后籽晶周围马上出现一片白色结晶，而且越来越大，熔硅温度偏低，应立即升温。下种后籽晶周围马上出现光圈，而且籽晶与熔硅接触面越来越小，光圈抖动厉害，表示温度偏高，应立刻降温，否则会熔断，这种情况有两种可能：一是实际加热功率偏高，应适当降低功率，隔几分钟再下种；一是由于熔硅和加热器保温系统热惰性引起的，说明硅熔完后下种过急，温度没有稳定，应稳定几分钟后再次下种。

合适的引晶温度是籽晶和熔硅接触后，籽晶周围逐渐出现光圈，最后光圈变圆。若籽晶是方形，籽晶和熔硅接触的四条棱变成针状，面上呈圆弧形，圆弧直径略小于籽晶断面的棱长。

温度合适后，提拉籽晶，开始提拉缓慢，籽晶上出现三个均匀分布的白点（ $\langle 111 \rangle$ 晶抽的单晶），或者四个对称分布的白点（ $\langle 100 \rangle$ 晶向单晶），或者两对称分布的白点（ $\langle 110 \rangle$ 晶向单晶），引出的晶体是单晶，引晶过程结束。引晶时的籽晶相当于在硅熔体中加入一个定向晶核，使晶体按晶核方向定向生长，制得所需要晶向的单晶，同时晶核使晶体能在过冷度小的熔体中生长，自发成核困难，容易长成单晶。

（五）缩颈

引现单晶后，开始缩颈。缩颈是为了排除引出单晶中的位错。下种时，由于籽晶和熔硅温差大，高温的熔硅对籽晶造成强烈的热冲击，籽晶头部产生大量位错，通过缩颈，使晶体在生长中将位错“缩掉”，成为无位错单晶。缩颈方法有两种：快缩颈和慢缩颈。慢缩颈熔体温度较高，主要控制温度，生长速度一般为0.8~2毫米/分。快缩颈熔体温度较低，主要控制生长速度，生长速度一般为2~6毫米/分。沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的硅单晶，细颈的长度等于细颈直径的4~5倍。

（六）放肩和转肩

细颈达到规定长度后，如果晶棱不断，立刻降温，降拉速，使细颈逐渐长大

到规定的直径，此过程称为放肩。放肩有慢放肩和放平肩两种方法。慢放肩主要调整熔硅温度，缓慢降温，细颈逐渐长大，晶体将要长到规定直径时开始升温，缓慢提高拉速，使单晶平滑缓慢达到规定直径，进入等直径生长。慢放肩主要通过观察光圈的变化确定熔硅温度的高低。缩颈—放肩—等直径，光圈的变化为：闭合—开口—开口增大—开口不变—开口缩小—开口闭合。熔硅温度低，单晶生长快，光圈开口大；熔硅温度高，单晶生长慢，光圈开口小。

放平肩的特点主要控制单晶生长速度，熔体温度较低（和慢放肩相比）。放肩时，拉速很慢，拉速可以是零，当单晶将要长大到规定直径时升温，一旦单晶长到规定直径，突然提高拉晶速度进行转肩，使肩近似直角，进入等直径生长。

（七）等直径生长和收尾

硅单晶等直径生长中，随着单晶长度的不断增加，单晶的散热表面积也越大，散热速度也越快，单晶生长表面熔硅温度降低，单晶直径增加。另一方面，单晶长度的不断增加，熔硅则逐渐减少，坩埚内熔硅液面逐渐下降，熔硅液面越来越接近加热器的高温区，单晶生长界面的温度越来越高，使单晶变细，要想保持单晶等直径生长，加热功率的增加或减少，要看这两个过程的综合效果。一般说来，单晶等直径生长过程是缓慢降温过程，在单晶等直径生长过程中，为了减少降温幅度或不降温，逐步降低拉速，连续升高坩埚，可达到目的。坩埚升高快慢和拉晶速度降低的多少主要影响加热功率的变化，坩埚上升速度快，保持单晶等直径生长，可以少降温，拉晶速度降低较快，可以不降温甚至可以升温。单晶炉一般都有温度和单晶等直径控制系统。当单晶进入等直径生长后，调整控制等直径生长的光学系统，打开电气自动部分，使其单晶炉自动等径拉晶。

当熔硅较少后，单晶开始收尾。尾部收得好坏对单晶的成品率有很大影响。特别<111>晶向生长的单晶，尾部收得好，可以大大提高单晶的成品率。单晶拉完后，由于热应力作用，尾部会产生大量位错，沿着单晶向上延伸，延伸的长度约等于单晶尾部的直径，单晶尾部直径大，位错向上延伸的长，单晶成品率会大大降低，因此尽量缩小单晶尾部的直径。<100>晶向生长的单晶，尾部收得好坏，对单晶成品率影响不大，有些单晶，例如电阻率在 10^{-3} 欧姆·厘米重掺铋单晶，收尾好坏，对单晶成品率毫无影响。

单晶硅有两种收尾方法：慢收尾和快收尾。

慢收尾时要慢升温，缓慢提高拉速或拉速不变，使单晶慢慢长细。完成收尾后，把单晶提离熔体约 20 毫米。快收尾主要升温快，拉晶速度高，单晶很快收缩变细。完成收尾后，使单晶脱离熔体约 20 毫米。

(八) 停炉

单晶提起后，马上停止坩埚转动和籽晶轴转动，加热功率降到零位。停掉加热电流，关闭低真空阀门，排气阀门和进气阀门，停止真空泵运转，关闭所有控制开关。晶体冷却 1-2 小时后，拆炉取出晶体，送检验部门检验。

§ 8 拉晶过程中的异常情况及其处理

一、熔硅时出现的一些异常情况：

挂边和搭桥。所谓挂边指硅绝大部分熔完后，硅熔体上面坩埚边上粘有硅块的现象。搭桥指硅将熔完时，部分硅块在硅熔体上面形成一座“桥”。产生挂边和搭桥一是坩埚内多晶硅装的不合要求，二是熔硅时坩埚位置太高，过早的提高坩埚位置和过早的降温都容易产生挂边和搭桥。出现挂边或搭桥要及时处理，首先降低坩埚位置，快速升高温度，一旦挂边和搭桥消失，快速降温，快速升高坩埚，避免产生硅跳。

二、硅跳。

所谓“硅跳”，指熔硅在坩埚中沸腾现象。厉害的硅跳熔硅跳出坩埚外，飞溅在加热器、保温罩、石墨托碗和单晶炉壁上，使石墨器件损坏，严重硅跳会烧坏单晶炉底。

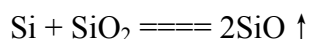
有三种情况可以产生硅跳：多晶硅中有氧化夹层或封闭的气泡；坩埚底部有封闭气泡和熔硅时温度过高。多晶硅在高温熔化时，坩埚底部的气泡壁破裂或多晶硅的气泡中气体放出，气体体积激烈膨胀，由于在真空下熔硅，气泡体积激烈增加。若气泡原来体积为千分之一毫升，外界压力为 760 毛，温度为 20℃，真空熔硅时，外界压力为 10^{-3} 毛，温度为 1420℃（忽略熔硅的压力），则气体体积增大为：

$$V_2 = \frac{P_1 r_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{P_2} = \frac{760 \times \frac{1}{1000} \times (273 + 1420)}{(273 + 20) \times 10^{-3}}$$

$$V_2 = 4391 \text{ 毫升}$$

气体体积增大四百多万倍，气体体积的突然膨胀，使熔硅沸腾，喷出坩埚，产生硅跳。

熔硅如果温度过高，达到硅沸点熔硅也会沸腾。同时，温度过高，加快熔硅和石英坩埚反应，产生一氧化硅气泡产生硅跳。



为了避免熔硅时产生硅跳，应仔细挑选多晶硅和石英坩埚，熔硅温度不要太高，一般在 1500℃~1600℃，最好在流动气氛下熔硅。处理挂边和搭桥时注意及时降温，防止熔硅温度过高产生硅跳。

三、突然停电，熔硅时未通水。

熔硅或拉晶时，突然停电，要采取以下措施。在真空下熔硅或者拉晶时，首先关闭真空阀门，打开放气阀（电磁阀会自动关闭，同时放气），然后提起单晶，把所有开关、旋钮旋到零位。停电时间短，来电后，立即送电，继续加热熔硅。如果拉出了一段单晶，应加温把单晶熔化，重新引晶。停电时间较长，要缓慢升高坩埚，防止熔硅凝固时胀坏石墨托碗和加热器。气氛下熔硅或拉晶突然停电后，首先把所有的开关旋钮放到零位，以后的处理办法和在真空下相同。

熔硅或拉晶过程中，突然停水或没通冷却水就加热熔硅的现象很少发生。一般单晶炉都装有水压继电器，单晶炉不通水，加热电源送不上。有些直拉单晶炉无些装置，若单晶炉某些部分冷却水管道阻塞，使单晶炉某些部分温度升高，温度升高厉害只有停炉，千万不能突然通水，水遇高温后立即汽化，体积突然膨胀，可能出现爆炸事故。单晶炉加热时间不长，温升不高时，可以快速大量通水，待炉温正常后，再调整水压。

四、温度振荡。

多晶硅熔完后，无任何机械振动干扰，熔硅表面发生波动的现象，称为温度振荡。

坩埚中的熔硅某点的温度是变化的，除了受加热温度和散热条件等因素影响外，熔硅中的不稳定对流也会引起温度变化。充分的对流往往表现为湍流形式，从而造成硅熔体无规则的起伏产生周期性的温度振荡。

多晶硅熔完后骤然升起坩埚，坩埚内熔硅温度发生很大变化，形成很大的温度梯度，靠近坩埚边的熔硅向坩埚中心流动，产生环状波纹，波纹的高低与波动

周期和熔硅温度梯度大小、坩埚内熔硅的多少有关。适当调整热场，改变坩埚位置，熔硅时缓慢升高坩埚等措施，可以避免产生温度振荡。

五、放肩时坩埚边结晶

拉晶放肩时可能在坩埚边产生结晶，不及时处理，结晶会逐渐长大，严重影响单晶生长。产生这种情况主要是熔硅表面过冷度太大，产生熔硅表面过冷度太大的原因主要是热场纵向梯度小或放肩时降温太大造成的。增大热场纵向温度梯度，降低拉速，小幅度降温，可以避免放肩时坩埚边结晶。一旦坩埚边出现结晶，要适当升高温度，降低拉速，使结晶缓慢熔化，结晶熔完后，继续进行正常拉晶。

§9 直拉单晶炉保养和维修简介

直拉单晶炉要经常保养，才能保持正常地长期运转。保养主要有以下几个方面。

(一) 每次开炉前把籽晶轴和坩埚轴擦干净，在轴密封部分注入少量的扩散泵油，保持润滑良好。

(二) 籽晶轴和坩埚轴的转动丝杠和滑运轨道经常注入润滑油。

(三) 籽晶轴和坩埚轴的密封圈经常清洗，避免脏物聚集，保持良好的密封。

(四) 机械泵定期更换泵油，保证泵的良好运行，减少泵的磨损。

(五) 定期清洗单晶炉的观察窗，保持良好的观察状态。

直拉单晶炉维修主要有以下几个方面。

(一) 籽晶轴和坩埚轴颤动。一般说来，籽晶轴和坩埚轴颤动主要原因有以下几条。(a) 密封圈过紧，润滑不变，密封部分有脏物。(b) 电机转矩小。(c) 籽晶轴或坩埚轴不垂直。(d) 传动丝杠弯曲或部分螺纹有问题。这些故障一般都不难解决。

(二) 漏油漏真空

漏油或漏真空一般发生在籽晶轴或坩埚轴密封部分。一是密封圈过大，不能很好密封；二是密封圈和凹槽接触不好；再就是密封圈有脏物堆集，都能引起单晶炉漏油漏真空。单晶炉真空机组的阀门由于经常开关磨损也容易引起漏真空。单晶炉发现漏油或漏真空，首先找出原因，针对情况进行维修。当然，真空泵出故障，只需修理真空泵就可以了。

(三) 漏水

单晶炉膛漏水会使单晶氧化，严重影响单晶质量。漏水和漏真空现象有些相似，一般情况泵抽不到需要的真空度，有时漏水也能抽到需要的真空度，但加热熔硅时真空度会突然下降。漏水的明显特征是单晶产生氧化，单晶颜色发白。

寻找漏水点，首先把炉膛擦干净，关闭炉门，通冷却水，抽真空，然后打开炉门，在灯光照耀下，仔细检查，出现水珠处就是漏水点，用氦气质谱检漏仪迅速准确检查出漏水点。

思考题

- 1、用直拉法拉制硅单晶常用的有哪几种工艺？各种工艺特点是什么？
- 2、目前多晶硅有几种生长方法？
- 3、多晶硅、石英坩埚和掺杂剂在拉制单晶前如何进行清洁处理？
- 5、籽晶如何进行定向？画出硅单晶[111]、[100]、[110]晶面定向产生的光象图。
- 6、画出直拉单晶硅生产工艺流程图。
- 7、用直拉法生长单晶硅有几种掺杂方法？各有什么优缺点？
- 8、怎样找初如引晶温度？
- 9、接种和缩颈操作要点是什么？
- 10、放平肩的操作要点。
- 11、如何防止产生硅跳、挂边和搭桥？一旦出现如何处理？
- 12、什么是温度振荡？如何消除温度振荡？
- 13、拉晶时突然停电如何处理？
- 14、直拉单晶炉经常进行哪些保养？

第六章 硅单晶电阻率和掺杂计算

§1 杂质的溶解和扩散

一般说来，一种元素在其他物质中溶解有一定限度。某元素在某种物质中的溶解度的大小和两种物质的结构、分子间力的大小和类型有关。不同杂质在硅中的固溶度差别很大。两种元素原子半径差别越大，溶解度越小；原子外层电子数差别越大，溶解度也越小。制备硅单晶掺的杂质，必须考虑杂质在硅中的固

溶度。单晶硅的电阻率越低，越要掺在硅中固溶度大的元素。几种掺杂元素在硅中最大固溶度如下表。

晶种常用参数元素在硅中最大浓度

| 杂质元素 | 硼 (B) | 铝 (Al) | 镓(Ga) | 磷 (P) | 锑 (Sb) | 砷 (As) |
|---------------------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|----------------------|----------------------|--------------------|
| 杂质浓度 原子/cm ³ | 3×10^{20} | 2.3×10^{18} | 9×10^{18} | 2.8×10^{19} | 1.7×10^{19} | 5×10^{19} |
| 相应电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 0.0005 | 0.035 | 0.012 | 0.0025 | 0.004 | 0.0012 |

杂质溶解，杂质原子不断向四周散开，称为扩散。微观察分析表明，所谓扩散，是物质内部热运动导致的原子或分子的迁移过程；宏观观察表明，在有浓度梯度、化学位梯度、应力梯度或其他梯度存在的条件下，借热运动可以引起物质宏观定向输送的过程称为扩散。扩散不仅在气体或液体中进行，在固体中也可以进行。

用于描述扩散规律的是菲克 1855 年通过观测得到的菲克第一定律。扩散过程中，物质的扩散流量，即单位时间内通过单位横截面积所输送的物质质量是和这个物质横跨这一截面的浓度成正比的。

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

其中 J 表示一组元的扩散流量； $\frac{dc}{dx}$ 表示这个组元沿 X 扩散方向的浓度梯度，D 为比例常数，称为组元的扩散系数；负号表示扩散方向与浓度梯度的方向相反，即扩散朝浓度梯度减小的方向进行。在数值上，扩散系数 D 是浓度梯度等于 1 时的扩散流量，D 值的大小决定扩散速度的快慢，它是决定扩散过程的一个重要物理量，D 知道后，许多有关扩散问题就很容易解决。几种常见杂质元素在硅中的扩散系数如下：

常见杂质在硅中的扩散系数

| | | | | | | | |
|--------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 元 素 | 硼 (B) | 铝 (Al) | 镓(Ga) | 铟 (In) | 碲 (Te) | 磷 (P) | 砷 (As) |
| 在硅中扩散系数 D(1200°C) | 4×10^{-12} | $10^{-10} \sim 10^{-12}$ | 4.1×10^{-12} | 8.3×10^{-13} | 8.3×10^{-13} | 2.8×10^{-12} | 2.7×10^{-13} |
| 元 素 | 锑 (Sb) | 铋 (Bi) | 锂 (Li) | 铜(Cu) | 金 (Au) | 锌 (Zn) | 铁 (Fe) |
| 在硅中扩散系数 D (1200°C) | 2.7×10^{-13} | 2×10^{-13} | 1.3×10^{-5} | $\sim 10^{-5}$ | $\sim 10^{-6}$ | 10^{-6} | 1×10^{-6} |

