

# 微重力环境和外加磁场对晶体生长中杂质分凝的影响

李 凯 徐自亮

中国科学院力学研究所微重力实验室, 北京 100080

**摘 要** 浮区结晶法是生长体单晶的重要方法之一. 本文从理论和实验两方面综述了浮区结晶法中熔体内宏观场对体单晶中杂质分布均匀性影响的定性和定量研究, 并从改善体单晶杂质分布均匀性的角度出发, 总结了目前所采取的两种重要方法: 微重力环境和外加磁场的研究现状.

**关键词** 晶体生长, 浮区结晶法, 杂质分凝, 微重力环境, 外加磁场

## 1 前 言

半导体体单晶在电子、通讯、信息等产业中具有广泛的应用背景. 例如, 硅单晶是制造大规模集成电路最重要的材料; 砷化镓由于其高电子迁移率而应用于超高速集成电路中信息元件的制造; 磷化铟则在制造适用于特定波长范围的光纤通讯器件方面具有特殊的地位. 熔体生长是工业生产半导体体单晶最常用和最重要的方法, 它具有生长快、生长的单晶纯度和完整性高等优点. 熔体生长方法中, 浮区结晶法<sup>[1]</sup>是一种无坩埚的生长方式(图 1): 在生长过程中, 处于多晶柱和单晶柱之间一定长度的熔体完全依靠自身表面张力来维持熔区不破裂, 这不但避免了坩埚材料对熔体的污染和对所生长体单晶熔点的限制, 有利于高熔点和熔体化学性质比较活泼的半导体单晶的生长; 而且还避免了非受控不均匀成核过程的发生以及与坩埚壁相接触造成的位错等晶体不完整性<sup>[2,3]</sup>. 正因为具有以上优点, 20 工业应用的高质量硅单晶必须通过浮区结晶法生长以满足特殊的品质要求.

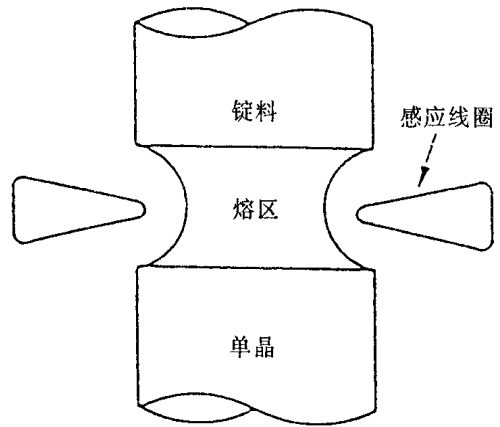


图 1 浮区结晶法示意图

收稿日期: 1997 - 11 - 19, 修回日期: 1998 - 04 - 27

熔体生长的体单晶中总含有一定量的杂质, 根据应用要求而有意掺杂的晶体中杂质浓度更高, 而且杂质分布的不均匀性是很典型的. 杂质分布的不均匀性是制约体单晶质量的主要因素之一, 它导致材料光学、电学性质的不均匀性将最终损害半导体电子和光电子器件的性能<sup>[2]</sup>. 因此, 要想充分利用浮区结晶法的优点生长出高品质的体单晶, 就必须采取有效措施来避免杂质分布的不均匀性.

为达到上述目的, 首先必须了解杂质分布不均匀性的起源和形成, 即晶体生长中的杂质分凝现象. 本文主要以硅单晶的浮区法生长为例, 分析守恒性杂质的行为, 这不影响讨论的普适性.

## 2 熔体中的宏观场和分凝的关系

体单晶的熔体生长宏观上是有效控制液固相变的过程. 从微观角度上讲, 杂质在晶体生长过程中的行为包括杂质在熔区内的输运过程、杂质在生长界面处结合进入晶体的界面动力学过程以及杂质在晶体内的扩散过程. 由于结晶作用仅发生在生长界面处, 而且一般情况下杂质在晶体内的扩散过程可以忽略, 因此杂质在晶体中的分布主要由生长界面处的杂质浓度场和杂质结合进入晶体的能力决定.

晶体生长过程中, 生长界面处的杂质浓度分布除了受温度场支配的生长界面的形状、稳定性的影响<sup>[4~6]</sup>之外, 主要由质量输运过程决定, 即通过扩散过程和伴随对流传过程(动量输运过程)实现. 扩散过程由熔区内的浓度梯度驱动, 而动量输运过程则紧密依赖于熔区内的流场.

当杂质通过输运过程出现在生长界面处时, 其结合进入晶体的能力可用杂质的分凝系数表示. 当固液相平衡时, 分凝系数  $K_0$  为

$$K_0 = C_s / C_l \quad (1)$$

其中  $C_s$  和  $C_l$  分别为相平衡时晶体和熔体中的杂质浓度<sup>[7]</sup>; 在通常掺杂范围(浓度较低)内,  $K_0$  可以近似作为常数. 对于绝大多数半导体单晶而言都有  $K_0 < 1$ . 由于实际生长过程偏离平衡, 因此定义有效分凝系数  $K_{\text{eff}}$  更有意义:

$$K_{\text{eff}} = C_{\text{int}}(s) / C(l) \quad (2)$$

下标  $\text{int}$  和  $l$  分别代表生长界面处和熔体中离界面足够远处; 有效分凝系数  $K_{\text{eff}}$  由杂质性质、界面生长速率和熔区内流场共同决定.

以上的宏观场相互耦合作用, 共同决定了晶体内部杂质分布的均匀性.

### 2.1 熔体中的宏观场

体单晶熔体生长首先是热量输运的过程. 首先, 晶体生长的驱动力来自于生长界面处的温度梯度(过冷度). 与此同时, 只有在整个生长系统中建立起合理稳定的温度场, 才能够使熔体通过从外界热源吸收热量以维持熔融状态, 并将生长界面处释放的结晶潜热及时从晶体表面等处通过传导和辐射等方式输运出去, 从而保证单晶的优质稳定生长. 对于小  $Pr$  数的半导体熔体, 热扩散过程基本上决定了熔区内的温度场.

