

Y1524632

分类号: _____

密 级: _____

U D C: _____

编 号: _____

硕士学位论文

直拉法单晶硅生长原理及工艺

THE PRINCIPLE AND TECHNOLOGY OF MONOCRYSTALL SILICON GROWTH
WITH CZOCHRALSKI METHOD

学位授予单位及代码: 长春理工大学 (10186)

学科专业名称及代码: 凝聚态物理 (070205)

研 究 方 向: 功能材料物理 申请学位级别: 硕 士

指 导 教 师: 刘景和 教授 研 究 生: 罗 平

论文起止时间: 2007.11--2008.12

摘 要

在新能源的开发与利用上，太阳能发电是目前人类所知，可以成熟利用的、清洁安全的、并能够解决人类未来所需的最佳选择。单晶硅太阳能电池作为其中的佼佼者，倍受世界各国研究者的重视和青睐。

本文对直拉法单晶硅生长原理、国内外研究现状及生长工艺（设备工装、杂质掺杂、生长参数、环境参数、温场结构、晶体生长过程等），进行了全面深入的分析。从中发现熔体的流动直接影响到了①晶体生长热系统中的热量传输；②氧杂质的分布情况。对提升晶体质量的意义十分重大。因此通过对紊流进行数值模拟分析和实验数据对比，确定了合理的晶体转速和坩埚转速，并对现有直径为6英寸的直拉法单晶硅生长工艺进行了完善。

关键词：直拉法 单晶硅 紊流现象 数值模拟

ABSTRACT

With the development and utilization of new energy, it's known that solar cells is the best choice in the future for its cleanliness and security characters. Among them, single-crystal silicon solar has been studied extensively for its unique properties.

In this thesis, the growth mechanism, development of research and growth technics of CZ method were analysed including equipment assemblage, impurity of doping, growth parameters, environmental parameters, temperature field structure and crystal growth. And the melt flow influences the heat transmission , distributing of oxygen impurity. This is important to improve the quality of crystal. Compared with the analysis of value simulation and data, we find the best rotate of crystal and crucible, then the growth technics of CZ method of 6-inch single-crystal silicon were improved.

Key words: CZ method monocrystal silicon melt turbulence numerical simulation

长春理工大学硕士学位论文原创性声明

本人郑重声明：所提交的硕士学位论文，《直拉法单晶硅生长原理及工艺》是本人在指导教师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名： 罗平 2009年3月27日

长春理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“长春理工大学硕士、博士学位论文版权使用规定”，同意长春理工大学保留并向中国科学信息研究所、中国优秀博硕士学位论文全文数据库和 CNKI 系列数据库及其它国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权长春理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名： 罗平 2009年3月27日

指导导师签名： 刘学军 2009年3月27日

第一章 绪 论

1.1 引 言

21世纪,人类将面临实现经济和社会可持续发展的重大挑战,在有限资源和环保严格要求的双重制约下发展经济已成为全球问题。而能源问题将更为突出:①能源短缺。世界上大部分国家能源供应不足,不能满足其经济发展的需要。从长远来看,全球已探明的石油储量只能用到2020年,天然气也只能延续到2040年左右,即使储量丰富的煤炭资源也仅能维持二三百年的。②环境污染。由于燃烧煤、石油等化学燃料,每年有数十万吨有害物质被抛向天空,使大气环境遭到严重污染,直接影响居民的身体健康和生活质量;局部地区甚至形成酸雨,严重污染水土。③温室效应。能源的利用产生大量的温室气体而导致温室效应,引起全球气候变化。能源危机即是当今世界的一大挑战,但同时也是一次重大历史机遇,新能源的开发与利用势在必行^[1]。

在众多种类的新能源中,我们之所以选择太阳能发电主要是因为其具备以下四大优势^[2]:

① 能源的可再生性。太阳能是因太阳核聚变反应而产生的巨大能量,它以光辐射的形式每秒钟向太空发射约 3.8×10^{20} MW 能量,有 22 亿分之一投射到地球上,一年内到达地球表面的太阳能总量折合标准煤共约 1.892×10^{13} 亿吨,是目前世界主要能源探明储量的一万倍。作为一种可再生能源,可以说太阳能是取之不尽、用之不竭的,而且它供应的能量是免费的。

②使用的清洁性。太阳能电池是利用半导体中的光电效应^[3-5],直接把光变为电,所以不需要燃料燃烧,一直视为必不可少的马达等运动部件,均不需要了,因此既无废弃物排出,也无噪音。太阳能像风能、潮汐能等洁净能源一样清洁安全、其开发利用时几乎不产生任何污染,也不会影响生态平衡^[6]。

③ 广泛的适用性。以往的发电系统从发电站到消费地需要送电,而太阳光发电^[7],只要把装置安装在有阳光的地方,即在用电的现场就能发电,无需运输,应用十分广泛。太阳能电池已经被广泛应用于航天、农业灌溉、交通导航、微波中继、电视转播、边远通讯、军事国防及农村用户等多个领域。

④使用的经济性。可以从两个方面看太阳能利用的经济性。一是太阳能取之不尽,用之不竭,可以随地取用;二是在目前的技术发展水平下,太阳能利用不仅可能而且可行。在同样不对环境造成污染的前提下,与其他清洁能源相比,太阳能也具有更多的优点。从可用总量上看,水能、风能、潮汐能都太小,不足以满足人类需求。受控核聚变或许是一个选择,但“受控”的实现可能还要耗费人类几十、上百年或者更长的时间。况且,即使受控核聚变实现,安全问题也总会相伴左右。地热能从理论上也具有潜力,但如何利用是一个天大的难题,技术上的挑战比受控核聚变更高,安全性也难以保障。