菲克第一定律是一个普遍的规律。扩散在稳定条件下进行，即 dc/dx 和 J 皆不随时间变化，进行扩散时，应用菲克第一定律很方便。实际上，扩散条件实际都不稳定，直接测定 J 或 dc/dx 比较困难，更不容易确定扩散系数 D ，因此必须用菲克第二定律。

$$\frac{dc}{dt} = -D_x \frac{d^2c}{dx^2}$$

扩散在三维空间进行时，

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D_x \frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(D_y \frac{dc}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(D_z \frac{dc}{dz} \right)$$

浓度梯度对于 a 点是球对称， c 随着径向距离 r 变化，公式变为：

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right)$$

扩散对于圆柱轴径向对称时

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} \right)$$

稳定扩散时， $\frac{dc}{dt} = 0$ ，则

$$\frac{d^2c}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dc}{dr} = 0 \quad c = A \ln r + B$$

加入适当的边界条件可求出 A 与 B ，若 $r=r_0$ 处， $c=c_0$ ， $r=r_1$ 处 $c=c_1$ 则

$$c = \frac{c_0 \ln(r_1/r) + c_1 \ln(r/r_0)}{\ln(r_1/r_0)}$$

上面公式都是 D 为常数时导出的。相似单晶硅生长工艺实际情况在工艺分析中用处较广。

§2 影响杂质扩散因素

扩散是物质内部原子或分子的热运动引起的，是原子或分子的热运动的一种宏观现象。

静止恒温的熔体中，溶质的运动，主要是扩散，流动熔体溶质的运动主要是对流。晶体（金属和非金属晶体）原子都具有自己的空间点阵，每个原子周围又有由晶体结构类型决定的各自相邻原子，特别在一些配位数大致密度高的晶体中，原子的晶格点阵密集排列，这些原子即使有较高能量，有跳动（扩散）能力，如果没有跳动的适当位置，原子也不能扩散。由此可见，扩散不仅受原子热运动制约，还要受晶体结构影响。

不同的晶体结构，晶体的原子跳动方式也不同，常见的有间隙扩散、轮换扩散、空位扩散。

如图：

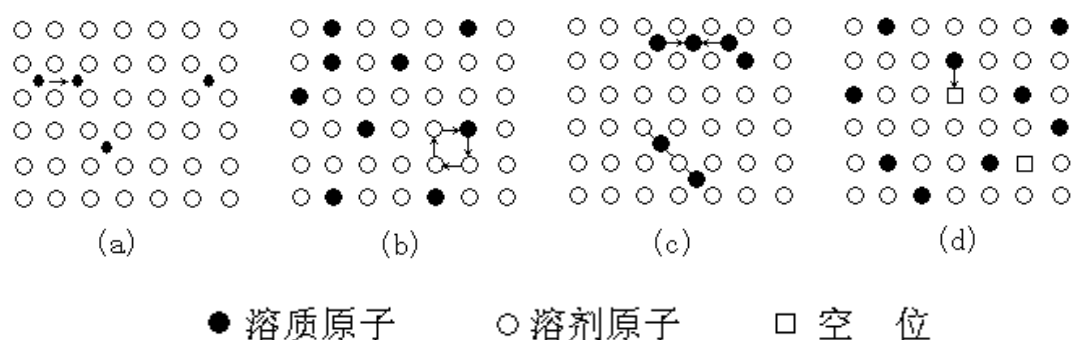


图 (a) 是间隙固溶体。一个溶质原子由所占据的间隙位置跳到邻近空着的间隙位置上进行扩散，或者在代位固溶体中，溶质或溶剂原子跳入间隙位置，然后再跳到其他间隙位置。如图 (c)，这充利润留成为间隙扩散。

间隙扩散时，溶质原子由一个间隙位置跳到另一个邻近的间隙位置，中间须对过一个溶剂原子间的狭缝，扩散原子必须具有较高的能量，因此扩散较困难。相邻的三个原子或四个原子同时进行环形旋转式的位置交换如图 (b)，称为轮换扩散。这种顺序转移的方式引起晶格畸变小，原子扩散需要能量少，金属晶体中这种扩散方式较多。多数晶体都含有一定量的空位，原子逐步向邻近的空位跳动迁移，称做空位扩散。原子跳入空位所需的能量较小，无论在固体、液体或纯金

属中，这种扩散的可能性最大。

晶体结构不同扩散速度不同，晶体温度是影响扩散的决定因素温度越高，原子的能量越高，扩散速度越快，扩散速度越快；晶体的结构缺陷和空位也会使扩散速度加快；位错相当于一条线性畸变区，原子沿着位错线迁移比较容易，位错常常是晶体扩散的渠道。

扩散既可以在晶体内部进行，也可以沿自由表面、沿晶界、相界或其它界面进行。一般说来，表面的扩散系数最大，晶体的扩散系数最小，晶界的扩散系数介于二者之间。由于晶体表面及晶界原子排列的规律性较差，能量较高，原子扩散所需的激活能较低，所以晶体表面和晶界扩散系数比晶体内部大。同一种晶体不同晶向扩散速度也不相等。晶体空间点阵中，原子在点阵上或点阵间隙之间进行扩散，而空间阵在各个方向上原子排列密度不同，各个方向上原子跳动机会和跳动频率有差别，因此在各个方向上扩散速度就有差别。

总之，扩散过程是一个复杂过程，影响扩散的因素既多又复杂，必须分析具体扩散过程，才能得到较符合实际的结果。

§3 杂质蒸发

无论液体或者熔体，在合适的温度下，溶剂和溶质总是要蒸发，特别是在真空条件下，蒸发现象尤其显著，因此，蒸发必定影响溶质在溶液的分布和溶液的杂质浓度。

从分子运动的观点看，液体表面的微粒以很大的速度运动，能够克服表面层其它微粒的吸引，逸出液面相当远的距离，超出了微粒作用的范围，不再受表面微粒吸引，形成为蒸汽原子的现象叫蒸发。

液体表面积大，相同时间里从液面逸出的微粒数增多。所以，液体表面越大，蒸发越快。温度升高，液体微粒运动的速度增大，能够从液面逸出的微粒增加，所以液体的温度愈高，蒸发速度愈大。

逸出液面上部空间的蒸汽原子可能和其它原子发生碰撞回到液体里，如果把液面上的蒸汽很快地排走，或者减小液面上的气体的外压力，即减少少气体分子数，那么蒸汽原子被撞回液体的机会减少，蒸发速度增大。

很明显，蒸发速度随着蒸气接近于饱和蒸气压而降低，减小的速度与液体上部空间的大小和蒸气在空间的扩散的扩散速度有关。液体上面蒸气压力小于给定

温度下的平衡压力时，蒸发作用将在任何给定温度下进行到底；液体上面气体的压力增大，蒸气在界面层的扩散发生困难，蒸发过程受到阻碍，蒸发困难。

真空中进行蒸发时，蒸发速度与液面上气压成反比例增大。必须指出：液体在某温度的饱和蒸发压决定于液体性质，温度和液体表面曲率，与液上面其它气体压力无关。熔体是合金，影响某种成份蒸发速度 是此成分在液体上面的分压。

朗格缪尔根据气体分子运动理论，导出液体在真空中的蒸发速度常数如下：

$$E_0 = \frac{1}{4} nm\bar{v} = \frac{1}{4} \frac{N_0 P}{RT} \frac{M}{N_0} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$E_0 = \frac{1}{4} \frac{PM}{RT} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 5.833 \times 10^{-2} P \sqrt{\frac{M}{T}} \text{克} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{秒}^{-1}$$

式中：

$\frac{M}{N_0}$ ：每个气体分子质量

$\frac{N_0 P}{RT}$ ：单位面积上蒸发的分子个数 N（其中 V=1）

E_0 ：每秒从每平方厘米表面上蒸发出来的金属重量（克）

P：某成份在 TOK 的饱和蒸气分太（毛）

M：蒸气的分子量。

在真空蒸发过程中，蒸发速度与液体上部剩余压力有关，公式必须引入修 E 系数：

$$E = 5.833 \times 10^{-2} \beta P \sqrt{\frac{M}{T}}$$

如果液体上面某成份的分压 P_x 不能忽略，必须考虑由于微粒在蒸发层中碰撞使蒸发速度减慢的因素，蒸发速度常数公式为：

$$E = 5.833 \times 10^{-2} \times \beta \times (P - P_x) \sqrt{\frac{M}{T}}$$

熔硅中不同杂质元素的 E 值

1420°C

| 元素 | P | As | Sb | B | Al | Ga | In | Cu | Fe | Mn |
|----|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| E | 2×10^{-4} | 1×10^{-2} | 1.7×10^{-2} | 1×10^{-5} | 2×10^{-4} | 2.5×10^{-3} | 1×10^{-2} | 1×10^{-4} | 5×10^{-5} | 5×10^{-4} |

可以看出，熔硅中的杂质砷、铟、锑易于蒸发，镓、铝、磷次之，硼、铁最难蒸发。

熔硅中杂质不断蒸发，杂质浓度逐渐降低。同一硅熔液中某杂质在相同时间不相同几何形状的容器内蒸发量不同，就是说溶液中杂质蒸发量大小和蒸发表面积有关。为了表示容器中溶液杂质蒸发现律，引入蒸发时间常数。

蒸发表面积为 A 厘米²，重量为 W 克，杂质浓度为 C 的熔体，由于杂质不断地从表面蒸发量，熔体中的杂质浓度随时 t 减少，杂质浓度随时间的变化率 $\frac{dc}{dt}$ 与单位重量熔体占有蒸发表面积成正比，与杂质的浓度成正比：

$$\frac{dc}{dt} \propto -c \cdot \frac{A}{W}$$

$$\frac{dc}{dt} = -Ec \cdot \frac{A}{W}$$

E 为比例常数，即杂质的蒸发速度常数

$$\therefore \frac{dc}{c} = -\frac{A}{W} E \cdot dt \quad \ln c = -\frac{AE}{W} t + c_1$$

$$c = e^{-\frac{A}{W} Et} \cdot e^{c_1} \quad c = c_0 e^{-E \frac{A}{W} t}$$

C_0 : 熔体开始蒸发时某种杂质的浓度。

C : 经过 t 秒后熔体中某种杂质的浓度。

$$\text{当 } t = \frac{W}{AE}, \quad C = C_0 e^{-\frac{EA}{W} \cdot \frac{W}{AE}} = C_0 e^{-1} = \frac{C_0}{e}, \quad \frac{C}{C_0} = \frac{1}{e}$$

熔体蒸发时间等于 $\frac{W}{AE}$ 时，熔体中某杂质浓度等于这种杂质原来浓度的 $\frac{1}{e}$ ，称蒸发时间 $t = \frac{W}{AE}$ 为这种杂质的蒸发时间常数。蒸发时间常数反映了熔体质量，蒸发表面积和蒸发杂质元素之间的关系。

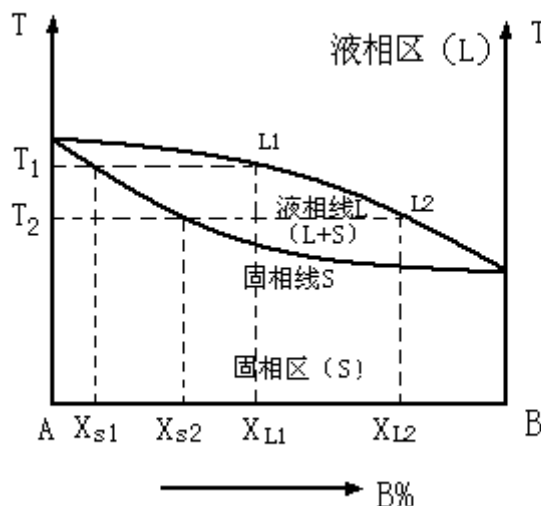
§4 杂质分凝效应

熔体各部分杂质浓度相同，进行极其缓慢的所谓平衡冷却。这样固液两相内部杂质原子通过扩散高速它们之间的浓度，但实际中不可能实现平衡冷却而总有一定冷却速度。由于固相中的杂质原子扩散速度很小，浓度高速缓慢，先凝固的与后凝固的固相杂质浓度不同，晶体中各种杂质浓度不再均匀分布，有的地方杂质浓度低，有些地方杂质浓度高，这种由杂质偏析引起的分凝现象叫分凝效应。

分凝现象是二元系（或多元系）相平衡特性，平衡时，二元系固液两相中组元的成分不等。定量描述分凝现象，需要深入分析二元系两相平衡情况。如果凝固过程足够缓慢，近似地看作平衡过程，可以用相图分析凝固过程，所谓相，就是一个系统中具有相同的物理性质和化学组成的均匀成份。相与相之间存在界面、压力温度组分浓度都可能影响二元系相的数目及状态，因此，需用三坐标立体图表示其平衡相图，但绘制比较麻烦，一般将压强固定，只用温度、浓度两个坐标的平面图表示二元系平衡相图。

A 物质和 B 物质组成的简单二元系相图。横轴表示 B 物质的原子百分数（有时用质量百分数），纵轴表示温度点表示系统只有纯 A 物质，B 点表示只有纯 B 物质，把非常缓慢冷却看作平衡过程，每个平衡过程和相图上一点或两点对应。

L 叫液相线，它代表固液平衡时液相的成分和温度，S 叫固相线，它代表固液平衡时固相的成分和温度。液相线和固相线把相图分成液相区 (L)、固相区 (S) 和液固两相共存区 (L+S)。不同物质组成的二元系统相图形状不同。当温度 T_1 时液相中 B 物质原子百分数为 X_{L1} ，固相中 B 物质原子百分数为 X_{S1} ，当温



度下降到 T_2 时，有一部分固相凝固出来，所有液相 B 物质原子百分数为 X_{S2} ，但是这种平衡过程必须做到固相中的扩散速度大于析出的固相速度，实际凝固过程比较快，先凝固出的固相中 B 物质不可能为 X_{S2} ，而比 X_{S2} 小，但是可以认为新凝固出来的固相 B 物质原子百分数为 X_{S2} ，这样， X_{S1} 和 X_{S2} 中 B 物质原子百分数不相等。经过这样凝固后，B 物质在同极中布不均，形成分凝。我们称二元系统固液两相平衡时固相浓度和液相浓度的比为平衡分凝系数。

$$K_0 = \frac{x_S}{x_L}$$

不同的物质分凝系数不同，在硅中，B 物质可以看成某种杂质，为了计算方

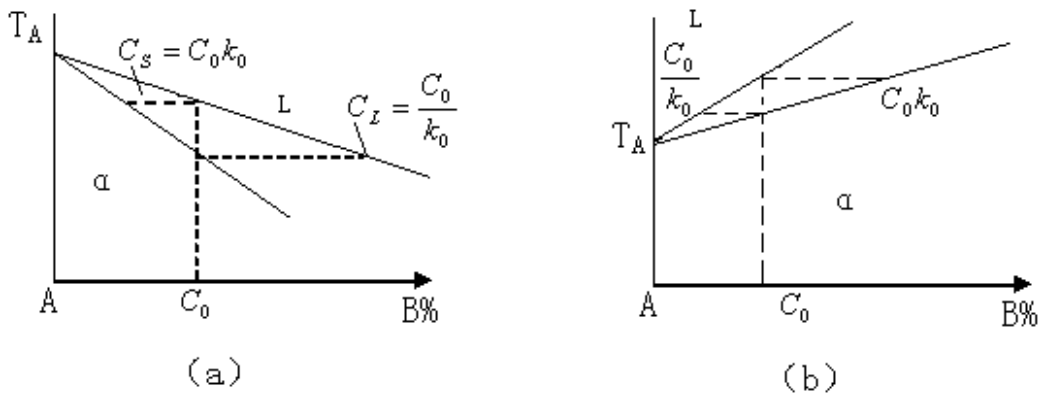
便，在硅单晶生产中，一般平衡分凝系数 K_0 用下列方式表示：

$$K_0 = \frac{C_s}{C_L}$$

C_s 和 C_L 为固相和液相的杂质重量百分比浓度。以上两定义本来相同，但是，由于固相硅和液相硅密度不同，所以约有百分之十的误差。

半导体硅材料纯度高，杂质含量很少，杂质浓度在相图上靠近零，液相线和固相线可近似用直线表示，这样，分凝系数可以看作常数

$$K = \frac{C_s}{C_L} = K_0 \quad (\text{常数})$$



靠近纯元 A 的部分相图

不同的二元系统 K_0 值不同， K_0 可以大于 1 也可以小于 1。当杂质的 K_0 小于 1 时，杂质的引入使硅熔点降低，固相中杂质浓度小，杂质在硅单晶尾部聚集。当杂质的 K_0 大于 1 时，杂质的引入使硅熔点升高，固相中杂质浓度大，杂质在硅单晶头部聚集。