浮区结晶法中, 熔区内的流场非常复杂. 浮区结晶法的地面工艺中, 一般采用射频加热技术. 射频线圈中通过的一定频率的交变电流将在熔体的自由面上感生出感应电流, 由于“趋肤效应”, 感应电流会被局限在自由面附近的薄层内, 并加热此薄层, 产生的热量再通过对流、传导等机制到达熔体内部. 由于感应电流在自由面上分布不均匀, 因而将在熔体内部和自由面

上建立起温度梯度, 熔体内部的温度梯度在重力作用下产生浮力对流<sup>[8,9]</sup>; 自由面上的温度梯度在表面张力作用下产生热毛细对流<sup>[10~12]</sup>; 若熔体不是单质, 还可能在浓度梯度作用下产生溶质对流<sup>[13]</sup>; 这些都属于自然对流. 与此同时, 射频加热电流会激发出感应磁场, 感应磁场与感应电场作用产生电磁力驱动的对流<sup>[14]</sup>; 在地面上为控制生长界面形状而旋转单晶柱和多晶柱将引起旋转对流<sup>[15,16]</sup>; 这些都属于强迫对流. 对流可以是定常的, 也可以随时间变化. 与地面工艺相比, 微重力环境下浮区结晶法中熔区内的浮力对流减弱, 若再采用辐射加热和表面敷层等技术, 热毛细对流和电磁对流也将不存在, 因此流场情况比较简单.

## 2. 2 宏观场与分凝的关系

根据分凝系数的不同, 可将杂质分为  $K_0 > 1$ ,  $K_0 = 1$  和  $K_0 < 1$  三种情况, 其中  $K_0 = 1$  最利于晶体内杂质的均匀分布. 但实际晶体生长过程中  $K_0$  一般不等于 1, 而  $K_0 > 1$  和  $K_0 < 1$  的情况都会导致生长出的单晶中杂质浓度沿晶体的轴向(平行于生长轴)和径向(垂直于生长轴)发生宏观的(毫米量级)连续变化和微观的(常为微米量级)不连续变化, 称为宏分凝和微分凝. 我们可以从电阻率分布的角度清楚地看到这一现象(图 2, 图 3).

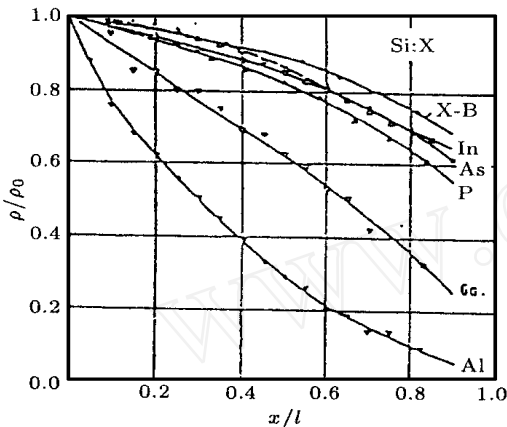


图 2(a) 对于用 Czochralski 法生长的硅单晶, 掺不同杂质的归一化电阻率  $\rho/\rho_0$  与归一化晶体长度的关系.  $\rho_0$  (cm): 0.03(B), 1.05(In), 0.03(As), 0.015(P), 0.18(Ga), 0.3(Al)

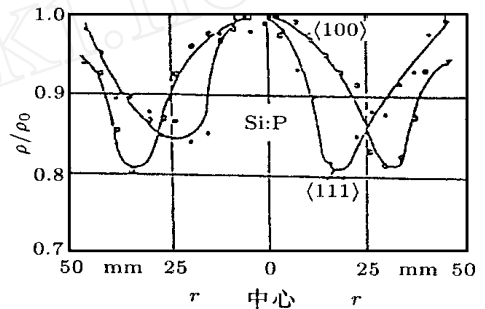


图 2(b) 100 和 111 方向生长的掺磷的硅单晶中归一化电阻率的径向分布.  $\rho_0$  在 1 和 100 cm 之间

### 2. 2. 1 宏分凝

在杂质确定(讨论  $K_0 < 1$  的杂质)的情况下, 宏分凝与熔区内的定常对流过程密切相关<sup>[17]</sup>. 由于精确求解同时受扩散和对流作用的运动流体中的杂质浓度分布存在一定困难, Burton, Prim 和 Slichter 提出了 BPS 边界层近似模型<sup>[18]</sup>: 引入杂质浓度边界层 的概念, 把对流对杂质浓度场的影响归结为对 厚度的影响; 之外, 由于对流的强烈作用, 杂质均匀分布; 之内不受对流作用, 杂质在 之内的输运只通过扩散进行.

轴向宏分凝主要由熔区的体对流决定, 通常用  $K_{\text{eff}}$  沿轴向的变化来描述. 利用 BPS 模型, 在假设平面生长界面的情况下求解一维稳态杂质传输方程可得到  $K_{\text{eff}}$  的表达式,

$$K_{\text{eff}} = K_0 / [ K_0 + (1 - K_0) \exp(- R / D) ] \quad (3)$$

其中  $R$  为界面生长速率;  $D$  为杂质扩散系数.

分凝曲线的系统分析已由 Camel, Favier 等人<sup>[19,20]</sup>作出(图 4). 由(3)式可看出存在两

种极限情况：(1) 当  $R \rightarrow 0$  (趋近准静态) 或  $\infty$  (熔体有充分对流, 杂质近于均匀分布) 时,  $K_{\text{eff}} = K_0$ , 这时晶体生长为准静态过程. (2) 当  $R \rightarrow 0$  (过冷度极大) 或  $\infty$  (熔体搅拌很差, 几乎不存在对流传输) 时,  $K_{\text{eff}} = 1$ , 这时扩散是杂质传输的唯一机制, 且建立起稳态的浓度边界层, 此时杂质具有均匀的轴向分布. 而通常的实际生长过程总是介于两种极限之间, 即

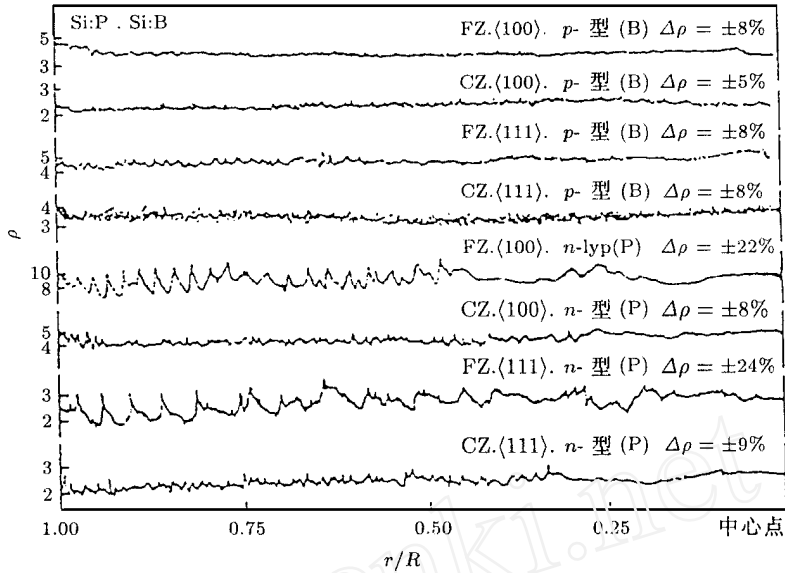


图3 Czochralski (CZ)法和浮区法(FZ)生长的掺杂剂不同的Si的径向扩散电阻

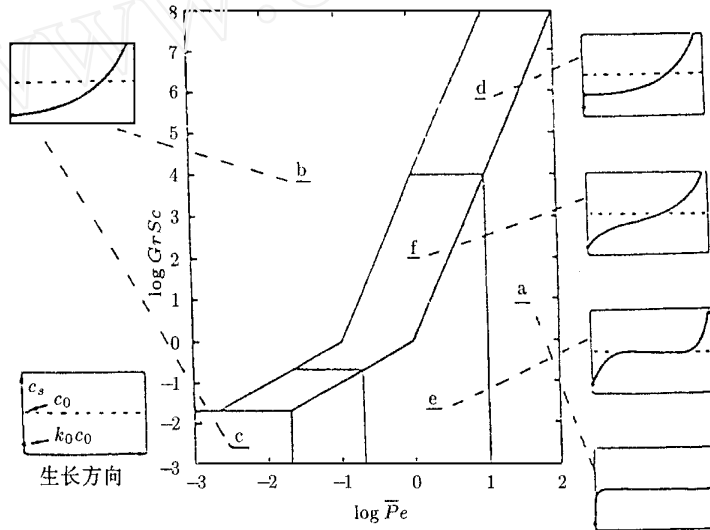


图4 定向凝固中不同分凝行为的范围

无量纲对流热传输  $\overline{Gr} \cdot Sc$  和无量纲生长速率  $\overline{P}$  的曲线 (a)  $K_{\text{eff}} = 1$ , 纯扩散传输; (b)  $K_{\text{eff}} = K_0$ , 完全(对流)混合; (c)  $K_{\text{eff}} = K_0$ , 在极低的生长速率下, 扩散造成的完全混合; (d)  $K_0 < K_{\text{eff}} < 1$ , 没有瞬态效应的部分混合; (e) 纯扩散传输和不可忽略的过渡效应; (f) 和主要过渡效应混合的部分对流

$K_0 < K_{\text{eff}} < 1$ . 以上半定量的结论与 Danilewsky 等人<sup>[21]</sup>的空间和地面晶体生长的实验结果基本吻合, 从而该模型的有效性得到了验证. 当然, BPS 模型过于简化对流的作用并忽略了生长界面形状的影响, 考虑到硅的体单晶生长过程中固液相化学势之差较小, 轴向宏分凝的定量描述可以直接通过数值求解基本方程组<sup>[22]</sup>得到, 而不需要引入边界层概念.

同样,利用  $\delta$  的概念可定性描述径向宏分凝. Keller<sup>[23]</sup>利用磷掺杂的硅单晶浮区法生长实验较系统研究了生长参数对径向宏分凝的影响.实验表明:生长轴取向对于径向宏分凝的形成非常重要.当出现小面生长(小面指低指数的晶面)时,尤其是  $\text{III} \sim \text{V}$  族化合物半导体,会引起强烈的径向杂质不均匀分布, Kimura 等人<sup>[24]</sup>实验也有相似的结果.然而避免了小面生长后,晶体中依然存在较严重的径向宏分凝,这就需要考虑杂质浓度边界层处的杂质浓度不均匀性和对流过程对  $\delta$  厚度的调制.当  $\delta$  厚度大于动量边界层厚度时,  $\delta$  厚度所受的调制就尤为重要.由于实际的对流过程一般为三维涡流,使得  $\delta$  厚度空间不均匀,(例如晶体旋转使生长界面中心  $\delta$  厚度大于边缘的  $\delta$  厚度),由此引起的生长界面处分凝系数的局域变化导致了径向宏分凝.至于定量描述,无论是边界层模型下的半定量工作还是直接数值求解的定量工作都需要进行运输过程的三维计算,运算量巨大.因此目前定量工作基本处于轴对称流场假设下的准三维模型,该类模型的有效程度仍有待进一步验证.