硅常用掺杂元素在硅中平衡分凝系数

| 元素 | 硼 (B) | 磷 (P) | 砷 (As) | 锑 (Sb) | 铝 (Al) | 镓 (Ga) |
|---------------|---------|-------|--------|--------|--------------------|--------------------|
| $K_0=C_s/C_b$ | 0.8~0.9 | 0.35 | 0.3 | 0.03 | 2×10^{-3} | 8×10^{-3} |

从下面二元相图可以看出，随着硅中杂质元素磷、硼和锑的增加，凝固温度

逐渐降低，磷杂质增加凝固点降低最快，硼次之，铋最慢。

熔体结晶时杂质分凝效应使单晶中杂质分布不均这是它的不利方面，另一面利用杂质分凝将杂质集中在单晶的尾部或头部，达到提纯物质的目的。

§5 有效分凝

实际生产中结晶过程不可能无限缓慢，就是说不可能在平衡状态中进行而总有一定的结晶速度。理论分析和实践证明，同一熔体分凝系数大小和生长界面的推进速度（生长速度），熔体的搅拌有关。

生长界面以一定速度向前推进，杂质的 K_0 小于 1，界面排斥这种杂质，使其在界面附近的液相中聚集，如果杂质排出的速度比杂质在界面附近扩散速度快，界面附近液体中杂质浓度会增多，形成一个具有一定厚度“ δ ”的杂质富集层，即高杂质浓度层，如图：

结晶速度愈快，杂质排出愈快，若搅拌不充分，杂质扩散系数小，则 δ 值愈大；反之，结晶速度慢，杂质排出也慢，杂质扩散系数大，又充分搅拌，则 δ 值小，这样，平衡分凝系数和实际分凝系数不相等，为了反映分凝实际情况用有效分凝系数 $K_{\text{有效}}$ 代替 K_0

$$C_s = K_0 \cdot C_j$$

C_j 界面溶液杂质浓度

$$K_{\text{有效}} = C_s / C_L = K_0 C_j / C_L$$

因为 C_j / C_L 大于 1，可以肯定 $K_{\text{有效}}$ 大于 K_0 ，若搅拌条件不变，凝固速度愈快，杂质原子在生长界面处的浓度堆积愈高， C_j 愈大， C_s 也愈大。对于平衡分凝系数小于 1 的杂质，必然是随着凝固速度的增加，有效分凝系数 $K_{\text{有效}}$ 也增大。

如果凝固速度非常缓慢，搅拌又很剧烈， δ 值非常小，杂质在固液交界面处堆积很少， C_j 近似等于 C_L ，有效分凝系数 $K_{\text{有效}}$ 的等于平衡分凝系数 K_0

对于平衡分凝系数 K_0 大于 1 的杂质，生长界面吸收这些杂质即生长界面附近液体杂质浓度降低。结晶速度较快时，熔体中的杂质原子来不及向生长界面附近液体扩散，于是在生长界面附近出现杂质原子浓度低的贫乏层“ δ ”，“ δ ”随着

结晶速度的增加而增厚，随着结晶速度的减小而变薄。

此时进入固相中的杂质 C_s ，不是 K_0C_j ，此时的分凝系数应为：

$$K_{\text{有效}}=K_0C_j/C_L=K_0C_j/C_L$$

由于 $C_j < C_L$ ， C_j/C_L 小于 1，所以 $K_{\text{有效}}$ 小于 K_0 ，随着凝固速度加快，“ δ ” 变厚， C_j 变小， $K_{\text{有效}}$ 将随着变小。

在生产中，熔体必然以一定速度凝固，分凝系数必然是 $K_{\text{有效}}$ 而不是 K_0 ，而 $K_{\text{有效}}$ 则决定于熔体性质，凝固速度，搅拌情况，杂质扩散系数和 K_0 等一些物理量。

$K_{\text{有效}}=K_0C_j/C_L$ 反映了 $K_{\text{有效}}$ 和 K_0 的关系。某杂质在溶液中的 K_0 值目前已经能非常准确测定， K_L 值可以从实验中测得，但 C_j 无法测得，通过实验手段来求 $K_{\text{有效}}$ 非常困难，因此，采用数学模拟手法，建立微分方程，加入适当的初始条件，推得有效分凝系数 K_1 和平衡分凝系数 K_0 的关系为

$$K_1=K_0/K_0+(1-K_0)e^{-f\delta/D}$$

f —晶体生长速度（固液界面移动速度）

D —溶质在液相中的扩散系数

δ —溶质边界层厚度，在直接系统中，不考虑自然对流时， $\delta=1.6D^{1/3}\cdot\gamma^{1/6}w^{-1/2}$

γ —熔体的运动粘滞系数（硅的 $\gamma=3\times 10^{-3}\text{cm}^2/\text{秒}$ ）

w —晶体转动角速度

有效分凝系数 $K_{\text{有效}}$ 与平衡分凝系数 K_0 的关系式是由于·A·Burton，R·C·Prim 以及 W·P·Slich 等人于是 1953 年提出的此方程称为普凡方程（Burton）。普凡方程和导出方程过程中的一些假设称为 BPS 模型。提出这个模型是对晶体生长理论的重大贡献，常用它解释晶体生产中的一些问题。

普凡方程在推导过程中有以下几个假设。

(一)晶体生长过程中，结晶界面处存在一个稳定的溶质扩散边界层，边界层的厚度 δ 在直拉系统中 $\delta=1.6D^{1/3}\gamma^{1/6}w^{-1/2}$ ，不考虑自然对流。

(二)在溶质边界层内，溶质输送的主要机制是扩散，液流将只影响边界层厚度 δ ，不影响边界层内溶质的输送。

(三)固液界面以恒定的速度向前推进，即晶体的生长速度不变，不考虑晶体微观生长速度波动和生长速度波动对溶质分布的影响。

我们结合晶体生长的具体情况讨论一下普凡方程。

当晶体生长速度极其缓慢，即 $f \rightarrow 0$ 时， $\delta \rightarrow 0$ ，式中 $e^{-f\delta/D} \rightarrow 1$ ，此时

$$K_e = K_0 / K_0 + (1 - K_0) = K_0$$

当晶体生长很快，即 f 极大时，扩散溶质边界层 δ 也极大，则 $e^{-f\delta/D} \rightarrow 0$ ，此时

$$K_e = K_0 / K_0 = 1$$

这就是说，当固液界面向前推进很快时，杂质的分凝作用很小，或者说杂质没有分凝。在直拉单晶硅生产中，单晶的生长速度不可能特别慢或者特别快，因此 K_e 总价于 K_0 和 1 之间。

§6 正常凝固

一个粗细均匀的水平熔体圆柱，溶质浓度处处分布均匀，熔体圆柱从左端冷却，形成少量固体。由于分凝作用固体溶质浓度由 C_0 降到 $K_0 C_0$ ，因此部分溶质排入熔体，排入熔体的溶质质量正比于阴影部分面积，同时使熔体成份大于 C_0 。在过冷度很小时，认为固液界面上溶质浓度平衡，界面（1）上固相溶质浓度 C_s 等于 $K_0 C_0$ 。随着凝固固体的增加，熔体中溶质浓度增高，固体中溶质浓度也相应增高，而凝固温度逐渐降低。如上图，凝固界面由（1）到（2），凝固温度由（1）降到（2）。应当指出，这种方法凝固的固体成份是不均匀的，不是平衡凝固。通过这种方法凝固后，固体圆柱的成份分布如下：

值得注意的是通过这种凝固，圆柱左侧溶质浓度大大降低，而圆柱右侧溶质浓度增高，溶质偏聚。这种类型的凝固常常称为正常凝固，也叫顺序凝固或自然凝固。物质通过正常凝固可以纯化，提高物质的纯度。以上分析是在平衡分凝系数 K_0 小于 1 时的情况，当平衡分凝系数大于 1 时，物质通过正常凝固，反而头部溶质偏聚，尾部溶质浓度降低。

正常凝固是一种理想化的凝固过程，它必须符合下列条件：

- (一) 杂质（溶质）在固相中的扩散速度比凝固速度小的多，可以忽略不计。
- (二) 杂质在熔体中扩散速度（包括对流）比凝固速度大的多，熔体中的杂质时时处处分布均匀。
- (三) 杂质分凝系数是常数。

直拉法生长单晶硅可以近似地认为正常凝固。生长单晶硅时所掺的 III 族和 V 族元素在硅熔点时扩散速度为 $10^{-11} \sim 10^{-13}$ 厘米/秒，大大小于硅单晶的生长速度 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ 厘米/秒；同时单晶生长过程中，晶体和坩埚旋转强烈搅拌，使结晶分凝出的杂质和熔体中杂质含量微少可以近似认为分凝系数是常数，因此用正常凝固解释和计算直拉硅单晶中杂质分凝和杂质分布是成功的。

进行常凝固液体何种 Adz 内，凝固前溶质量为 (a 阴影部分面积)

$$dM(\text{凝固前}) = C_L Adz$$

凝固后，溶质在固体和液体重新分布 (b 阴影部分面积) $dM(\text{凝固后}) = C_s Adz + dc_L A(1-z-dz)$ 。

若溶液的液体密度和固体密度相等，不考虑固体中的扩散和所取溶液体积单元向固体的扩散。

$$C_s = K_0 C_L$$

凝固前和凝固后溶质量不变：

$$dM(\text{凝固前}) = dM(\text{凝固后})$$

$$C_L Adz = C_s Adz + dC_L(L-z-dz) \text{ 代入 } C_s = K_0 C_L$$

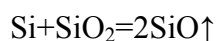
当 $z=0$ 时，溶液未形成固体，液体溶液为原始浓度 C_0 ， K_0 为常数。

在 (1) 导出过程中，不但应用了前面三条假设，而且还增加了生长界面平直和固体和液体密度相等两条假设。一般情况下，应用方程 (1) 计算直拉硅单晶杂质分布是能够满足要求的，但和直拉实际毕竟不同，精确计算直拉硅单晶中杂质分布方程为

方程和单晶生长速度，溶液流动和杂质扩散等因素联系真情为，很接近直拉实际。

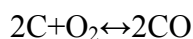
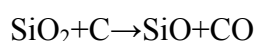
§7 生长环境治污

在单晶拉制过程中，多晶硅在石英坩埚进行熔化，而石英坩埚的纯度远远小于多晶硅的纯度。同是，加热器、保温罩、石墨托碗等均用石墨做成，虽然经过处理，纯度还是很低的，因此，在单晶的拉制过程中，它们不可避免的对熔硅进行沾污。坩埚用二氧化硅制成，二氧化硅百万分之几的杂质，多晶硅只含十亿分之一的杂质，差三个数量级。高温下熔硅时硅和二氧化硅产生化学反应



在反应中，坩埚中其它杂质也一起进入熔硅。石英坩埚的杂质主要是 P 型杂质。如硼、铝、铁等，通过熔体对流和扩散进入硅熔体，使熔硅的纯度降低。随着拉晶时间的延长，溶入熔硅中的 P 型杂质逐渐增多，熔质的纯度越来越低。

热系中的石墨在高温下和石英坩埚和炉内的氧作用



生长一氧化碳和一氧化硅进入熔硅，也使熔硅的纯度降低。

在氩气下拉制硅单晶时，氩气纯度最高只有 99.99%，氩气中的氧气和石墨作用生成一氧化碳，氩气中的氮气、水分也会在高温下和石墨作用，这些反应生成物一部分进入熔硅，使熔硅纯度降低。另个，氩气中还有微量铁、钙、铋的离子，它们也会进入熔硅中影响硅的纯度。

多晶硅在腐蚀、清洗、烘干过程中，高纯水、空气和烘箱也会使多晶污染。另外，装炉操作过程也不可能避免污染多晶、坩埚和籽晶。所有污染因素加起来使硅单晶纯度大大降低。

总之，从多晶硅到制成单晶硅沾污因素很多，每一过程中必严格操作，才能保证单晶硅的纯度和质量。

§ 8 半导体电阻率和杂质浓度

半导体内含微量杂质元素，半导体的电阻率将发生很大变化，这种变化从两个方面考虑。一是施主杂质和受主杂质大大改变载流子浓度，使载流浓度增加；二是电离杂质原子使载流子的迁移减小。两种变化作用相反，一个使电阻率减少，另一个使电阻率增加。一等情况下，杂质使载流子浓度增加是主要的，起决定作用。

杂质浓度和导体电阻率之间的数量关系，可以分三种情况。

(1) 本征半导体

施主杂质浓度 N_0 或受主杂质浓度 N_A 比本征载流子浓度 n_i 小很多时：

$$P=$$

这种形态半导体生产中很少应用，不多讨论。

(2) N 型半导体

加入施主杂质浓度 N_D 比本征载流子浓度 n_i 大得多时

$$P=$$

半导体内原来存在施主杂质 N_D 时

$$P=$$

半导体内原来存在受主杂质 N_A 时

$$P=$$

(3) P 型半导体

加入受主杂质浓度 N_A 比本征载流子浓度 n_i 大得多时

$$P=$$

半导体内原来存在受主杂质 N_A 时

$$P=$$

半导体内原来存在施主杂质 N_D 时

$$P=$$

上面公式说明半导体的电阻率与其杂质浓度的代数和成反比。

半导体硅材料生产中，学中“硅中杂质浓度和电阻率关系曲线”求硅单晶的电阻率或者求硅单晶的杂质浓度。

这是一条实验曲线，在补偿很小时比较准确，此曲线也可以通过杂质浓度和电阻率关系公式划出。

$$P=1/\mu n N$$

两边取对数 $\lg P = -\lg N - (\lg e + \lg u)$

$$e = 1.6 \times 10^{-19} \text{ 库伦}$$

N 型半导体硅 $u = u_D = 1500 \text{ 厘米}^2/\text{伏特}\cdot\text{秒}$

P 型半导体硅 $u = u_A = 500 \text{ 厘米}^2/\text{伏特}\cdot\text{秒}$

$\lg e + \lg u$ 为常数，在对数坐标上画出“硅中杂质浓度和电阻率关系曲线”和实验曲线很接近，但是，由于结晶条件，晶格结构等原因会有一些差别，生产实践中常应用“实验曲线”求硅单晶的电阻率或求硅单晶杂质浓度。

“实验曲线”中几个名词：

(一)PPb 工业上常用 PPb、PPba、PPm 来表示物质的纯度，以硅材料为例说明。

(1)PPba 用单位体积内杂质的原子数和硅原子数之比表示。若硅中含硼杂质原子。

$$\text{即 } 1\text{PPbd} = 10^{-3} = 1/10^3$$

例如：硅单晶中含有 0.1PPba 的硼时，一立方厘米硅中所含的硼原子数为：

$$\text{硼原子数}/\text{cm}^3 = 0.1\text{PPba} \times 10^{-9} \times 4.99 \times 10^{22} / \text{cm}^3 = 4.99 \times 10^{12} / \text{cm}^3$$

相反

(2)PPb 即可以表示单位体积内杂质原子数和硅原子的个数比，又可表示单位体积内杂质重量和硅重量比。

例如：硅中含 0.1PPba 的硼杂质，按重量比 PPb

硅的比重为 $2.33 \text{ 克}/\text{cm}^3$ ，硼的原子量为 10.82

每克硅里含有的硼原子数为：

即每个硅里含有 3.8×10^{-11} 克硼，（把硼原子数换成重量）

$$3.8 \times 10^{-11} = 3.8 \times 10^{-2} \times 10^{-9} = 0.038\text{PPb}$$

(3)PPm 是和 PPb 相似的一种纯度表示法，只是数量级较大：

$$1\text{PPm} = 10^{-6} \quad 1\text{PPm} = 1000\text{PPb}$$

(二)几个“9”：工业上常用几个“9”来表示物质的纯度。以硅为例，若硅的

纯度为几个“9”，即 1 立方厘米中含硅原子的百分数为 $99.9999999\% = 1 - 10^{-9}$ ，也就是说 1 立方厘米的硅中含有的杂质占 $1/10^9 = 10^{-9} = 1\text{PPb}$ 。

查“曲线”时，不足八个“9”称硅纯度是七个“9”。

§ 9 纯元素掺杂剂计算

生长电阻率为 10^{-2} 欧姆·厘米至 10^{-4} 欧姆·厘米硅单晶时，硅单晶含杂质多，掺杂量大，一般用纯元素掺杂剂掺杂。用纯元素掺杂剂掺杂的量与多晶硅中的杂质和坩埚、氩气等沾污的量比较，可以忽略不计，同时用元素做掺杂剂单晶一般在气氛下生长，热发效应较小，可以不考虑。计算掺杂量时只考虑分凝效应。