### 2.2.2 微分凝

当生长条件(例如非定常对流)随时间变化时,单晶中杂质出现条带状分布,称为微分凝(杂质条纹).杂质条纹的存在可从晶体纵向剖面腐蚀后的照片中得到证实.在生长过程中,当发生生长界面处温度场的脉动、外部加热功率的扰动以及晶体的旋转时,杂质结合进入晶体发生不均匀,这种情况下产生的杂质条纹一般平行于瞬时的生长界面,称为第一类条纹.除此之外的杂质条纹<sup>[25]</sup>统称为第二类条纹.第二类条纹主要由界面动力学过程引起,包括来自一个台阶源的台阶模式不规则性导致的台阶轨迹和来自于两个台阶源的台阶模式不规则性导致的谷轨迹.根据晶格分析,无论第一类条纹还是第二类条纹都源于空位和间隙式点缺陷所造成的晶格扭曲.由于选择适当的籽晶、晶体生长轴方向和控制生长界面形状等方法可基本避免第二类条纹的形成,本文不做更多讨论.

要理解第一类杂质条纹(以下简称为杂质条纹)形成,必须通过反应动力学来研究其微观过程<sup>[17]</sup>.生长速率  $R$  表征粒子在界面生长位置的结合过程,当  $R$  受熔体中的热输运控制时,温度场脉动必定会影响单晶中的杂质分布.当温度场随时间脉动时,  $R$  也表现出时间依赖性,导致杂质的分凝系数与时间有关,表现在浓度分布上就是杂质条纹,对微观生长速率的测量<sup>[26]</sup>定量地揭示了温度场起伏与微分凝之间的对应关系.这是目前受到普遍认同的一种作用机制.而另一种可能的机制是:对流过程直接调制生长界面处扩散层厚度,这也应该能够引起生长速率的脉动.

浮区结晶法中,引起  $R$  起伏的原因有:

(1)无论浮力对流还是热毛细对流,其驱动力大小超过临界值时,对流变为周期性振荡的非定常对流,随着驱动力的不断增大,对流最终发展为湍流,统称为随时间变化的对流.对于半导体硅这样低  $Pr$  数的熔体,非定常对流极易发生<sup>[27]</sup>,非定常的对流热输运过程引起温度场的脉动,使得生长速率的脉动与对流过程间接耦合起来,这样产生的杂质条纹称为对流条纹.

(2)由于生长界面附近熔体的温度分布相对于晶体旋转轴并不是完全对称的,导致非轴对称生长界面的出现.当晶体周期性旋转时,生长界面任意一点所感受到的温度场也是周期性振荡的,从而引起生长速率起伏,严重的甚至在界面某些部位发生回熔现象,引起旋转条纹.电磁对流和机械振动也会导致杂质条纹<sup>[25]</sup>.

## 3 提高晶体生长质量的措施

根据 BPS 模型的定性分析,避免宏分凝的有效办法之一是通过适当的手段使  $K_{\text{eff}} = 1$ . 根

据(3)式,考虑到实际生长速率的限制,最可行的途径是通过抑制对流运输来增加厚度,以接近纯扩散控制运输极限下的杂质均匀分布(图4);抑制依赖时间对流过程的发生则是减弱进而避免杂质条纹的重要途径,这需要减弱对流的驱动力,提高依赖时间对流发生的临界数。为此,人们进行了各种尝试,其中空间(微重力环境)生长技术和外加磁场技术是两种行之有效的技术,近年来越来越受到重视。

### 3.1 微重力环境

重力水平是晶体熔体生长中的一个重要影响因素<sup>[28]</sup>。重力对晶体的直接作用只体现在晶体自身因重力而具有的静压力,一般情况下,这种影响对于绝大多数晶体可以忽略不计。目前,人们利用各种手段,如落塔、弹道火箭飞行以及轨道空间站等,对不同微重力水平下的晶体生长(包括半导体、氧化物及生物晶体等)进行了大量的研究。通过与地面生长的对比表明:重力对晶体生长的作用主要通过流体中因密度差异引起的浮力对流实现,这对晶体中杂质的宏观和微观分布将产生重要的影响。其次,重力将影响界面区域中的输运性质,尤其是与体输运效应有关的过程,由此引起的生长界面的不稳定性将引起晶体中的堆积缺陷、孪晶、晶界和空位等。由于重力引起的密度差异也可导致晶体生长中发生沉积,包括漂浮凝聚核的聚集和浓度梯度的形成。另外,由于重力的存在,地面浮区结晶法需要材料的液相具有足够大的表面张力,因此只能应用于很少的几种材料(例如硅),而且生长晶体的尺寸也不能太大。这无法适应当前生长大尺寸晶体的发展趋势。而在空间,即微重力条件下,熔区中的流体静压力几乎完全消失,界面和表面张力起主导作用,这使得空间浮区结晶法几乎成为普适的生长方法<sup>[2]</sup>,并可生长大尺寸的晶体。与此同时,由于微重力条件下,重力加速度只有 $\mu g$ 的量级,重力驱动的浮力对流几乎消失,上述各种效应也相应变得十分微弱,这使得那些地面上被浮力对流所掩盖的物理现象的研究得以实现,而且晶体的完整性和杂质分布的均匀性得到了很大改善(例如空间就曾生长出轴向宏分凝比地面减少6倍的掺铽单晶锗<sup>[29]</sup>)。再加上浮区结晶法本身具有的优点,使得空间浮区结晶生长技术无论对科学研究还是商业应用都具有诱人的前景。

然而,浮区法的熔区具有自由面这一特点决定了在熔体中除了存在重力驱动的浮力对流以外,还有不依赖重力而存在的其它形式的对流,其中最重要的是热毛细对流。因此,微重力条件下熔体中仍存在着相当的定常甚至非正常的热毛细对流,这同样引起宏分凝和杂质条纹<sup>[30,31]</sup>。因此人们在微重力条件下辅以其它的手段(外加磁场,表面敷层等)来抑制热毛细对流的产生。在TEXUS-12火箭和D-1空间站进行的辐射加热(空间不宜采用射频技术,且可消除杂质条纹的来源之一<sup>[25]</sup>)硅单晶生长实验<sup>[32]</sup>中,采用表面敷层技术成功地抑制了热毛细对流的产生;而在D-2空间GaAs单晶生长实验中则采用了外加磁场技术<sup>[2]</sup>,使生长界面接近于平面,消除了晶体中的杂质条纹,位错密度减少了一个数量级以上,达到了理想的晶体生长效果。Camel等人<sup>[2]</sup>的实验也证实了空间生长的优势。