纯元素掺杂剂量的计算主要是根据硅单晶的头部和尾部电阻率，在“硅电杂质浓度和电阻率关系曲线”中查得对应的杂质浓度 C_s 上，根据正常凝固公式：

$$C_s = C_0 K_0 (1-x)^{k-1}$$

单晶头部 $x=0$

$$C_{s上} = K_0 C_0$$

$$C_{s上} = K_0 C_{初}$$

掺杂后的熔硅中杂质原子总数等于掺杂元素的原子总数

W: 多晶硅重量

d: 硅的比重

C_{L0} : 熔硅的初始浓度

M: 掺杂元素重要

A: 掺杂元素原子量

N_0 : 阿佛加得罗常数

由于生产过程复杂，掺杂量的理论值和实际结果常常吻合不好，一般通过生产实际进行必要的修正，尤其是易蒸发的磷、砷、锑等掺杂元素，它们的掺杂量一般经过生产实际确定。

§ 10 母合金掺杂计算

直拉硅单晶 0.1 欧姆·厘米至 100 欧姆·厘米时，单晶中杂质含量少，掺杂量

少，由于天秤量和操作误差，单晶电阻率往往误差较大，生产上常常把掺杂元素“稀释”成溶体，叫做母合金。这样，掺的母合金量虽大，但所含的掺杂元素量少，称量的相对误差减小，掺杂准确。

硅的磷和硼的母合金是以纯元素磷或硼做掺杂剂的硅单晶。把单晶切成薄片，测量它们的电阻率，在“硅中杂质浓度和电阻率关系曲线”中查出相应的杂质浓度，然后对切片分类，清洁处理，粉碎后方可应用。

用母合金作掺杂剂时，对一定电阻率的硅单晶，母合金的杂质浓度必须合适，杂质浓度过大，掺杂量小，掺杂误差大，杂质浓度过小，母合金消耗过大。

电阻率为 P 的单晶，它头部对应的杂质浓度为 $C_{s\text{头}}$ ，多晶硅原米的重量为 w ，母合金的杂质浓度为 C_m ，应掺重量 M

$$(w+M) C_{s\text{头}} = K_0 M C_m$$

例题：1000 克多晶硅，拉制 N 型，电阻率为 1 欧姆·厘米（头部）硅单晶，母合金电阻率为 0.003 欧姆·厘米，应掺杂母合金重量多少克？

从“硅中杂质浓度和电阻率关系曲线”中查得：1 欧姆·厘米的电阻率对应杂质浓度 $5.2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ，0.0031 欧姆·厘米电阻率对应杂质浓度为 $3 \times 10^{19}/\text{cm}^3$

上面是在不考虑杂质蒸发，多晶硅所含杂质和环境治污情况下计算出的值，但用母合金做掺杂剂的单晶一般电阻率高，杂质浓度低，掺杂量少，环境治污（尤其坩埚的治污）不能不考虑。硅多晶中所含的杂质和真空条件下的挥发更不能忽视。真空下拉制硅单晶母合金掺杂量计算如下：

用 P 型多晶作原料，可根据“硅中杂质浓度和电阻率关系”曲线查出多晶硅杂质浓度。也可以根据公式 $P=1/Nu_{pl}$ $N=1/Pu_{pl}$ $N=C_1$ $C_1=1/plu_p$ 计算出杂质浓度。石英坩埚中的 P 型杂质（主要是硼）不断地溶于熔硅中，溶于熔硅中杂质的量可用下列经验公式计算：

拉制单晶硅电阻率为 P ，其杂质浓度 $C_3=1/plu$ ，不考虑挥发分凝时：

拉 N 型单晶时应掺 N 型杂质 $C_N=C_1+C_2+C_3$

拉 P 型单晶时应掺 P 型杂质 $C_p=C_3-C_1-C_3$

由于杂质的分凝作用，溶体中的杂质浓度为

在真空条件下，考虑杂质的挥发，顺序凝固时，熔体中的杂质浓度为：

：单位重量的蒸发面积

i: 蒸发时间

E: 蒸发速度常数

C_0 : 熔硅的初始杂质浓度

若多晶硅重量为 W_0 ，熔化后杂质的初始杂质浓度为 C_0 ，母合金杂质浓度为 C_m ，应掺母合金重量为 W_m 。

$$W_m \cdot C_m = W_0 \cdot C_0$$

例，P 型多晶硅 90 克，电阻率为 20 欧姆·厘米，要拉成 N 型电阻率 10 欧姆·厘米的单晶硅，应掺多少母合金？（母合金为 N 型，磷杂质浓度为 10^{19} 个/cm³，多晶硅从熔化到拉完需 1.2 小时，坩埚的蒸发表面积为 12.3cm²，熔硅与坩埚的接触表面积为 52cm²）。

(1) 查“曲线”求出多晶硅杂质（硼）的浓度：

$$C_1 = 6 \times 10^{14} \text{ 个/cm}^3$$

也可计算

(2) 整个拉晶过程石项坩埚进入多晶硅硼杂质的浓度：

(3) N 型 10 欧姆·厘米硅单晶对应的磷杂质浓度：

查“曲线” $C_3 \approx 4.6 \times 10^{14} \text{ 个/cm}^3$

(4) 不考虑蒸发分凝作用，所拉硅单晶 P 的杂质浓度应为：

$$\begin{aligned} C_{SN} &= C_1 + C_2 + C_3 = 6.5 \times 10^{14} + 1.8 \times 10^{13} + 4.6 \times 10^{14} \\ &= 1.128 \times 10^{14} \text{ 个/cm}^3 \end{aligned}$$

(5) 考虑分凝作用

(6) 考虑挥发作用

(7) 应加入母合金的重量

若拉制硅单晶的单晶炉和装料量不变，掺杂量不准确进行修正，或改拉同型号、不同电阻率的单晶，用同一种母合金时，用简单的反比计算掺杂量

$$M_1P_1=M_2P_2$$

M_1 : 第一次掺入母合金量 P_1 : 第一次拉制硅单晶电阻率

M_2 : 第二次掺入母合金量 P_2 : 第二次拉制硅单晶电阻率

§ 11 硅单晶纵向电阻率

一支直拉硅单晶，从头到尾杂质分布不同、电阻率也不同，影响单晶杂质浓度分布情况有以下几个方面：拉制硅单晶时熔体中杂质进行扩散和蒸发，结晶时杂质分凝，硅熔体还受到其他杂质的污染。杂质的扩散速度很慢，一般可以忽略，杂质分凝影响较大，拉制单晶硅时常用的掺杂元素磷、砷、锑和硼、铝、镓，它们在硅中的平衡分凝系数均小于 1，因而单晶中杂质比熔体中少。由于分凝出的杂质在熔体中不断积累，熔硅中的杂质浓度越来越高，晶体尾部的杂质浓度也越来越高，电阻率越来越低。在单晶生长界面附近熔体中有一层杂质浓度较大的富集层 δ ，而杂质分凝又在生长界面处进行，实际分凝效果服从 $K_{\text{有效}}$ 。

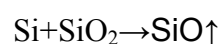
$K_{\text{有效}}$ 受晶体生长速度即拉晶速度 f 和富集层厚度 δ 影响。当提高单晶生长速度时， $K_{\text{有效}}$ 增大，即单晶的纵向电阻率均匀性变好，当单晶生长速度很大、很大，即生长速度无限大时，

$e^{-f\delta/D}$ 趋于零， $K_{\text{有效}}=1$ ，整个单晶都是均匀的。当单晶生长速度很慢很慢，生长速度为零时， $K_{\text{有效}}$ 中的 $e^{-f\delta/D}$ 项等于 1，那么 $K_{\text{有效}}=K_0$ 。这样晶体由于杂质的积累，纵向电阻率均匀性差。由此看来，提高单晶的生长速度，使单晶的纵向电阻率均匀，而降低单晶的生长速度，单晶的纵向电阻率均匀性较差，况且单晶的生长速度太慢，生长效率低，一般生产上不采取低速生长。

拉制硅单晶时，由于硅熔点温度高，熔点又处于真空或流动气氛中，熔硅和杂质的蒸发比较厉害，在长时间的硅单晶生长中，由于杂质蒸发使杂质浓度降低，蒸发系数较大的杂质尤其明显，如磷、锑、砷等。但是，由于杂质蒸发，杂质浓度降低，可以补偿一部分由于杂质分凝效应杂质浓度的升高，由此看来，蒸发反而对单晶纵向电阻率均匀有利。但是，蒸发速度常数 E 和蒸发时间常数 t 有关，

也就是说和硅熔体表面的真空度、气体流动速度和蒸发表面积有关。在拉晶时逐渐提高真空度和逐渐增大气体（氩气）流量，都可以提高蒸发速度，降低熔体由于分凝效应的杂质积累，改善单晶纵向电阻率。熔体的蒸发的表面积受单晶直径影响，尽量保持单晶等直径生长，不能粗细不均匀，单晶粗细不均，熔硅的蒸发表面积由小到大变化，熔硅的杂质浓度发生高低变化，单晶电阻率由低向高变化。但是在硅中蒸发常数小的杂质，单晶粗细变化对其电阻率影响小。例如掺杂硼的 P 型硅单晶，由于硼在硅中蒸发常数小，蒸发对熔硅中硼杂质很浓度影响不大，因此，掺硼的 P 型硅单晶纵向电阻率一般比较均匀。

在单晶炉内，由于用石墨做发热体和保温系统，用石英坩埚做容器熔化多晶硅，而石墨和石英的纯度比起多晶硅来纯度要低很多，一般低三到五个数量级，在高温下对熔硅的影响比较严重，若在气氛下拉晶，气氛中杂质对熔硅也不有影响，一般说来，碳对单晶电阻率影响不大，而碳和气氛中的氧结合溶于硅中，使硅电阻率发生变化。石英坩埚含硼量较高，随着单晶生长，硅和石英作用：



硼溶于硅中，熔硅中硼的浓度逐渐增大。如果拉制 P 型硅单晶，电阻率会越来越低，如果拉制 N 型硅单晶，由于 P 型杂质的补偿，电阻率会越来越高。

总之，分凝、蒸发、污染影响单晶杂质分布，影响单晶中电阻率的分布，而这三种因素同时影响熔硅，单晶电阻率到底如何变化，必须考虑这三种因素的综合作用。如果分凝占主导作用，单晶中的杂质浓度越来越高，电阻率会越来越低；如果挥发占主导作用，单晶中的杂质浓度会越来越低，电阻率会越来越高。如果石英坩埚污染严重（主要是硼杂质），P 型单晶电阻率会越来越低，N 型单晶电阻率会越来越高。

§ 12 硅单晶径向电阻率

硅单晶生长过程中，熔体中杂质的扩散、对流、蒸发、分凝、污染，不但影响纵向电阻率的纵向分布，而且也影响电阻率的径向分布，同时单晶硅生长界面状态也会影响杂质在硅单晶中的分布。不同的生长条件，硅单晶中径向电阻率的均匀性不同。

直拉法拉制硅单晶中，坩埚中的熔硅温度近似对称分布，靠近坩埚边缘熔硅温度高，中心熔硅温度低，因此边缘部的熔硅向中心流动，使坩埚边缘含 P 型杂

质较高的熔硅向中心流动，同时 P 型杂质向中心扩散。构成一个边缘到中心 P 型杂质逐渐减小的负浓度梯度，拉制 N 型单晶，单晶径向从边缘到中心 P 型杂质补偿由大到小，因此，N 型杂质浓度由低到高，单晶电阻率由高到低变化。考虑熔体蒸发，坩埚中心部分熔体被单晶覆盖，不能蒸发，边缘部分不被单晶覆盖，杂质大量蒸发，使 N 型杂质浓度降低，也会使熔体杂质浓度由边缘到中心逐渐增加，使单晶边缘电阻率高于中心。P 型单晶则变化相反，单晶边缘电阻率低，中心电阻率高。

单晶在生长时，最初散热以传导和肩部辐射为主，因此生长界面凸向熔体，换句话说，就是单晶中心部分生长快，边缘部分生长慢，因此，单晶中心部分有效分凝系数大于边缘，使单晶的中心部分杂质浓度高，电阻率低。单晶的尾部散热以表面辐射为主，生长界面凹向熔体，单晶的边缘比中心部分生长快，因此，边缘部分的有效分凝系数比中心部分大。边缘部分的杂质浓度比中心部分高，因此边缘部分电阻率低。

由此看来，只有平坦生长界面，单晶边缘和中心部分的有效分凝系数才相等，杂质浓度一致，电阻率均匀。为使单晶生长界面平坦，在拉晶过程中，适当的改变拉晶速度，强烈搅拌熔体，加强熔体的对流和扩散，使熔体中杂质分布均匀，单晶径向电阻率均匀性提高。提高上下轴转速度，可使熔体搅拌加强；上轴或者下轴有规律的忽快忽慢的做匀加速或匀减速旋转，也可加强搅拌；上下轴做不同心的旋转（即所谓偏心拉晶），既加强搅拌，又改变了晶体和熔体的对称接触，可使径向电阻率均匀性大大改善。

由此看来，单晶中径向杂质分布在单晶生长过程中既受分凝的影响，又受到蒸发和坩埚污染的影响。N 型单晶的掺杂元素蒸发速度常数都较大，径向电阻率受蒸发影响较大，拉晶时的真空度、坩埚和单晶比例影响单晶径向电阻率的均匀性较大。拉 P 型单晶，P 型掺杂元素的蒸发速度常数都很小，蒸发作用不显著，真空度、坩埚和单晶比例影响较小，而硼的分凝系数较大，一般说来，P 型单晶径向电阻率均匀性好。

总的说来，硅单晶中掺杂元素的蒸发速度常数大，径向电阻率均匀性差，掺杂元素的蒸发速度常数小，径向电阻率均匀性较好；坩埚质量高（指坩埚纯度），单晶硅径向电阻率均匀性好；熔硅搅拌剧烈，即上下轴转速快，硅中熔体杂质分

布均匀，硅单晶径向电阻率均匀；单晶硅的生长界面平整电阻率均匀，坩埚和单晶中心不对称向电阻率较均匀。

思 考 题

- 1、拉制硅单晶时，杂质蒸发和哪些因素有关？
- 2、常用的硅单晶 P 型和 N 型掺杂元素有哪些（各举出三个）？
- 3、什么叫分凝效应？什么是平衡分凝系数和有效分凝系数，它们关系如何？
- 4、什么是正常凝固？它对单晶中杂质分布有何影响？
- 5、会查“硅中杂质浓度和电阻率关系”曲线图。
- 6、哪些因素影响单晶硅的掺杂量？如何影响？
- 7、800 克 N 型多晶硅，电阻率为 200 欧姆·厘米，拉成电阻率为 6 欧姆·厘米的 N 型单晶，应掺多少母合金？（母合金的磷杂质浓度为 $2 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ，熔硅蒸发表面积 78cm^2 ，熔硅与坩埚拉触面积为 200cm^2 ，从熔化到拉完需 3 小时）
- 8、哪些因素影响硅单晶纵向电阻率均匀性？如何使硅单晶电阻率均匀？
- 9、哪些因素影响硅单晶径向电阻率均匀性？为了使硅单晶径向电阻率均匀，可采取哪些方法？为什么？

第五章 直拉单晶热力学

§1 熔体中生长单晶的特点

晶体的温度高于熔点时，固体就熔化为熔体，熔体的温度低于凝固点时，熔

体就凝固成固体。晶体生长过程只是由液相到固相的相变过程。熔体在受控制下定向凝固，原子（或分子）的空间点阵由无序排列到有序排列，由多晶变为单晶，这种原子从无序结构到有序结构的转变不是一个整体效应，而是通过固—液界面的移动逐渐完成的。

从熔体中生长晶体是为了得到高质量的单晶。首先要在熔体中形成一个单晶核（加入籽晶，或自发成核），然后，在晶核和熔体交界面上不断地进行原子可分子的重新排列，形成单晶。只有晶核附近的熔体温度低于凝固点，晶核才能不断长大，因此，生长界面必须处于过冷状态，同时，为了避免出现新的晶核和避免生长界面不稳定，过冷区必须集中于界面附近狭小的范围之内，熔体的其余部分处于熔点或过热状态。结晶过程中释放出来的潜热不可能通过熔体来带走，而通过生长着的晶体带走。通常，生长晶体处于较冷的环境中，通过传导和表面辐射带走热量。随着晶体长大，界面随着熔体减少向前推进，界面附近的过冷度逐渐减小，过冷度最终趋于零。为了始终保持一定的过冷度，必须加快散热，晶体生长才能继续进行。熔体的温度通常高于室温，为了使熔体保持适当的温度加热器必须不断地供给热量，这些热输送过程在晶体生长中形成一个热场（或者说形成一系列的等温面），它决定固液界面的形状。熔体中生长晶体，热量的传输起着支配作用，决定晶体好坏，掺杂量大的或份量不相宜的化合物，生长单晶时，生长界面出现溶质析出，溶质析出由界面附近溶质的浓度变化支配，而溶质浓度取决于熔体中溶质的扩散和对流过程，溶质扩散和对流也是从熔体中生长单晶的重要问题。

从熔体中生长晶体，一般有两种类型：

(一) 晶体与熔体具有相同的成份，纯元素单晶发球这一类，这类材料是单元体系。在生长过程中，晶体和熔体的成份保护恒定，熔点不变，有较高的生长速度，容量制得高质量的晶体，如 Si、Ge。

(二) 生长的晶体与熔体成份不同，掺杂的元素或化合物单晶属于这一类。这类材料实际上是二元或多元体系。如，直拉单晶硅中掺 P、掺 B、Ga、As。这类晶体生长时，晶体和熔体的成份不断变化，凝固点随成份的变化，凝固点不是确定值。这一类材料制得杂质浓度均匀的单晶困难有些可以形成连续固熔体，但多数固溶度有限，超过固溶界限，将会产生第二相沉淀物，甚至出现共晶或色晶反

应，单晶的生长受到破坏。

熔体生长过程不仅存在固—液平衡问题还存在固—气平衡和液气平衡问题，蒸气压或离解压较高的材料（如 GaAs）高温下某种组分的挥发使熔体偏离需要的成份，过剩的其它组份将成为有害的杂质。这一类单晶生长技术比较困难。

没有破坏性相变，又有较低的蒸气压或离解压的纯元素才是熔体生长的理想材料，用熔体生长方法可以较容易地得到高质量的单晶。

有些半导体材料，虽然难生长，但是随着晶体生长理论和生长技术的发展，这类材料中，尽管均匀性和完整性受到了一定程度的损害，但是，有些已制得高质量晶体。

§2 晶体生长的热传输

从熔体中生长单晶，主要靠热量输送实现，热量输送过程同时还起到控制生长速度作用。结晶过程靠体系的温度梯度千万局部过冷驱动，只要体系中存在着温度梯度，就会产生热量输送。温度梯度的正方向从低温到高温，热量总是由高温传递到低温，就是说热量总是沿着温度梯度相反的方向输送。控制热量输送过程，提供一个合适稳定的温场，是生长高质量单晶一个关键性的因素。

保证单晶稳定和正常生长，必须严格地控制生长的环境条件。熔体传给界面的热量与结晶产生的潜热必须连续不断的从生长界面输送出去，才能保持生长界面稳定，晶体不断地生长。

晶体生长过程中主要通过三种方式进行热输送：辐射、传导和对流。晶体生长的不同阶段中，起主导作用的传热方式不同，具体情况根据工艺条件确定。一般说来，高温时，界面处的大部分热量从晶体表面辐射出去，传导对流传热起次要作用。低温时，热量输送主要靠传导来进行。晶体生长从开始到结束，工艺条件不同，热量输送方式也变化。晶体生长从开始到结束，工艺条件不同，热量输送方式也变化。熔体中，对流传热径起主要作用。

热传导是一种通过物质内部原子的热振动来传递的方式，由热力学第二定律得知，物体内部有温差，热量会由高温向低温自动传导，单位时间内流过物体集截面的热量为：

$$Q=KA dT/dX$$

K: 为导热系数 (与物体性质有关), 表示温度梯度为 1 度/厘米·时, 单位时间内流过截面积的热量。

A: 垂直于热传导方向的截面积

dT/dx : 沿 X 方向的温度梯度。

热对流是流体流过固体表面时相互间的换热方式或流体内部温度不均通过流动趋于平衡的过程, 所以对流传热除了受原子或分子导热规律影响外, 还受原子或分子流动规律支配。影响对流传热因素较多, 流体流速、流体比重、流体比热、流体粘性系数和导热系数等, 对流传热一般采用牛顿公式计算。

$$Q = \alpha F (t_f - t_w) \text{ 千卡/小时}$$

F: 放热面积 t_f : 流体温度

t_w : 壁面温度 α : 放热系数

热辐射是在物体受热后, 物体中的电子振动或跃迁对外发出辐射能。这种由于温度变化引起电磁波辐射现象只要温度在 0°C 以上就能产生, 辐射的热能只与物体本身的温度有关。

$$E_0 = \delta_0 T^4 \text{ 千卡/米}^2 \cdot \text{小时}$$

δ_0 : 黑体辐射系数 $\delta_0 = 4.9 \times 10^{-8}$ 千卡/米²·小时

一般用下列形式:

$$E_0 = C_0 (T/100)^4 \text{ 千卡/米}^2 \cdot \text{小时}$$

C_0 : 黑体辐射系数 $C_0 = 4.9$ 千卡/米²·小时·K⁴

实际物体不是黑体而是灰体。所谓灰体, 是一种理想形态的物体, 它对于各种波长的热辐射表现出同样的吸收率, 绝大多数材料在辐射范围内部允许近似地作为灰体来处理, 其计算公式:

$$E = \varepsilon C_0 (T/100)^4 \text{ 千卡/米}^2 \cdot \text{小时}$$

其中 $\varepsilon = E/E_0$ 称为黑率或黑度。

从熔体生长晶体的热量输送, 涉及热输送方式, 生长界面的形态, 熔体与晶体中杂质分布等问题。因此对热量输送的精确分析和计算是一个较复杂的问题, 有些人虽然提出了一些热输送模型, 进行了理论上的分析和计算, 但仅限于一定的晶体材料形态, 而且大大简化了生长工艺条件, 这样的理论分析结果, 只能作为定性参考。

§3 生长界面热平衡

晶体生长释放的结晶潜热必须从界面附近导走，晶体才能保持稳态生长。潜热由熔体导走，就是说，距界面愈远，熔体的温度愈低，这种条件即使用纯元素生长单晶，生长界面也不稳定，出现新晶核，长成枝蔓。生长单晶必须避免出现这种情况。通常距生长界面愈远，熔体温度愈高，热量由熔体通过界面传给晶体。

假定生长界面是熔点恒定的等恒面，则界面处的热流包括三部分。

Q_L 为单位时间内由熔体传给界面的热量， Q_{LS} 为单位时间内晶体生长界面放出的结晶潜热， Q_S 为单位时间内传给晶体的热量，即晶体散热速率。根据能量（热能）守恒定律，界面的热流输送方程可写为：

K_L 、 L_S 分别代表熔体晶体的导热系数， $(dT/dZ)_L$ 、 $(dT/dZ)_S$ 分别代表熔体晶体的轴向温度梯度， dz/dt 为晶体的生长速率 f ， dm/dt 为单位时间内晶体生长的质量， ΔH 为单位质量的晶体的结晶潜热。 P_s 为晶体密度， A 为界面面积。

将 (2)、(3)、(4) 式代入 (1) 式得

从 (6) 式中可以看出，某种结晶物质，晶体生长速度主要决定于晶体和熔体中的轴向温度梯度。

当熔体纵向温度梯度 $(dT/dZ)_L$ 等于零时，晶体生长速度 dZ/dt 等于 $Q_S/P_s\Delta H\cdot A$ ，即晶体生长速度与晶体散热速度成正比，晶体生长速度很大，但生长界面不稳定。当熔体纵向温度梯度小于零时，晶体生长速度更大，生长界面更不稳定。晶体不能控制生长，硅单晶生长不允许这种情况发生。增大晶体纵向温度梯度 $(dT/dZ)_S$ ，晶体生长速度增大。因此，硅单晶生长时要想提高生长速度必须加快晶体散热，增加晶体纵向温度梯度。

从 (5) 式得出

从上式看出：提高晶体等直径生长速度，必须使晶体散热量 Q_S 增大，或者

降低熔体传给晶体热量 Q_L ，在工艺上必须设法使晶体加快散热或降低熔体温度，使熔体有较大的过冷度。晶体生长速度不变时，晶体直径增大，可降低 Q_L 值，即使熔体降温，晶体直径减小，可增大 Q_L 值，即使熔体升温；当晶体生长速度增加时也会使晶体直径由粗变细。粗略讲，晶体等速度等直径生长，必须保证晶体散热和熔体传给晶体热量之差保持恒定才行。

§4 晶体传热和生长界面

熔体和晶体的温度分布对晶体生长界面形状影响很大，晶体主要通过辐射散热和传导散热，生长界面不同区域不同条件，散热速度不同。控制硅单晶时，在引晶、放肩等直径生长、收尾各阶段散热情况各不相同，使生长界面出现复杂情况。引晶、放肩、转肩时，晶体以籽晶传导散热 Q_c 为主，开始等直径生长的一段时间也以籽晶传导散热为主，因此晶体生长界面中心区温度低生长速度快，生长界面凸向熔体。随着单晶等直径部分不断增长，散热情况逐渐变化，传导散热减弱，辐射散热增强，使生长界面各点散热速度相同，各点温度相等，生长界面变平坦，这时生长界面的径向温度梯度等于零，这是硅单晶生长的理想情况。平坦的生长界面使单晶复杂劳动向杂质分布均匀，结构完善，单晶质量高。平坦的生长界面在单晶生长中保持一段时间后逐渐凹向熔体，这时晶体以辐射散热为主，晶体边缘散热加快，中心散热缓慢，生长界面径向温度梯度由零变负。

单晶的直径大小，单晶炉内温度变化和炉内气体流动情况都能影响晶体散热，它们都影响单晶生长界面，根据直拉单晶生长特点，可以得出以下结论。

(一) 气体对流的影响：晶体在真空条件下生长比在充气条件下生长界面凹的轻（凹界面指界面曲率中心在熔体一方）。

(二) 晶体生长的影响：随着晶体长度 L 的增加，凸界面偏离平界面的程度逐渐减小。（偏离平界面的程度可有 z/r 表示， z 是凸界面的顶点到平界面的距离， r 是晶体半径）最后到零或负值。

(三) 晶体半复杂劳动的影响：基本情况是，晶体的半径越大，生长界面凹的程度越大，只有在半径超过某一数值时，才有减小的趋势。

(四) 坩埚内熔体温度的影响：当升高温度时，生长界面形状的变化凹—平—凸。

(五) 以上四条结论，与用直拉法生长单晶的许多实验结果基本符合。

§5 等角速度旋转容器中液体平衡

一个盛有液体的容器，容器本身以等角速度 ω 绕通过容器中心的旋转轴作旋转运动，如图。

液体每一个微团受重力和离心力作用，每一个微团所受重力的大小相同，而所受离心力与微团到旋转轴的距离成正比。重力作用方向是向下，离心力作用方向水平向外，因此，微团所受质量力的合力方向朝下倾斜，随着微团所在位置半径的增大，合力的方向趋近水平。同时，根据平衡重直等压面原理，可以所定，等压面一定是一个旋转抛物面。

液体质点所受的离心力为 $F = m\omega^2 r$ ， F 在 Z 轴上的投影为零，在 x 、 y 轴上的投影分别为：

$$F_x = m\omega^2(r \cos \theta) = m\omega^2 x / r = m\omega^2 x$$

$$F_y = m\omega^2(r \sin \theta) = m\omega^2 y / r = m\omega^2 y$$

根据牛顿第二定律， $F = ma$ ， $a = F/m$ ，那么单位质量流体所受的质量力等于 a ，故单位质量力等于其加速度值。

质量力是重力时，单位质量的质量力就是重力加速度值 g ，当质量力是离心力 $F = m\omega^2 r$ 时，其单位质量的质量力是离心加速度 $\omega^2 r$ 值。

用 X 、 Y 、 Z 分别代表在 x 、 y 、 z 三个方向单位质量的分力，则：

$$X = \omega^2 x \quad Y = \omega^2 y \quad Z = -g$$

流体平衡时，平衡方程

此方程表明在等压面上移动 de 距离所做的功。

因为旋转面是等压面，静压强是常数， $dp=0$ ，那么

$$\omega^2 x dx + \omega^2 y dy - g dz = 0$$

积分得

C 为积分常数，又知 $r^2=x^2+y^2$

则 $1/2 \omega^2 r^2 - gz = C$

此方程是旋转抛物面族方程，不同的抛物面具有不同的积分常数，因此等压面是旋转抛物面。

液体的自由表面，自由表面的旋转交点的坐标 $x=0$ 、 $y=0$ 、 $z=H_0$ ， H_0 为旋转抛物面的顶点到容器底的垂直距离。

$$r=0 \quad z=H_0$$

自由表面这个等压面的积分常数

$$C = -gH_0$$

液体自由表面的方程：

液体的自由表面也呈抛物面。

§6 旋转熔体

坩埚中的熔体流动，由熔体浮力与晶体和坩埚的旋转驱动。浮力是由于对熔体加热，熔体各部分温度不同，因而比重不同造成的。熔体在不同浮力和不同的旋转力作用下，出现不同的液流情况。前人做过的实验，在透明坩埚内，装入不同粘度的透明液体（水或甘油），用塑料圆盘代替晶体，注入染料显示流动线，在较低的温度下进行模拟实验，就能很方便的直观、简便地研究容器的几何条件、加热条件，圆盘的直径、转速和液体粘度等参数对液流线形状的影响，实验液流线图形如下。

晶体转动很慢或晶体直径很小时，出现第一种流线类型，如上(一)图(a)所示。这种流动由自然对流支配，它和没有晶体时的自然对流极为相似，唯一不同的是流线，由于晶体的转动，流体有一个旋转角速度。随着晶体转速和晶体直径增加，流动变为第二种类型，如图(一)(b)所示，它的特点是液体外部的环形区仍由侧面加热产生的自然对流支配，中心部分由晶体转动引起的强制对流支配，两种流区

之间的边界区出现旋涡。进一点增大晶体转速或增大晶体直径，流动变为图(-)(c)类型，(b)、(c)差别不大，反映了两种对流之间的平衡，不过，对(c)种流动而言，内外两种流区的边界区位于液面以下，因此实际晶体生长时往往观察不到。这三种流动类型，液体底层由自然对流支配。

用模拟方法研究熔体流动是一种有效而简便的方法。但是熔体中的熔流状况与生长方法、生长装置的几何条件以及熔体的特性等许多因素有关，关系十分复杂，因此，实验结果只能定性反映特定条件下的某些规律。

转动坩埚中的熔体，有时分成两个液流区：主液流区和次液流区，它们被一个停滞的界面分开，流流不能通过停滞界面进行混合。晶体半径相对熔体高度比较小时，如果只转动晶体，则熔体分为上、下两个液流区；当只能动坩埚时，则熔体分为内外两个液流区。为了实现热量和溶质的充分混合，应当消除分开熔体的停滞界面。晶体转速大于坩埚转速时，晶体和坩埚同向转动可以消除停滞界面，晶体转速小于坩埚转速时，则无法消除停滞界面。如果晶体和坩埚反向旋转，主液流区与次液流区由一个近乎圆柱形的停滞界面分开，中心液流区形成独立液柱。这样熔体中心温度和边缘温度差别较大，控制高质量的单晶是非常困难的。

§7 熔体的自然对流和强迫对流

根据流体动力学分析，用直拉法生长硅单晶时，石英坩埚中的熔硅流动有两种类型，由温度梯度形成的自然对流和晶体、坩埚旋转千万的强迫对流。自然对流由于熔体内部各点温度不同，因而比重不同，在浮力作用下形成。强迫对流则由于晶体和坩埚转动，在熔体粘滞度作用下，熔体随晶体和坩埚转动，因离心力作用向坩埚壁方向流动。不管哪种对流都会影响熔体热量和质量输送，热量的输送影响着生产界面的形状，质量输送支配着界面溶质浓度的分布。

影响熔体自然对流的因素很多：如石英坩埚的几何形状，石英坩埚在加热器中的相对位置，熔体上部空间的状况（真空、气氛），以及加在熔体上的电磁场，外力场（转动）等。它们都能影响熔体自然对流的流线。

为了描述坩埚中熔体自然对流的状态，通常应用流体力学中无量纲瑞利数表示：

dT/dz 为熔体的纵向温度梯度， L 为容器的几何参数（坩埚高度）， g 为重力加速度， α 为溶体的热膨胀系数， k 为熔体的热导率， r 为熔体的运动粘滞系数。

Ra 是具有不稳定倾向的浮力与具有稳定倾向的粘滞力的比值， Ra 增大时，自然对流加强。熔体中的浮力与粘滞力相等时，熔体的稳定性处于被破坏的临界状态，此时的瑞利数 Ra 的值称为临界瑞利数。熔体的瑞利数 Ra 超过临界值，熔体产生不稳定的对流—湍流。湍流会引起熔体的温度振荡，干扰生长界面的稳定，使晶体产生生长条纹，影响单晶质量。一般采用以下方法减少自然对流。

(a) 调整热场或调整坩埚位置，尽量减小熔体中纵面温度梯度。

(b) 尽量选用几何形状理想的坩埚。坩埚的几何尺寸对自然对流有很大影响。瑞利数 Rs 正比于 L^4 ，高度合适的坩埚，即直径大高度低的坩埚，对于减弱熔体的自然对流是非常有利的。