到目前为止,微重力条件下的晶体生长研究(包括浮区法)几乎涵概了所有重要的半导体材料。大量的实验表明,微重力条件的应用可以显著改善晶体的完整性,晶体中杂质分布的宏观均匀性和微观均匀性均得到很大程度的改善。同时,在适当生长条件下杂质条纹也能得以消除。当然,微重力条件下的晶体生长也有自己的局限性。首先是受到目前航天发展水平的制约;其次,空间残余重力引起的对流<sup>[33]</sup>以及“g-颤动”现象也会给晶体生长带来一些负面影响,如弱对流混合将使径向均匀性变坏;再者微重力条件下晶体的表面形貌控制比较困难,但这并不能影响空间晶体生长的良好前景。

### 3.2 外加磁场在浮区结晶法中的应用

对于熔体具有导电性的晶体,外加磁场也可以达到改善晶体质量和杂质分布均匀性的目的.晶体生长中外加磁场的应用最早开始于1966年,所加磁场分为静磁场和旋转磁场,两者的作用原理不同.

#### 3.2.1 静磁场

1981年,Guldberg<sup>[34]</sup>首先在硅单晶的浮区法生长中应用静磁场.在晶体生长中外加静磁场的主要目的在于抑制非定常对流的发生,以避免杂质条纹的形成.静磁场是依靠导电熔体的对流运动过程中,其垂直于外加磁场方向的速度分量切割磁力线产生感应电流,感应电流与外加磁场作用产生洛仑兹力  $F = J \times B$ .由于力的方向与对流垂直于磁场方向的速度分量相反,减弱了熔体中非定常对流的强度,限制了对流的作用范围,因而减弱了杂质条纹的强度,并提高了非定常对流出现的临界值.当磁场足够强时,就能够在熔体的部分,特别是生长界面中心处抑制非定常对流的发生,消除相应位置晶体中的杂质条纹.研究表明,静磁场同时可以减弱定常对流的强度,从而显著影响宏分凝.静磁场的作用对浮力对流、热毛细对流以及其它对流过程都有效.

静磁场基本上可分为横向磁场、径向磁场和不均匀磁场,均可由永久磁铁、电磁线圈组产生<sup>[35,36]</sup>.

##### (1) 横向磁场

横向磁场的磁力线垂直于生长轴. Kimura 等人<sup>[37]</sup>研究了横向磁场下直径20mm掺杂硅单晶浮区法生长的影响.在0.18T的磁场下,晶体生长界面形状趋于平坦.磁场提高到0.55T<sup>[38]</sup>的实验表明:强磁场将强烈影响熔体中的对流运输,使整个生长界面除边缘部分外趋于平坦,界面扩散层整体增厚,但未发现横向强磁场对杂质条纹产生明显的抑制作用.

实验同时发现,横向磁场破坏了生长系统相对生长轴的对称性,因而磁场对于对流的影响也是非轴对称的,由此产生了许多特殊现象,例如单晶将出现椭圆形的横截面(长轴平行于磁场方向)和圆柱形的生长界面;而且横向磁场对晶体生长轴的方向具有稳定作用.

##### (2) 轴向磁场

轴向均匀磁场的磁力线与晶体生长轴平行. Guldberg 等人<sup>[34]</sup>首先在硅单晶浮区法生长中采用了轴向静磁场,Robertson 等人<sup>[39]</sup>在生长25mm~30mm直径掺杂硅时,采用轴向均匀强磁场:当磁场高于0.3T时,生长界面趋于平坦,中心区域形成性质类似于小面<sup>[24]</sup>的“核区”(低转速时尤为明显),核区内的扩散层厚度显著增加(幅度约200%~300%),这表明轴向磁场的出现,减弱了熔体中对流的径向分量,因而对流(特别是热毛细对流)被局限于自由面附近.核区内对流强度大为减弱,而核区外的对流过程则得到加强.核区内外不同的对流强度,导致两种条纹的出现.随磁场增强,核区直径不断增加,区内对流强度和杂质条纹进一步减弱.当磁场达到0.5T且晶体无旋转时,核区内非定常对流受到抑制,杂质条纹消失,核区外杂质条纹依然存在.实验<sup>[27,40]</sup>也得到了相似的结果.

研究同时表明,核区内的对流混合减弱,扩散层增厚,使宏分凝处于扩散为主的运输过程,从而使轴向杂质分布的均匀性得到很大改善.但这距离纯扩散运输过程仍有一定差距,也就是说熔体中存在弱对流运输<sup>[40,41]</sup>,其原因在于磁场的作用随对流强度减弱而减弱,而目前磁场的制造技术又无法达到理论上足以彻底消除对流所需的强度.因此,轴向均匀静磁场的应用将引起严重的径向分凝<sup>[27]</sup>.

##### (3) 不均匀磁场

为避免轴向磁场引起的径向分凝,通过设计磁场位形(不均匀磁场),在抑制非定常对流的同

时兼顾径向均匀性极为必要. 目前研究比较多的是所谓的“cusp”磁场, 即通过线圈组组合, 使得到的磁场在生长界面处为横向磁场, 而在熔体内部主要为轴向磁场. 这种不均匀磁场在晶体直拉法中得到了成功的应用<sup>[42, 43]</sup>, 但其在浮区法中应用的研究尚未充分开展, 目前仅有一些结论不一致的数值模拟的结果<sup>[44, 45]</sup>. 因此, 非均匀磁场在浮区法中应用的利弊仍有待磁场位形对晶体生长影响的系统研究来揭示.