(c) 在熔体外加恒磁场，硅熔体的动力粘滞系数增大，使瑞利数 Ra 减小，对于减弱熔体自然对流效果非常显著。

(d) 无论采取什么措施，自然对流是不可避免的。生产中一般用强迫对流，即晶体和坩埚旋转产生的熔体流动控制自然对流，利用靠近界面处的稳定强迫对流抑制减弱不稳定的自然对流。只要拉晶时选择适合的晶体转速和坩埚转速能够达到减少自然对流目的。

强迫对流的状态，可用流体力学的雷诺数表示：

ω 为晶体转速， d 为晶体直径， r 为熔体的运动粘滞系数。一定的热场中，晶体旋转速度达到一定值时，强迫对流会使自然对流抑制到较小程度，使单晶生长界面平坦，生长稳定，生长的单晶质量高，这时的雷诺数 Ra 称为该条件的最佳值。

晶体转速不断增加，在离心力作用下，熔体沿晶体半径方向不断流出，坩埚底部的熔体不断地沿坩埚中心上升，转速达到某值， Ra 达到临界值，熔体流动变为湍流。湍流是熔体无规则的相互混杂的流动方式。在湍流中，物质和能量进行着激烈的交换，熔体微区有较大的温度起伏，对均匀熔体中杂质浓度有利，但是，对晶体生长界面的稳定性不利。

§8 生长界面处液流

以速度 V_0 均匀流动着的流体流经固体表面时，与固体表面相接触的部分由于流体的粘性作用停滞不动，表面附近的流体层将逐渐减速。但是，整个流动区域不都减速，液体离开固体表面一定距离，有一厚度为 δ_r 的薄层，这时流体的流速接近 V_0 ，这个薄层称为速度边界层。薄层以内，速度梯度很大，薄层以外，速度梯度很小，可以看作理想流体。应用边界层概念研究粘性流体运动时，只需要考虑边界层 δ_v 的流动（一般为层流）。由于边界层的概念用于传质研究，引出溶质边界层 δ_c （又称传质边界层）；将边界层的概念用于传热研究，引出温度边界层 δ_T （又称传热边界层），它们的共同特点是：在紧靠固体表面一极薄流体层内，溶质梯度和温度梯度很大，而这远离固体表面远的流体和理想流体无差别。溶质边界层描述了固液界面附近溶液中溶质的传输特点，温度边界层描述了固液界面附近溶液中能量传输的特点，速度边界层描述了固液界面附近溶液中动量传输的特点，它是流体的一种力学性质。

旋转圆盘在熔体表面速度边界层厚度 δ_v 可用下式表示：

式中的 ω 为旋转圆盘的转速。

用直拉法生长硅单晶时，相似旋转圆盘情况。晶体旋转时，带动熔体流动，引起熔体的强迫对流，在离晶体生长界面远的地方，熔体垂流向圆盘，紧靠生长界面的一薄层 δ_v 旋转的角速度，由外向内逐渐等于生长界面的角速度，而 δ_v 又由晶体旋转角速度 ω 决定。强迫对流产生的热输送，影响熔体的温度并通过 δ_v 传导影响晶体生长界面附近的热场，从而影响生长界面形状。强迫对流和通过扩散所产生的溶质输送，可以改变熔体和生长界面处溶质浓度的颁布，影响溶质分凝效应，它们和速度边界层 δ_v 的厚薄有关，即和晶体转速 ω 有关，在速度边界层内热的输送既有对流又有传导，溶质的交流既有对流又有扩散。一般说来 δ_v 愈小，溶质和热量交换愈激烈。

溶质边界层 δ_c 和速度边界层 δ_v 二者既相似又有联系，它们是不同的客观事实。一般说来，溶质边界层比速度边界层要小得多。我们可以认为在溶质边界层内溶质的输送不受对流的影响，它输送的主要机制是扩散。在溶质边界层外，由于对

流（自然对流和强迫对流）的强烈影响，可以认为熔体中的溶质分布是均匀的。溶质在熔硅中的扩散相当缓慢，溶质的输送主要是依靠对流。溶质边界层 δ_c 内，溶质的缓慢扩散形成溶质富集，影响分凝效应。 δ_c 厚度较大时更是这样。为了使结晶时分凝出的溶质尽快在熔体中分布均匀，尽量减小 δ_c ，减少溶质扩散时间， δ_c 和晶体转速关系为：

D_L 为溶质的扩散系数， γ 为溶液的运动粘滞系数。

控制单晶时， D_L 和 γ 可以认为常数， δ_c 只和晶体转速 ω 有关。当 ω 增加时， δ_c 变薄，熔体中溶质均匀性变好，单晶电阻率均匀。

生长界面附近的温度边界层 δ_T 的温度在熔体温度和结晶温度之间变化，温度边界层 δ_T 内的热量依靠传导传送。根据流体动力学理论，直拉法生长单晶时， δ_T 不仅与熔体物性有关，还和搅拌方式有关。

η 为熔体粘度， k 为熔体热导率， c 为熔体比热， ρ 为熔体的密度。可以得出

由此看来，晶体转动对热场的影响，可以归结为对 δT 厚度的影响。

从上面分析可以看出，直拉法控制硅单晶时，单晶生长表面存在边界层，由于强度不同，晶体转动速度不同，边界层厚薄也不同。无论速度边界层 δ_v ，溶质边界层 δ_c 和温度边界层 δ_T ，它们的大小都受晶体转动速度影响，都正比于 $\omega^{-1/2}$ 。速度边界层 δ_v 较大，在 δ_v 内一般为层流；溶质边界层 δ_c 小的多，在 δ_c 内，溶质输送主要是传层传热。熔体中的强迫对流和自然对流通过影响三个边界层的厚度，使溶质边界层 δ_c 内的溶质和温度边界层 δT 的温度发生波动而影响晶体生长界面的生长状态，影响生长界面的稳定性

§9 生长界面、晶体转动、拉晶速度

直拉法生长硅单晶时，晶体以一定的角速度旋转，坩埚以相反的方向旋转，它们转动的直接作用产生强迫对流，搅拌熔硅，使熔硅中溶质均匀，晶体旋转对硅单晶生长过程的影响是多方面的，既有利，也有害。

晶体和坩埚旋转，首先使熔硅中熔质趋于均匀，温度趋近一致，热场对称性变好，其次，由于熔硅自然对流占主导，增加晶体转速，相应抑制了自然对流，使晶体生长界面径向的温度梯度减小。同样，晶体较快的旋转，使熔体流动成湍流，造成熔体热流的起伏，使单晶生长界面不稳定。

合适晶体的转动对直拉硅单晶的生长非常有利。晶体旋转时，带动晶体附近的熔硅一起转动。晶体生长界面各处由转动产生的离心力不同，晶体中心离心力最小，边缘离心力最大，在离心力的作用下，熔体沿晶体半径向外流出，抑制了温度较高的熔体由于自然对流向晶体中心移动，由于温度和力学因素作用，单晶边缘生长较快，使单晶生长界面改变。通常情况下，随着晶体转速的增加，单晶生长界面形状由凸向熔体逐渐渐变平，再凹向熔体，因此，硅单晶生长过程中，适当的高速晶体转速，可以使单晶生长界面平坦。

人们总希望硅单晶有比较高的生长速度，较平坦的生长界面，生长出高质量的硅单晶。生长高质量硅单晶既受熔硅体本身性质（掺杂剂和掺杂量）影响，又受热场和散热条件影响，根据公式：

熔体结晶时，放出结晶潜热，随着单晶长大，单晶表面通过幅射（气氛下还有对流）散掉一部分热量，单晶中心热量则通过传导传到晶体表面后再散掉，晶体中心温度升高，中心生长速度降低，凸向熔体的生长界面逐渐变平，平的生长界面变凹。

单晶实际生长过程中，实际的生长速度 f_0 大于提拉速度 f_T

$\rho_L \rho_s$ 分别为固体硅和液体硅的密度， R 和 r 分别为坩埚和晶体的半径，若忽略两相密度差，上式可表示为

f_0 是单晶的宏观生长速度，也可以是单晶微观生长速度的平均值。如果熔体中发生温度波动或温度振荡，可能出现瞬时回熔或局部回熔，晶体的生长速度就复杂了，但是，直拉单晶工艺一般用 f_0 代表单晶实际生长速度，在许多其他情况下也用这种近似表示晶体生长速度。

思 考 题

- 1、在直拉单晶整个生长过程中，热传输方式如何变化？
- 2、直拉单晶生长界面为什么出现凸、平、凹变化？
- 3、为了保持直拉单晶等速等直径生长，可采取哪些工艺措施？
- 4、为使单晶生长界面尽量平坦，在拉晶时采取哪些措施？
- 5、哪些因素影响单晶生长界面，如何影响？
- 6、晶体旋转和坩埚旋转对单晶生长界面有何影响？

第八单 硅 单 晶 结 构 缺 陷

一、晶体空间点阵和金刚石晶胞

晶体是由分子、原子或离子组成的，这些微粒在晶体中按一定规律周期性、对称性的排列。研究晶体中微粒的排列，只要研究这些微粒的空间位置就可以了。这些微粒的重心中做结点（几何点），微粒按什么规律分布的微粒，当然，也有无限多按一定规律分布的无限多结点，空间按一定规律分布的无限点结点叫空间点阵。

空间点阵中，通过两个结点可以做一条直线，此直线必经过无数结点，这样的直线叫晶列。晶体外表常见到的棱线就是晶列。互相平行的晶列叫晶列族。通过不在同一晶列的任意三点可以做一个平面，这个平面上必含有无数结点，此平面叫网面。晶体外表见的晶面（解理面）就是网面，网面也叫晶面。

空间点阵中，不共面的三个晶列族，将整个空间分成无数格子，构成网格，叫晶格。

组成空间点阵最基本的单元叫晶胞，它在空间重复地排列起来，组成整个晶体。晶体点阵或晶胞是表示具体物质的理想晶体结构。不同的晶体晶胞不同。常见的有体心立方晶胞，面心立方晶胞，金刚石晶胞、硅、锗单晶都是金刚石结构，所以，较详细介绍一个金刚石晶胞。

金刚石结构的晶胞是立方体，它的八个顶点是结点，六个面的中心也是结点，四条空间对角线上距相应顶点四分之一对角线长的地方各有一个结点，共四个结点。由这些结点构成的晶格叫金刚石晶格。

金刚石晶胞三个边长相等，晶格长数为 a ，结构微密度低。具有此种结构的物质由液体向固体转变时体积增大。硅单晶是金刚石结构，结构微密度差，硅原子自身和其它杂质原子在硅单晶中容易扩散。

二、实际晶体缺陷

实际晶体的空间点阵和理想的空间点阵不同，它不完全有规则周期排列，而是点阵在排列上有这样或那样不规则性，存在着点阵畸变，偏离空间点阵。那些偏离点阵的结构或地区通称晶体缺陷。

根据缺陷相对晶体尺寸或影响范围大小，可分为以下几类。

1、点缺陷

点缺陷特征是在三个方向的尺寸很小，只有几个原子间距，如各种溶质原子引起的周围畸变区；空位，间隙原子以及这几类点缺陷的复合体。固溶体中大小(a)和(b)溶质原子引起的点阵畸变示意图(c)图表示原子跑到阵间隙中，这样产生的空位称为弗兰克(Френкель)空位，(d)图表示原子跑到晶体表面去，这样产生的空位称肖脱基(Schottky)空位。

2、线缺陷

线缺陷特征是缺陷在两个方向上尺寸很小(与点缺陷相似)，第三个方向上的尺寸很大，可以贯穿整个晶体，属这一类缺陷主要是位错。位错有三种基本类型：刃型位错、螺型位错、混合位错。

3、面缺陷

面缺陷的特征是一个方向上尺寸很小(相同点缺陷)，在其它两个方向上的尺寸很大，晶体的外表面及各种内界面——一般晶界、孪晶界、亚晶界、相晶界以及层错等属于这一类。

4、体缺陷

体缺陷是三堆缺陷，在三个方向上尺寸部较大，不是很大，例如晶体孔晶、漩涡条纹、杂质条纹，包裹体，慢沙（由包裹体组成的层状分子）。

三、位错的柏格矢量

位错是一种很重要的晶体缺陷。晶体的位错是围绕着的一条很长的线，在一定范围内原子都发生有规律的错动，离开它原来平衡位置，所以叫位错。柏格矢量是位错线是重要性性质，是位错线的不变量，从滑移形成位错的观点看，位错的格格矢量可以定义如下：

从晶体的上面朝下看一滑移面，如图所示。滑移在 P 区发生，在 Q 区还没有发生，ABCD 边界就是包围的滑移区的位错线。滑移区中，原子滑移情况可以用一个矢量 \mathbf{b} 描述。位错滑移过的区域中，滑移面上的原子相对滑移面下面的原子移动距离的大小和方向是矢量 \mathbf{b} 。 \mathbf{b} 矢量叫位错的柏格矢量，又叫滑移矢量。显然柏格矢量是滑移区固有的特性，对位错任何一个部分都相同，就是说，位错线运动扫过的区域中，每一个原子都滑移一个柏格矢量。

用滑移形成位错方式定义柏格矢量，依赖位错的形成方式，应用很不方便，理论上需要一个与位错形成方式无关的定义。位错引起点阵畸变，把理想晶体点阵与含有位错的晶体点阵一一对应比较，为了进行对比，可从有位错晶体点阵中，任意一个原子 M 出发，从原子到原子一步一个其矢的逐步移动，最后回到原来的出发点 M，形成一个包围位错的闭合回线（路径完全处于好区），这样的回路称为柏格回路。

完整晶体中依照完全相同的顺序作用同样的回路，这时回路将是不闭合的，回路起点 M 与终点 Q 不重迭，使回路闭合的矢量就是路线终点 Q 引向起点 M 的矢量定义为位错的柏格矢量。

显然，这样定义的柏格矢量反映了位错周围晶格的畸变情况，沿柏格回路一周的阵点位移迭加起来，回路在各方向上所走步数的矢量和就是柏格矢量。

柏格矢量是描述位借实质的一个很重要的标志，它集中反映了位错区域内畸变总量的大小和方向，事先规定位错线的正负方向，按右螺旋法则作柏氏回路，

一条位错线的柏格矢量是恒定不变的，它与回路的大小和回路在位错线上的位置无关。换句话说，回路沿位错线任意移动或任意扩大，不影响柏格矢量，因此，一条位错线只能有一个柏格矢量。

同类型的两条平行位错，若位错方向相反，它的柏格回路必相反，它们的柏格矢量方向也相反；若位错方向相同，其柏格矢量的方向也相同。

刃型位错的柏格矢量垂直于位错线，螺型位错的柏格矢量平行于位错线。

三个或更多的位错相遇一点时（节点），各位错的柏格矢量的为零，称为柏格矢量守恒定律。即

四、位错的运动和增殖

位错有两种可能运动方式：位错线在滑移面上的滑移运动和位错线垂直滑移面的攀移运动。位错滑移只扩大滑移区，攀移需要间隙原子或空位扩散，伴有质量输送。

刃型位错有确定的滑移面，在切应力的作用下，额外的原子面在滑移面上沿滑移方向推进，位错线沿滑移面移动。当位错线从晶体右侧移动到左侧表面时，额外原子面从晶体右侧推移到左侧表面，与位错线平行的表面形成台阶，大小等于柏格矢量的值。

上图表明，位错线的滑移运动仅使位错线周围邻近原子作小位移的重新排列。位错线通过这种局部原子位错的传递移过晶体。位错滑移过程中，额外的原子面没有变化，原子组态只是通过晶体传递，没有原子扩散过程，这种运动利润留成为保守运动。

螺位错同样可以滑移，使滑移区扩大，但螺位错没有固定的滑移面，可以在任意通过螺位错线的平面上滑移，由于螺位错没有额外原子面，所以很容易从一个平面滑移到另一个平面产生高滑移。螺位错移过晶体使晶体产生切应变，螺位错从晶体右侧滑移到晶体左侧表面时，表面上的滑移台阶不能在与螺位错线平行的两个侧表面上出现，而出现在与螺位错线垂直的两个侧表面上（即螺位错线两端的晶面上），随着螺位错移过晶体的移动，表面台阶尾随在螺位错后面。

晶体中位错一般在晶面原子相互约束力较弱的地方滑移。晶面间距离愈大，单位面积上的键数愈少，晶面间原子的约束力愈弱，晶面就愈容易相对滑移。滑移的方向一般是原子距离最小的晶列方向，每移动一个原子距离的整数倍，需要的能量最小，所以这样的晶往往是滑移方向。

硅单晶是典型的金刚石结构，并且是共价键结合， $\{111\}$ 面族面间距大，面密度大， $\{111\}$ 面族是硅单晶的主要滑移面。

硅晶体在 $\{111\}$ 面族上最容易滑移，滑移方向一般为 $\langle 110 \rangle$ 晶向族， $\langle 110 \rangle$ 晶向族上原子间距最小，因此，硅晶体主要在 $\{111\}$ 面族的 $\langle 110 \rangle$ 晶向族的方向上滑移。