#### (4) 静磁场下流场的数值模拟

外加静磁场所以能够对杂质的分布产生影响, 是因为磁场减弱了熔体中的对流过程. 因此, 通过对熔体流场的研究, 可进一步了解外加磁场与对流的相互作用.

晶体生长的输运理论多年来一直是受关注的研究课题, 并已有不少有意义的理论和实验, 但定量的研究结果还不多. 原因是多方面的, 其中主要是动力学方程组求解困难, 特别是在实际生长边界条件下, 无法得到数学解. 另外, 高温、高压、密封及熔体不透明, 使实验直接测量流场几乎不可能. 因此数值模拟就成了极其重要的手段. 磁场使数值模拟求解的 Navier-Stokes 方程中出现电磁作用力项, 引入了新参数: Hartmann 数. 加上浮区法熔区中复杂的流场、非线性流体传质传热方程组的耦合性, 使数值模拟存在相当的困难. 目前, 磁场下流场的数值模拟主要以轴向磁场为主, 并建立在: (1) 流场相对于生长轴对称; (2) 定常对流; (3) Boussinesq 近似等基本假设之上, 以此对流体力学方程组进行简化.

目前的数值模拟可基本分为两大类: 一类是以 Walker 等人的计算为代表的“渐近解”. 求解过程中采用了无惯性假设<sup>[46]</sup>, 即强磁场下, 表征洛伦兹力与惯性力之比的惯性项很大, 因而可忽略惯性效应, 以此对流体力学方程组进行线性化, 使得各对流项的作用得以分开研究. Lie 等人对轴向均匀静磁场中经典感应加热<sup>[47]</sup>和“针眼”感应加热<sup>[48]</sup>的熔区流场进行了数值计算. 模拟将熔区大体分为: 粘性边界层, 内区, 外区, 自由剪切层 (图 5). 该计算解释了实验<sup>[39]</sup>的部分现象. Morthland 等人<sup>[44]</sup>近似计算了空间辐射加热下轴向均匀磁场中的热毛细对流场, 说明了核区的形成, 定性解释了空间实验<sup>[27]</sup>的结果. 由于近似解法旨在对问题进行量级分析, 所以模拟与实际问题存在一定的差距: 无惯性项假设只在一定条件下成立. 当惯性力项与电磁力项相比不能忽略时, 如自由面附

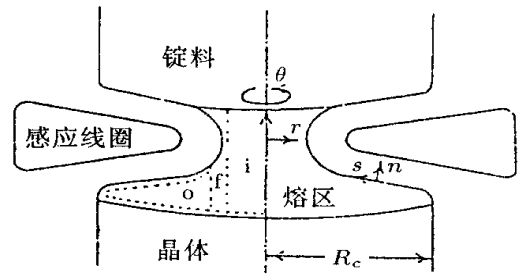


图 5 熔区分区图  
o: 外区, i: 内区, f: 自由剪切区

近的热毛细对流速度很大, 就必须考虑惯性项的作用; 而且熔区的分区也不符合实际. 所以, 渐近解只能作为实验和进一步数值模拟的一种大体估计. 另一类数值模拟则以建立接近真实生长过程为目标. Lan<sup>[45]</sup>同时考虑了熔区内传质传热过程和单晶(多晶)柱内传热过程, 直接数值求解传质传热流体方程组(生长界面和自由面的位形都是数值解的一部分), 从而系统研究了磁场下晶体生长的实际过程和杂质分凝现象, 很好地解释了核区的形成及由此引起的径向分凝等实验现象<sup>[27]</sup>. Lan 的处理方法很大程度地提高了数值模型的真实性和计算中还首次发现了弱磁场下方程组同时具有多个定常解. 数值计算<sup>[44, 45]</sup>表明外加 cusp 磁场时, 熔区中流场结构明显不同于外加轴向均匀磁场的情况. 流场结构的改变将显著影响晶体中的杂质分凝, 但这种影响的利弊如何仍待进一步研究.

目前, 静磁场下浮区法数值模拟大都属于建立在流场的定常轴对称假设上的二维模型. 当模型扩展到三维时, 定常对流可以是非轴对称的. 同时, 研究杂质条纹的形成需要非定常模型, 而



非定常对流可以是轴对称的,也可以是非轴对称的<sup>[49]</sup>。所以更精确的数值模拟必须考虑非定常的三维的对流过程,其运算量很大。另一方面,外加磁场对“ $g$ -颤动”的影响正引起人们的极大兴趣,以上两方面的数值模拟仍有待充分开展。

### 3.2.2 旋转磁场

近年来,过去用于钢铁铸造过程中的旋转磁场对晶体生长中对流过程的影响正在引起人们的重视。由于纯扩散控制的输运过程很难获得,即使是在微重力下,极小的残余重力等因素也将破坏其形成和稳定性。因此在熔区外施加旋转磁场激发熔体的运动,从而有目的地产生强迫对流。适当调节频率、磁场强度,可以使该强迫对流的速度超过浮力对流等而成为熔体内的主导运动,使得熔体内以强对流混合为主导。实验<sup>[36]</sup>和数值模拟<sup>[50]</sup>表明:这时的强迫对流仍可以是定常轴对称的。即使强迫对流在磁场、频率增加到一定程度时变为非定常,温度场的起伏也是低幅的。因此生长界面处的温度场起伏的幅度至少有数量级大小的减少。流场中存在两个轴对称涡流胞,因而同时具有轴向流动分量和生长界面处的径向向心流动分量。这不但加强了轴向的质量输运,而且加强了生长界面处的径向输运,将分凝排出的杂质带走,并不断补充新鲜的熔体。由于加强了对流,熔区内的杂质浓度场基本为常数<sup>[51]</sup>,这样在抑制了杂质条纹形成的同时,提高了杂质分布的宏观均匀性。另外,旋转磁场相对于静磁场具有低功耗的特点,并且通过调节磁场强度和旋转频率可以得到对晶体生长过程比较高程度的控制。尽管以上的讨论不是在浮区法中进行的,但旋转磁场对浮区法中的热毛细对流应该同样有效<sup>[52]</sup>。研究旋转磁场对浮区结晶法晶体生长影响的实验和数值模拟工作即将开展<sup>[53]</sup>。