硅晶体主要晶向的原子间距

| | | | |
|--------|-------|-------|-------|
| 晶列方向 | [100] | [110] | [111] |
| 平均原子距离 | a | | |

低温时，位错运动几乎全是滑移运动。在一定温度下，晶体中存在着一定量空位和间隙原子，由于点阵，热运动和位错相互作用，空位和间隙原子移到位错处，使刃型位错处的原子半平面边界增加或者减少一行原子。这种由于空位或者间隙原子扩散使插入的附加原子半平面伸张或收缩的现象叫位错的攀移运动。

位错除了滑移和攀移运动外还进行位错增殖，位错运动使晶体产生塑性形变，滑移面上少量位错运动不能说明塑性形变中大量滑移的产生，一根位错线滑移到晶体表面，只能使滑移面两侧的原子完成一个原子间距的位移，但实际滑移量非常大，这是位错增殖的结果。位错的增殖机构很多，只介绍弗兰克——瑞德机构。

晶体中一段位错线两端被钉住，在应力作用下，由于滑移位错线弯曲，其变化情况如下：

弯曲的线段相互靠近时，可以互相抵消，形成一闭合的位错圈与一短线，这样的过程在切应力的作用下反复进行，源源不断地产生新的位错圈，不断地增殖位错。

上述位错形成方式，不是晶体中位错的真实形成方式。晶体中位错实际上如何形成是一个很复杂的问题。晶体很多现象虽然能用位错理论解释，但位错真实

形成机构，迄今仍不十分明瞭

五、 硅单晶位错和电学性质

位错对硅单晶的电学性质影响很大，将电阻率 6 欧姆·厘米的 N 型硅单晶，在 725°C 温度下，压缩 2.5%，单晶仍为 N 型，电阻率却增加到 150 欧姆·厘米。同样的硅单晶在 850°C 温度下，压缩 1.8%，则电阻率增加到 50 欧姆·厘米。这些电阻率变化相当于引入约每立方厘米 10^{15} 个受主中心。从上面实验看出，塑性形变产生位错运动，电阻率变化与位错有直接关系。

硅单晶是刃型位错影响载流子浓度，它的主要特点是沿位错线有一串未饱和的悬挂键上未配对的电子可能离开位错变成传导电子，刃性位错作为一排施主中心向导带提供电子。刃型位错也可能作为一排受主，位错的未饱和键接受电子，把自由电子配成电子对，自由电子数目减少，空穴数相应增加。由此看来，位错能够改变载流子浓度。一般说来，N 型硅单晶中位错主要起受主作用，P 型硅单晶中位错起施主作用。

位错作为一个线电荷和空间电荷圆柱成为陷阱和复合中心，严重影响少数载流子寿命，它作为复合中心使少数载流子寿命缩短。

位错对迁移率也有影响，位错线是一串受主，接受电子后，形成一串负电中心，由于库仑力作用，在位错线周围形成一个圆柱形的正空间电荷区，空间电荷区内存在电场，增强了电子散射，电子迁移率减小。

位错附近存在应力场，杂质沿位错线迅速扩散。或者沉淀在位错线上，制造晶体管器件时，在 p-n 结处形成扩散管道或杂质局部聚集，使 p-n 结整流特性变坏，产生局部击穿或软击穿，当然，也可以利用有位错单晶寿命短的特点，制造高速开关器件。

六、位 错 生 成

直拉硅单晶生长过程中，生产工艺的不良，可能使单晶产生位错。产生位错的环节和方式有下列几种情况：

(一) 籽晶引入位错

籽晶表面损伤、机械磨损裂痕等使籽晶表面晶格受到破坏形成位错或籽晶本身有位错。它们和熔硅熔接时，籽晶中位错晶体生长不断延伸和增殖。另一方面，无论籽晶有无位错，籽晶与熔硅接触时受到强烈的热冲击，生长新位错并进行位错增殖，接触面积越大，接触温度越低，新生的和增殖的位错越多，熔接后的籽晶位错密度一般都在 $10^3/\text{cm}^3$ —— $10^4/\text{cm}^3$ 数量级。

熔硅温度较低，籽晶和熔硅熔接不好也会产生位错。如果单晶生长界面温度太低，籽晶和熔硅接触不好，新生长的单晶与籽晶晶格不完全一致，产生了大密度的位错。熔硅表面有浮渣，浮渣附着在籽晶表面，使单晶产生不同取向，同样可以产生位错。

(二) 单晶生长中位错

硅单晶中的位错除籽晶中的位错延伸、增殖外，生长过程中还可能产生新的位错增殖。

晶体在生长时，如果受到机械震动，产生机械应力，晶格的结点会发生畸变，生成新位错或按弗兰克——瑞德机构从原有位错增殖出新位错。

硅单晶生长中，热应力也会产生位错产生和进行增殖。直接法生长硅单晶是在控制下进行，生长系统的热场决定着单晶内部的温度梯度，如果单晶生长动力小，硅原子强烈的振动使生长界面附近产生位错，单晶内部如果径向温度梯度较大，单晶各微区的热膨胀率不同。晶体表面温度低，膨胀率小，中间温度高，膨胀率大。因此单晶表面受到扩张的应力，内部受到压缩应力，单晶内部位错受到应力作用按照弗兰克——瑞德机构进行增殖。在热应力较强时，晶体内部即使没有位错，强大的热应力也会使晶体产生新位错并进行增殖。

熔硅温度的起伏和单晶生长速率的起伏，可以引起结晶界面上原子振动的变化，使原子排列偏离点阵，产生晶格畸变，形成位错也可能使单晶偏离生长取向产生位错。

硅单晶内杂质浓度过高，形成杂质析出也容易产生位错，掺杂量很大的重掺锑、重掺磷、重掺砷硅单尤其明显。硅单晶生长有杂质析出时，形成一机关报固相，单晶逐渐冷却，它们体积收缩率和形成的新相不同，硅和新固相交界面会产生足够的应力，形成位错；另一方面，单晶内杂质浓度高，使硅晶格变化较大，

晶格常数的这种不均匀性可以形成足够的应力，产生位错。

(三) 单晶冷却过程位错过成

直接单晶硅生长结束后，单晶和熔硅脱离接触，进行冷却。单晶冷却时，晶体表面和中心由于收缩率不同产生很大的应力，同时晶体表面存在温度梯度，产生很强的热应力，这些应力都足以使单晶界面生成新位错，并使位错按弗兰克—瑞德机构增殖。

七、无位错晶核生成

生长无位错硅单晶，首先要生成一个无位错晶核，然后才能在无位错晶核上长成无位错单晶。因此，无位错晶核是生长无位错单晶的基础。无位错晶核和无位错籽晶不同。引晶时，籽晶和熔硅接触，受到强烈的热冲击，不管籽晶有无位错，都要生成和增殖 $10^3 \sim 10^4/\text{cm}^2$ 数量级的位错，无位错晶核是通过工艺手段，逐渐排除籽晶中原生、新生位错，生成无位错晶种，缩颈工艺则能排除籽晶中原生和新生位错。

随着细颈长度的增加，按 $\langle 111 \rangle$ 晶向生长的单晶细颈横断面中心区的位错密度首先急剧减少，成为无位错区。边缘部分位错密度减少缓慢，逐渐分成三个或两个位错区。细颈长度的不断增加，中心无位错区面积逐渐扩大，边缘位错面积不断减少，最后只剩下一个边缘位错区，细颈长度再增加，最后的位错区消失，细颈断面成为无位错晶面，籽晶经过缩颈变成了无位错晶核。

细颈中的位错密度随着细颈长度增加按指数规律下降，一般说来，位错密度在缩颈区下降一个数量级，细颈区则降低更迅速。

硅单晶生长时，刃性棱位错沿密排面 $\{111\}$ 面族滑移、延伸，若沿 $[111]$ 方向生长，位错沿 $\{111\}$ 面族滑移和露头方向，在细颈中形成位错的三条允许带。 $\{111\}$ 面族滑移和露头方向 三个方向是禁止位错延伸露头的区域，表面不出现位错。

位错源 A 沿 $\{111\}$ 面族的某一面延伸，从 C 点排除细颈外，若细颈的直径为 D，理论上位错排除体外的细颈长度 l 为：

$$l_{(111)} = D \text{ctg } \theta$$

θ 角是 $\langle 111 \rangle$ 晶向和三个滑移面 的夹角。

$$\theta = 19^\circ 28' \quad l_{(111)} = D \operatorname{ctg} 19^\circ 28' = 2.83D$$

由上式可以看出，D 愈小，排除位错所需要的细颈长度愈短，因此，籽缩颈愈细愈长，位错排除愈彻底，生长 $\langle 111 \rangle$ 晶向硅单晶，为了保证位错全部排除，细颈的长度一般等于细颈直径 5~6 倍。

控制 $\langle 100 \rangle$ 晶向的硅单晶，理论上位错排除体外的细颈长度为

$$l_{(100)} = D \operatorname{ctg} \theta$$

θ 角是 $\langle 100 \rangle$ 晶向和四个滑移面 (111)、 的夹角。

$$\theta = 35^\circ 16' \quad l_{(100)} = D \operatorname{ctg} 35^\circ 16' = 1.4D$$

生长 $\langle 100 \rangle$ 晶向硅单晶，为了排除细颈中的全部位错，细颈的长度一般等于细颈直径的 4~5 倍。

通常情况下，硅单晶生长方向都不是正的 $[111]$ 或 $[100]$ 方向，总与正方向有一偏角 Φ 。细颈最大长度 l 不但与偏角 Φ 有关，而且与偏角方位有关， β 表示方位角，ABC 为 (111) 晶面，S 表面 (111) 晶面的中心，sf 表示 $[111]$ 的正方向，sf' 表示单晶生长方向，ff' 为同晶面上 $[111]$ 正方向和单晶生长方向的连线，csp 角为单晶生长方向偏离 方向的方位角 β ， Φ 角确定后， β 根据 sf' 在空间的不同方位，可取 $0 \sim 2\pi$ 值，若 β 取 $0, 2/3\pi, 4/3\pi$ 值，生长方向偏向 方向即偏向单晶硅的棱线方向，则

$$l_{(111)} = D \operatorname{ctg} (\theta + \Phi)$$

l 取最小值，对排除位错有利，细颈可适当短些，若 β 取 $\pi/3, 5/3\pi, \pi$ 值，即生长方向偏向 方向，则

$$l_{(111)} = D \operatorname{ctg} (\theta - \Phi)$$

l 取最大值，对于排除位错不利，细颈长度增加，才能排除位错，实际控制硅单晶时， l 值应按最大值考虑。

$$l_{(111)} = D \operatorname{ctg} (\theta - \Phi)$$

若细颈直径为 3 毫米，偏角 Φ 为 5° ，则细颈长 l 为：

$$l_{(111)} = D \operatorname{ctg} (19^\circ 28' - 5^\circ) = 3.857D = 3.857 \times 3 = 11.57 \text{ 毫米}$$

位错除沿滑移面延伸外，也在垂直滑移面方向攀移。如右图，位错源 A 位于面上，沿 方向即 AC 方向攀移；C 点是位错消失点，AB 是细颈直径 D，BC 是

位错沿细颈生长方向消失后的长度：

$$=BC=AB \cdot \operatorname{tg} \theta =D \cdot \operatorname{tg} \theta$$

$$\theta =19^{\circ} 28'$$

$$=BC=D \cdot \operatorname{tg} 19^{\circ} 28' =0.51 \theta$$

生长轴与 $\langle 111 \rangle$ 正方向有偏角 Φ 时， 应该进行修正。

$$=D \operatorname{tg} (\theta +\Phi)$$

从位错延伸和攀移结果看， $l_{(111)}$ 比 大得多，因此，细颈区位错排除是沿 $[111]$ 延伸为主。

细颈中的螺位错比较容易排除。单晶硅的柏格矢量为 $1/2\langle 110 \rangle$ ，螺位错一定与柏格矢量平行，纯螺位错线是直线，沿 $\langle 110 \rangle$ 方向， (111) 面上沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的螺位错线，它的柏格矢量是 垂直 $[111]$ 方向。因此，螺位错线不能沿垂直方向移动， $[110]$ 、 $[101]$ 、 $[011]$ 方向的螺位错均与 $[111]$ 成 $54^{\circ} 44'$ 的角度。由于角度大，沿滑称面延伸比棱位错提前消失，沿 $[111]$ 方向生长单晶时，螺位错容易消除。

籽晶经过缩颈，形成无位错晶核，细颈表面和熔硅的接触面出现“古棱”现象。由于 $\langle 111 \rangle$ 方向生长的单晶一般都有偏角 Φ ，当细颈和熔硅表面出现光圈晃动时，就说单晶“古棱”了，一般说来，刚出现“古棱”，细颈尚有 10^2 数量级的位错密度，必须使细颈生长一段，才能保证无位错晶核的形成。

八、单晶无位错生长

硅单晶生长过程中，无论在引晶、缩晶或单晶长大时，熔硅中的浮渣、籽晶上的固体杂质等异质晶核都会使单晶产生位错，发生晶变；单晶炉传动系统（上轴、下轴、炉体）机械振动同样使单晶产生位错。纯净的籽晶和熔硅表面与单晶炉盖平衡是保证单晶无位错生长的基本条件。熔硅温度变化，单晶的回熔或加快生长也可能形成位错，因此单晶的无位错生长熔硅温度稳定是非常必要的。

无位错晶核一旦生成，进行放肩、转肩、等直径生长，这些过程熔硅温度变化较大，容易产生位错。为了避免单晶位错生成，采取缓慢放肩，圆滑转肩，减小温度变化的方法，但目前一般采用放平肩、垂直转肩，同样保证单晶无位错生

长。

熔体的结晶动力是结晶部分表面过冷。表面各部分过冷度大小影响整个结晶面状况。无位错单晶结构在热力学上处于最低能态，是结晶学上稳定状态，温度在一定范围内变化，稳定结构不会破坏，这是放平肩、垂直转肩的理论基础。无位错单晶能连续生长，必须时时保证适当的结晶动力，不断高速单晶生长条件，降温或升温，升坩埚或降低生长速度等，使熔硅温度尽量不变，保证产生的结晶潜热，熔硅传给单晶热量和单晶散热平衡。

单晶炉的热场对单晶位错的产生作用很大，优良的热场容易生长无位错单晶，较差的热场使单晶界面弯曲，严重的凸向熔体或凹向熔体，弯曲界面产生较大的热应力，容易形成位错。优良的热场是无位错单晶生长的重要条件。

重掺杂（掺杂量较大）硅单晶，晶体点阵中杂质原子较多，容易发生晶格畸变，产生位错。硅单晶中的某种杂质浓度达到或接近饱和，温度降低时会产生杂质析出；单晶生长速度较大也会使杂质来不及分凝在单晶内析出，产生位错。因此，重掺杂单晶的无位错生长，特别注意热场温度稳定和单晶生长速度。

单晶尾面脱离熔硅后，由于热应力作用往往产生位错，沿滑移面向单晶内部延伸。 $\langle 111 \rangle$ 晶面的单晶延伸较长，约等于晶体尾部直径长度。 $\langle 100 \rangle$ 晶向晶体延伸较短，为提高单晶成晶率，工艺上采取单晶尾部尽量缩细，使位错在单晶内部有较短的延伸。

各种面缺陷的形成都和位错形成有关，大部分由位错的增殖、延伸、交错形成。晶核是孪晶式晶核长大后由于温度和机械振动的干扰都可以形成面缺陷，因此消除位错的一切措施都可以消除面缺陷。

九、硅单晶析出和杂质条纹

直拉硅单晶中有时会出现析出，析出是在硅单晶中形成散粒（或颗粒）掺杂剂单质现象。硅单晶的析出一般在掺杂量比较大的重掺杂的单晶中出现，在硅中平衡分凝系数较小的锑、砷、磷重掺杂单晶析出更明显。

直拉单晶硅生长时，由于杂质的分凝（ $K_0 < 1$ ），一部分杂质原子被排列硅熔体中，硅熔体杂质原子浓度升高，凝固点降低，虽然一部分杂质原子在热对流和

机械搅拌作用下和整个硅熔体重新分布，但是，生长界面的熔硅比离生长界面较远处熔硅杂质浓度更高，熔硅中的杂质浓度随着离生长界面的远近由高到低变化。因此，紧靠着生长界面的硅熔体比远处的硅熔体凝固温度低，所以实际结晶温度 T 低于凝固点温度 T_L ，界面附近的熔硅虽然是正的温度梯度，但熔硅有组分过冷。

生长界面附近熔硅过冷区的存在，宏观生长的生长界面变得不稳定，逐渐形成具有胞状形成的界面，称为栅格结构。硅单晶生长时熔硅有一定厚度过冷层，栅格的突出部分进一步向熔硅内生长，一方面放出结晶潜热，一方面排出杂质，潜热使突出部分周围温度升高，杂质则在突出部分的侧面扩散，也向其它地方扩散，侧向扩散使得两个突出部分的凹处杂质浓度增大，相应的熔体平衡结晶温度 T_L 降低； T_L 的降低和突出部分周围熔体温度升高两种效应结合，可以消除突出部分邻近的处熔组分过冷。栅格突出部的生成和熔化可能使栅格凹处熔体汇集成一个液滴，这个液滴含有浓度极高的杂质，液滴被栅包裹随晶体生长，生长过程中，栅格顶部凝固，于是大部分杂质聚集在最后凝固的液滴中，在分凝作用下，排出的杂质最后凝固，形成杂质析出。

熔硅中杂质是饱和状态，拉晶过程中如果温度变化，由于分凝作用，杂质出现过饱和，生长界面会极不稳定，容易形成栅格结构或杂质液滴。液滴附着在生长界面上，形成杂质析出。如果单晶生长速度过大，熔硅会发生组份过冷，产生杂质析出。

硅单晶中的杂质条纹不但在杂质平衡分凝系数较小的锑、磷、砷重掺单晶中产生，杂质平衡分凝较大的硼重掺单晶也经常出现。单晶生长界面凸向硅熔体时，从微观角度看，生长界面成台阶状，由于杂质分凝和坩埚、籽晶旋转，生长界面各处杂质浓度不同，台阶凹处杂质浓度较高，结晶过程中凹处可能被封闭，封闭部分凝结分凝出极少的杂质单质，由单晶在旋转中生长，生长界面经化学腐蚀会显示出间隔的条纹，条纹的间距 d 、单晶的拉速 f 和转速 ω 有如下关系：

单晶中的杂质析出和杂质条纹对单晶质量危害很大，应尽量消除。生产中消除杂质析出和杂质条纹主要采取以下几种措施。

一、选择合适的热系统，热场是硅单晶生长的重要部分热场的优劣严重影响硅单晶的生长质量。重掺杂单晶生长的热场保温度好，纵向梯度较大，不容易产

生组份过冷，热场的热对称性要好，单晶生长过程中不容易产生回熔现象。拉制重掺杂单晶一般用氩气做保护气氛，氩气流量要适当，氩气不流动时，一般保护炉膛压力为 0.4kg~0.5kg。

二、在保证硅单晶电阻率合适情况下，尽量减少掺杂量，避免由分凝效应生长界面附近熔硅中杂质过饱和。

三、适当增大籽晶转速和坩埚转速，加强熔硅搅拌，使结晶分凝效应排出的杂质尽快扩散，保持熔硅杂质浓度分布均匀。

四、尽量保持拉晶温度稳定，防止温度突变，避免单晶回熔和组份过冷产生析出。

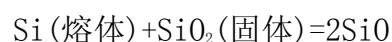
五、采用变速拉晶，单晶头部拉快些，逐渐降低拉速，消除分凝效应熔硅杂质浓度的升高，消除因拉速不变而大幅度降温千万组份过冷，高速热场、单晶转速、坩埚转速和单晶拉速四者关系，尽量使生长界面平坦，是避免杂质析出和产生杂质条纹的关键。总之，硅单晶产生杂质析出和杂质条纹和单晶生长过程紧密联系，不同的单晶炉，生产相同或不同的单晶品种，生产技术条件也不同。以上提出的只是几个原则，具体条件要在生产实践中探索。

十、直拉硅单晶的氧和碳

直拉硅单晶中的氧和碳是一类很重要的杂质，氧和碳在直拉单晶中，可能形成微沉淀，可能在微沉淀基础上形成微缺陷，严重影响单晶质量，影响大规模集成电路性能和制造。

氧原子在硅单晶中大部以间隙原子状态存在，成 Si-O-Si 状态或 SiO₂ 和 SiO₄ 状态，熔点时，氧在固态硅的溶解度为 $(2.75 \pm 0.15) \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ，在熔硅中的溶解度为 $(2.20 \pm 0.15) \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 。直拉硅单晶的氧主要来源于多晶硅，它的含氧量一般为 $10^{16}/\text{cm}^3 \sim 10^{17}/\text{cm}^3$ 数量级，而直拉单晶硅中的氧含量一般在 $6 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ，可见，单晶生长过程中有大量的氧进入。

石英坩埚对硅单晶的氧沾污非常严重，在 1420℃ 以上高温下，硅熔体和石英坩埚进行化学反应：

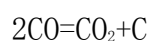
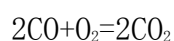
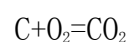
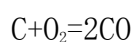


反应结果，石英坩埚上生成一层固体一氧化硅，并不断溶解于熔硅中，生成一氧化硅气体也会溶解于熔硅，使熔硅氧浓度增高。

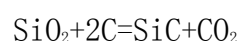
氩气氛下拉晶时，氩气中的氧会以不同形式溶入熔硅中，使硅单晶氧浓度增高。

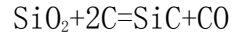
直拉硅单晶一般单晶并没有头部氧浓度高，尾部氧浓度低，单晶新面中心氧浓度高，边缘氧浓度低。硅单晶的这种氧浓度分布既受坩埚污染影响，也受拉晶时氧蒸发和氧分凝效应影响。坩埚中熔硅虽然离坩埚壁越近氧浓度越高，但在拉晶过程中，被单晶覆盖的熔硅氧不能蒸发，其余部分氧蒸发较快，在熔硅对流作用下，形成单晶中氧含量边缘高中心低的现象。氧在硅中的平衡分凝系数一般认为是 1.25，这很容易解释硅单晶头部含氧高尾部含氧低的事实。但是，从硅氧二元相图看，氧在硅中的平衡分凝系数应该小于 1，这和一般认为氧在硅中平衡分凝系数等于 1.25 相矛盾。氧在单晶中分布呈并没有头部高尾部低现象可以这样解释：由于多晶硅熔化时温度高，硅和石英坩埚（ SiO_2 ）反应激烈，大量的硅氧化物进入熔硅，它们比重小，浮于熔硅上部，使得生长的单晶氧含量头部高，单晶在以后生长中，虽然硅和石英坩埚继续反应生成硅氧化物进入熔硅，但由于温度较低反应缓慢，而且由于晶体和坩埚转动搅拌熔体中氧蒸发作用增强，使单晶尾部氧含量降低。另外由于目前都是测量硅中的间隙氧，不是全部氧，因此也会出现差异。总之，氧在硅单晶中行为复杂，一些现象还不甚清楚。目前对硅单晶中氧的作用认为既有害，也有利。氧在硅单晶中形成氧沉淀，产生微缺陷和氧条纹，影响单晶质量也可以利用硅单晶含氧高的特点制造某些大规模集成电路，化害为利。

碳原子在硅单晶中处于替位状态，直拉硅单晶碳浓度在 5×10^{16} 个/厘米³ 至 3×10^{17} 个/厘米³，碳的来源有三个：多晶硅含碳量一般为 1×10^{16} 个/厘米³ 至 3×10^{16} 个/厘米³，单晶炉热系统的石墨器件和保护气氛（氩气）中残留的氧在高温下进行化学反应。



石英坩埚在高温下和石墨反应





在高温下主要要以一氧化碳形成存在，一氧化碳溶入硅中使硅单晶中的氧含量增高。

CO 和 CO₂ 在不同温度下的平衡组成

| T° K | | 1200° | 1300° | 1400° | 1500° |
|-------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| 平衡组成 (%) | CO | 98.2 | 99.5 | 99.84 | 99.94 |
| | CO ₂ | 1.8 | 0.5 | 0.16 | 0.06 |

碳在硅中的分凝系数很小，一般认为是 0.07，使单晶尾部含碳量增高。

直拉硅单晶工艺中，经常采用下列措施降低单晶中的氧碳含量：

一、选用含氧、碳较低的多晶硅原料，多晶硅熔化时温度不要太高，尽量降低多晶硅和坩埚的反应，减少一氧化碳和一氧化硅的生成。

二、在真空下生长的硅单晶一般氧碳含量较低，在氩气下拉晶时，氩气中含氧、碳和水份通过氩气带出炉外，降低单晶炉内一氧化碳和一氧化硅的分压，减少它们溶入熔硅的量；减压法拉晶既使单晶炉保持低的压强，又使炉内氩气交换迅速，可以降低硅单晶的氧碳含量。

三、坩埚和单晶直径比例要适当，硅单晶生长过程中，石英坩埚中的熔硅表面是低氧区，熔硅和坩埚接触部分是高氧区，中部熔硅为过渡区，坩埚和单晶直径比例适当，一方面使一氧化碳和一氧化硅挥发快，溶入熔硅量减少；另一方面单晶无离坩埚壁附近的高氧区，单晶氧碳含量自然减少。

晶体和坩埚旋转严重影响单晶中的氧含量。晶体和坩埚旋转，使熔硅的搅拌作用增强，高氧区熔硅和低氧区熔硅混合，从而使单晶中氧含量增加。如果晶体和坩埚旋转产生的强迫对流刚好抑制熔硅产生的自然对流，单晶中的氧含量不但不会增加，反而减少。在一定的硅单晶生长条件下，合适的晶体和坩埚旋转速非常重要。

拉晶速度增加，单晶硅中氧含量一般说来增加，当拉速大于一定值后，单晶中氧反而降低。拉晶速度大时，单晶生长速度快，熔硅表面一氧化硅蒸发时间短。导致单晶氧含量增加，拉速很大时，影响熔硅流动，熔体表面低氧区中的熔硅很容易对流到生长界面处，使硅单晶中含氧量降低。偏心法拉晶可以降低单晶中的氧含量。偏心拉晶时，单晶的生长界面不断地经过熔硅表面低氧区，熔硅表

面被单晶永远覆盖区大大减小，一氧化硅和一氧化碳蒸发量增大，单晶中氧含量减少。

单晶中氧含量自然减少，是直拉硅单晶生产中一个比较重要的问题。氧在单晶中作用虽然看法不同，但氧在单晶中的均匀生产中比较重视。碳在硅单晶形成SiC沉淀，容易诱生微缺陷，使单晶性能变差，在单晶控制过程中尽量减少碳进入单晶硅。

十一、直拉硅单晶的旋涡条纹

直拉单晶硅中，除线缺陷、面缺陷，析出和杂质条纹外，在无错单晶中，又发现一种旋涡条纹（微缺陷），它严重影响大规模集成电路性能和成品率。大规模集成电路元件尺寸（线宽为2-5微米），深度浅（一般小于1微米）；集成度高，器件生产工序多，经过若干次热处理。硅单晶中旋涡条纹形成位错环、沉淀物、聚集物，容易损坏大规模集成电路。

直拉单晶硅中的旋涡条纹，经过热处理——也可以不经过热处理——经过化学处理，择优腐蚀，出现密度较高，大多数呈圆环状排列的浅底腐蚀坑，也有的呈雾状和云状。所谓旋涡条纹，实际上是无位错硅单晶中过剩的热点缺陷凝聚形成的原生小位错回线或回线集团，而热点缺陷是空隙或自由间隙原子。直拉硅单晶的旋涡缺陷大多数在单晶的并没有部或晶体的边缘部分出现，它们的面积大小不同，纵剖面是层状分布，一般与生长条纹相符合，符合公式：

$$d=f/w$$

旋涡缺陷的形成，有几种不同说法。最初认为旋涡是空位和氧的络合物，显然，它的形成与硅中氧浓度大小有关，氧在硅单晶中呈间隙状态，形成硅氧沉淀，产生微缺陷，较小的微缺陷B团是自由间隙原子的聚集物，可以由B团发展较大的微缺陷B团。它虽然能解释单晶并没有部容易产生微缺陷，尾部不容易产生微缺陷现象，但不能解释单晶中心含氧量高边缘含氧量低，而旋涡多出现于单晶边缘现象。后来研究结果表明，硅单晶中氧和旋涡没有对应关系，而碳却与旋涡有对应关系。换言之，硅单晶中旋涡是由碳引起的。但此观点和事实也有矛盾，它不能解释直拉硅单晶尾部含碳量高头部含碳量低而旋涡多数出现在单晶头部

的现象，比较合理的解释是，碳在漩涡形成中起一定作用，但不是决定因素。氧、碳、自间隙原子或自间隙原子聚集物只能是漩涡形成的诱发因素。硅单晶中能否形成漩涡和它生长的历史有关，决定于它的生长过程的温度变化和界面处的晶体内部可能产生液滴，由于硅的液态密度大于固态密度，液滴凝固时何种缩小，杂质原子插入硅晶格，成为自间隙原子，形成自间隙位错环，产生漩涡缺陷。另一观点认为硅单晶中有自间隙原子的液滴，根据液滴大小不同存在稳定区，只有液滴尺寸超过一定值，自间隙原子在液滴处才能形成位错缺陷，并在一定温度下 B 团才能崩塌成 A 团。

直拉硅单晶在熔硅和晶体旋转中生长，一般说来，生长界面呈台阶状，台阶各部分杂质不均，结晶温度产生差别，因而各处的微观生长速度不同，各处杂质的微分凝也不相等，生长界面容易形成环形液滴，使微缺陷呈漩涡状。

硅单晶中漩涡腐蚀分布图样很多，但基本上可分为两大类：圆状分布和云状分布。这些分布都由硅单晶的生长条件决定。虽然对形成漩涡条纹机理看法很多，但在直拉硅单晶生长中，消除漩涡条纹的方法是相同的。

一、热场尽量对称，热场中心与晶体旋转中心尽量重合，晶体中心与籽晶中心尽量重合，否则，硅单晶生长时，旋转的生长界面扫过不同温度的熔硅，容易产生回熔，生成漩涡条纹。

二、保持硅单晶生长时温度稳定是生长无漩涡条纹单晶的必要条件只有温度稳定才能避免回熔现象产生。

三、尽量减少单晶中氧和碳的含量，减少碳对熔硅的沾污。

四、热场配剂尽量采用较大的纵向温度梯度，较快的生长速度，实践证明，较快的拉晶速度，对降低或消除硅单晶中漩涡条纹较明显。

五、控制熔硅的自然对流和强迫对流，实践证明，合适的单晶和坩埚旋转速度对由于浮力引起的自然对流进行抑制，使熔硅各处温度稳定，这是目前工艺上消除漩涡条纹的一种重要手段。使用直径大，高度小的坩埚，对减少自然对流，消除微缺陷有利；采用减压顶吹法拉晶，也有得消除漩涡条纹。在强磁场作用下拉制硅单晶，也能大大降低漩涡条纹。最近盖在宇宙空间实验上无策略影响下拉制硅单晶，消除了漩涡条纹。

十二 硅单晶非平衡少数载流子寿命

单晶硅中非平衡少数载流子寿命（简称寿命）是硅单晶的一个重要参数。它不是单晶结构缺陷，便和单晶结构缺陷有关。影响硅单晶寿命的主要是单晶中存在深能级杂质，如铁、镍、钼、铜、铬、镓等。这些杂质的存在使单晶寿命大大降低。单晶的结构缺陷做为“陷井”俘获非平衡少数载流子的电子和空穴，使单晶寿命减少，硅单晶中的氧和硅形成复杂化合物成为施主，使单晶寿命增高，但这是一种假象，热处理后寿命下降。

提高硅单晶寿命主要是拉晶过程中防止深厚能级杂质污染，避免铜、铁等金属和多晶硅接触，尽量不采用钼保温罩，多晶硅和石英坩埚含深能级杂质尽量少。拉晶的保护气氛的纯度尽量高，这样都能提高硅单晶寿命。

消除单晶的结构缺陷，无位错单晶尽量消除杂质条纹和旋涡条纹，消除单晶中陷井。总之，只要单晶中深能级杂质少，无旋涡条纹和杂质条纹，结构完整，硅单晶寿命是较高的。

在某些特殊情况下，为了提高单晶硅寿命，可在拉晶保护气体氩气中掺少量氧气或在直空拉晶时渗少量氧气也能提高硅单晶寿命。

练 习 题

- 1、直拉单晶硅有哪些结构缺陷？
- 2、直拉单晶硅中位错是怎样形成的？工艺上采取哪些措施消除位错？
- 3、在拉晶过程中怎样得到无位错晶核？道理是什么？
- 4、直拉单晶中的杂质条纹是怎样形成的，如何消除？
- 5、重掺杂单晶为什么容易形成析出？怎样避免产生析出？
- 6、直拉单晶硅的氧和碳是什么状态？对硅单晶质量有何影响？
- 7、如何降低单晶硅中的氧碳含量？
- 8、直拉单晶硅中旋涡形成机制有几种说法？目前在直拉工艺中用哪些方法消除或降低单晶硅中旋涡条纹？