## 4 总 结

浮区结晶法是生长半导体材料体单晶的重要技术,具有无污染生长的优点。然而,熔体法生长的晶体中普遍存在杂质分布的不均匀性问题,这是由杂质的分凝系数引起的。当杂质的分凝系数不等于1,且晶体生长速率和熔区内的对流都为定常时,在宏观尺度上,杂质浓度沿生长轴方向发生连续变化,即轴向宏分凝;当生长界面处的杂质浓度边界层厚度发生不均匀时,将引起杂质分凝系数的空间不均匀性,从而导致杂质浓度沿垂直于生长轴方向的不均匀分布,即径向宏分凝;当晶体生长速率和(或)熔区内的对流为时间的函数时,杂质的分凝系数也会依赖时间,其浓度会表现出杂质条纹形式的微观变化,即微分凝。为利用浮区法生长出更高品质的晶体,人们采用了多种方法来提高掺杂均匀性,其中最重要的是空间生长技术和外加磁场技术,尤其两种技术的结合<sup>[44]</sup>将可能成为一条很有发展前景的新途径。我们有理由相信随着研究的不断深入和发展,理论模型将逐步接近真实生长过程从而使科学控制晶体生长过程以得到高质量晶体成为现实。为此,该领域进一步的深入研究,无论是理论还是实验方面,都是非常必要和极有价值的。

## 参 考 文 献

- 1 Dietze W. Crystals, Vol 5, Chap 1. Berlin: Springer - Verlag, 1981
- 2 Hurlle D T J, Muller G, Nitsche R. Fluid Sciences and Materials Science in Space. Chap 10. Berlin: Springer - Verlag, 1987
- 3 Bornstein L. Numerical Data and Functional Relationships in Sci and Tech. Vol 17c. Berlin: Springer - Verlag, 1984
- 4 Coriell S R, Sekerka R F. Lateral solute segregation during unidirectional solidification of a binary alloy with a curved solid-liquid interface. *J Crystal Growth*, 1979, 46: 479 ~ 482
- 5 Coriell S R, Boisvert R F, Rehm R G, Sekerka R F. Lateral solute segregation during unidirectional solidification of a binary alloy with a curved solid - liquid interface: Large departures from planarity. *J Crystal Growth*, 1981, 54: 167 ~ 175

- 6 Chang Ch J , Brown R A. Radial segregation induced by natural convection and melt/ solid interface shape in a vertical bridgman growth. *J Crystal Growth*, 1983 , 63 : 343 ~ 364
- 7 Pfann W G. Zone Melting. New York: Wiley , 1966
- 8 Chandrasekhar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. Oxford: Chlarendon Press , 1961
- 9 Bradshaw S E, Goorissen J. Silicon for electronic devices. *J Crystal Growth*, 1980 , 48 : 514 ~ 529
- 10 Schwabe D, Scharmann A, Preisser F, Oeder R. Experimentals on surface tension driven flow in floating zone melting. *J Crystal Growth*, 1918 , 43 : 305 ~ 312
- 11 Chun C H. Maragoni convection in a floating zone under reduced gravity. *J Crystal Growth*, 1980 , 48 : 600 ~ 610
- 12 Schwabe D, Scharmann A. Maragoni convection in open boat and crucible. *J Crystal Growth*, 1981 , 52 : 435 ~ 449
- 13 Velarde M G. Convective Transport and Instability Phenomena. Karlsruhe: Braun - Verlag , 1982
- 14 Muhlbauer A, Erdmann W, Keller W. Electrodynamic convection in silicon floating zones. *J Crystal Growth*, 1983 , 64 : 529 ~ 545
- 15 Chang C E. Computer simulation of convection in floating zone melting : Pure rotation driven flows. *J Crystal Growth*, 1978 , 44 : 168 ~ 177
- 16 Chang C E. Computer simulation of convection in floating zone melting : Combined free and rotation driven flows. *J Crystal Growth*, 1978 , 44 : 178 ~ 186
- 17 Rosenberger F. Fundamentals of Crystal Growth I. Chap 6. Berlin: Springer - Verlag , 1979
- 18 Burton J A, Prim R C, Slichter W P. The distribution of solute in crystals grown from the melt. *J Chem Phys*, 1953 , 21 : 1987 ~ 1993
- 19 Camel D, Favier J J. Thermal convection and longitudinal macrosegregation in horizontal Bridgman crystal growth : Order of magnitude analysis. *J Crystal Growth*, 1984 , 67 : 42 ~ 56
- 20 Favier J J. Macrosegregation - I unified analysis during non-steady state solidification. *ACTA Met*, 1981 , 29 : 197 ~ 204
- 21 Danilewsky A N, Okamoto Y, Benz K W, Nishinaga T. Dopant segregation in earth - and space - grown InP crystals. *Jpn J Appl Phys*, 1992 , 31 : 2195 ~ 2201
- 22 Tiller W A, et al. *ACTA Met*, 1953 , 1 : 428
- 23 Keller W. Experimental influence of some growth parameters upon the shape of the melt shape of the melt interface and the radial phosphorus distribution during float - zone growth of silicon single crystals. *J Crystal Growth*, 1976 , 36 : 215 ~ 231
- 24 Kimura H, Arai H, Mori T, Yamagishi H. Facet formation in silicon single crystals grown by VMFZ method. *J Crystal Growth*, 1993 , 128 : 282 ~ 287
- 25 Muller G. Crystals. Vol 12. Berlin: Springer - Verlag , 1988
- 26 Murgai A, et al. *IBID*, 1979 , 126 : 2240
- 27 Croll A, Dold P, Benz K W. Segregation in Si floating - zone crystals grown under microgravity and in a magnetic field. *J Crystal Growth*, 1994 , 137 : 95 ~ 101
- 28 Muller G. Proceedings of the Norderney Symposium on Scientific Results of German Spacelab Mission D - 2 , German , 1994. 463
- 29 Yue J T , Voltmer F W. Influence of gravity - free solidification on solute microsegregation. *J Crystal Growth*, 1975 , 29 : 329 ~ 341
- 30 Eyer A, Leiste H, Nitsche R. Floating zone growth of silicon under micro gravity in a sounding rocket. *J Crystal Growth*, 1985 , 71 : 173 ~ 182
- 31 Muller G. Crystal Properties and Preparations. Vol 35. Berlin: Springer - Verlag , 1991
- 32 Croll A, Muller W, Nitsche R. Floating - zone growth of surface - coated silicon under micro gravity. *J Crystal Growth*, 1986 , 79 : 65 ~ 70
- 33 Carlberg T. Lateral solute segregation during floating - zone crystal growth under different gravity conditions. *J Crystal Growth*, 1986 , 79 : 71 ~ 76
- 34 Leon De N, Guldberg J, Salling J. Growth of homogeneous high resistivity FZ silicon crystals under magnetic field bias. *J Crystal Growth*, 1981 , 55 : 406 ~ 408
- 35 Series R W, Hurlle D T J. The use of magnetic field in semiconductor crystal growth. *J Crystal Growth*, 1991 , 113 : 305 ~ 328
- 36 Dold P, Boschert Th, Kaiser S, Stenzel Ch, Dieckmann M, Benz K W. A zone melting facility for space application equipped with a static or a rotating magnetic field - developed within the framework of the ESTEC magnetic damping thehnology study. In: Proceedings of China - Germany Workshop on Microgravity Science , China , 1996. 110 ~ 115
- 37 Kimura H, Harvey M F, Oconnor D J , Robertson G D, Valley G C. Magnetic field effects on float - zone Si crystal growth. *J Crystal Growth*, 1983 , 62 : 523 ~ 531
- 38 Robertson G D, Oconnor J D. Magnetic field effects on float - zone Si crystal growth : Strong transverse fields. *J Crystal*

- Growth*, 1986, 76: 100 ~ 110
- 39 Robertson G D, Oconnor J D. Magnetic field effects on float - zone Si crystal growth: Strong axial fields. *J Crystal Growth*, 1986, 72: 110 ~ 122
- 40 Dold P, Croll A, Szofran F, Kaiser Th, Benz K W. Growth of semiconductor crystals: comparison between the effect of microgravity and magnetic fields. In: Proceedings of China - Japan Workshop on Microgravity Science, China, 1996. 238 ~ 244
- 41 Oreper G M, Szekely J. The effect of a magnetic field on transport phenomena in a Bridgman - stockbarger crystal growth. *J Crystal Growth*, 1984, 67: 405 ~ 419
- 42 Series R W. Effect of a shaped magnetic field on Czochralski silicon growth. *J Crystal Growth*, 1989, 97: 92 ~ 98
- 43 Hirata H, Hoshikawa K. Silicon crystal growth in a cusp magnetic field. *J Crystal Growth*, 1989, 96: 747 ~ 755
- 44 Morthland T E, Walker J S. Thermocapillary convection during floating - zone silicon growth with a uniform or non - uniform magnetiv field. *J Crystal Growth*, 1996, 158: 471 ~ 479
- 45 Lan C W. Effect of axisymmetric magnetic fields on radial dopant segregation of floating - zone silicon growth in a mirror furnace. *J Crystal Growth*, 1996, 169: 269 ~ 278
- 46 Lie K H, Riahi D N, Walker J S. Buoyancy and surface tension driven flows in float zone crystal grown with a strong axial magnetic field. *Intern J Heat Mass Transfer*, 1989, 32 (12): 2409 ~ 2420
- 47 Lie K H, Walker J S, Riahi D N. Melt motion in the float zone process with an axial magnetic field. *J Crystal Growth*, 1991, 109: 167 ~ 173
- 48 Lie K H, et al. *Physico - Chem Hydrodyn*, 1988, 10: 441
- 49 Jones A D W. An experimental model of the flow in Czochralski growth. *J Crystal Growth*, 1983, 61: 235 ~ 244
- 50 Salk M, Lexow B, Benz K W, et al. *Microgravity Sci Technol*, 1993, 6: 88 ~ 90
- 51 Salk M, Fiederle M, Benz K W, Senchenkov A S, Egorov A V, Matiouhin D G. CdTe and CdTe 0.9 Se 0.1 crystals grown by the travelling heater method using a rotating magnetic field. *J Crystal Growth*, 1994, 138: 161 ~ 167
- 52 Chun Ch H, Wuest W. Suppression of temperature oscillations of thermal maragoni convection in a floating zone by superimposing of rotating flows. *ACTA Astronautica*, 1982, 9 (4): 225 ~ 230
- 53 Gillies D C, Benz K W, Motakef S. Solidification of compounds in a rotating magnetic field. In: Proceedings of NASA Microgravity Materials Science Conference, USA, 1996. 241 ~ 242

## EFFECT OF MICORGRAVITY ENVIRONMENT AND EXTERNALLY APPLIED MAGNETIC FIELDS ON DOPANT SEGREGATION OF CRYSTAL GROWTH

Li Kai    Xu Ziliang

Microgravity Lab, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100080

**Abstract** Floating - zone crystal growth is one of the most important methods of growing bulk single crystals. In this paper, the qualitative and quantitative studies on the effect of macroscopic fields in the melt zone on the dopant distribution of the crystals were reviewed, both theoretically and experimentally. From the viewpoint of improving the dopant distribution uniformity in the bulk single crystal, the application of two important, popular technologies, microgravity environment and externally applied magnetic fields, were also reviewed.

**Key words** crystal growth, floating - zone method, dopant segregation, microgravity environment, externally applied magnetic fields