所以太阳能发电是目前人类所知，已经可以利用的，清洁安全的，能够解决人类未来所需的最佳能源选择。鉴于此，太阳能发电必将在世界能源结构转换中担当重任，成为常规能源理想的替代能源。

自20世纪50年代发明硅太阳能电池以来，人们为太阳能电池的研究开发与产业化做出了很大努力。太阳能光电技术中新工艺，新材料和新结构层出不穷，研制成功的太阳能电池的种类也已经达到100种以上^[6]。从结构上看，有p-n同质结、p-n异质结、金属-半导体的肖特基结构和金属-绝缘体-半导体结构等^[9]；从材料方面来看，涉及几乎所有半导体材料，包括单晶硅、多晶硅、非晶硅、微晶硅^[10]、化合物半导体和有机半导体等。50年代的硅电池、60年代的GaAs电池、70年代的非晶硅电池、80年代的铸造多晶硅电池和90年代II-VII化合物电池的开发和应用，构成了太阳能光电材料和器件发展的历史脚印。

近年来，我国在太阳能电池研发、生产和应用取得了突破性进展。在东部沿海地区形成一个世界级的产业基地，太阳能电池总产量进入世界前四名，排在日本、德国和美国之后，而到2010年，我国有望名列世界第二。中国也崛起了像无锡尚德等世界一流的光伏产业，预计到2020年中国光伏电池发展规模将达1000~8000 MWp以上，在世界太阳能产业中占据重要地位^[3]。

硅材料是目前世界上最主要的元素半导体材料，在半导体工业中广泛应用，人们对它研究的最多，技术最成熟，并且性能稳定、无毒，无效率衰减问题。到目前为止，太阳能光电工业基本上是建立在硅材料的基础之上，世界上绝大部分的太阳能光电器件是用晶体硅制造的。其中单晶硅太阳能电池是最早被研究和应用的，至今它仍是太阳能电池的最主要材料之一。单晶硅的晶体非常完整、材料纯度很高、资源丰富、技术成熟、工作效率稳定、光电转换效率较其它种类硅太阳能电池高、使用寿命长、对环境适应性强等优点，其禁带宽度为1.12eV，是制备太阳能电池的理想材料。因此倍受世界各国研究者的重视和青睐，其市场占有率为太阳能电池总份额中的40%左右，地位十分重要^[2]。

1.2 硅的物理、化学及其半导体性质

由于三方面原因，并不是所有半导体材料都能用于实际太阳能光电材料。材料物理性质的限制，如禁带宽度、载流子迁移率和光吸收系数等，使得一些材料制备的太阳能电池的理论转换效率很低，没有开发和应用价值。另一方面是材料提纯、制备困难，在目前技术条件下，并不是所有的半导体材料都能够达到制备成太阳能电池所需的高纯度；再者，材料和电池制备的成本问题，如果相关成本过高，也就失去了开发和应用的意義。

硅是地壳中最丰富的元素之一，仅次于氧，在地壳中的含量达到了25.8%，硅在常温下的化学性质极其稳定，是具有灰色金属光泽的固体，不溶于单一的酸，易溶于

碱或酸的混合液，在高温下很容易与氧等化学物质反应，所以在自然界中没有游离的单质硅存在，一般以氧化物的形态存在，是常用硅酸盐的主要元素。硅在元素周期表中属于IV族，相对原子质量为 28.086，硅原子的电子排列为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ ，原子价主要是 4 价，其次为 2 价，熔点为 1420°C 。

硅在自然界的同位素有 3 个，其中所占比例分别是： $^{28}\text{Si}=92.23\%$ ， $^{29}\text{Si}=4.67\%$ ， $^{30}\text{Si}=3.10\%$ 。

硅晶体中原子以共价键结合，具有正四面体特征。在常压下为金刚石结构，晶格常数为 $a=0.357\text{nm}$ 。当压力增加至 15GPa 时则可变为简单的面心立方结构，晶格常数为 $a=0.357\text{nm}$ 。

光学性质：硅在室温时的禁带宽度为 1.12eV ，光的吸收是处于红外波段。虽然硅在可见光谱范围内是不透明的，但对 $1\sim 7\mu\text{m}$ 的红外光是透过的。它是一种不仅具有很高的折射系数，同时也是具有极高的反射率的材料。因此硅被广泛用于制作接近红外光谱频率的光学元件、红外及 γ 射线探测器、太阳能电池等。

热学性质：硅材料是具有明显热膨胀及热传导性质的材料，融化时体积缩小，固化时体积增大。

机械性质：硅材料的硬度高，但脆性大，易破碎；作为脆性材料，硅材料的抗拉应力远远大于抗剪切应力，在室温下没有延展性；在热处理温度大于 750°C 时，硅材料由脆性材料转变为塑性材料，在外加应力的作用下，产生滑移位错，形成塑性形变。

化学性质：硅晶体在常温下其化学性质十分稳定，但是在高温下几乎可以与所有物质发生化学作用，在 400°C 时能与氧反应、在 1000°C 时能与氮发生反应。硅对于大多数酸是稳定的。硅不溶于 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HF 及王水，但极易被 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 的混合酸所溶解。硅与金属作用能生成许多硅化物，这些硅化物具有良好的导电性、耐高温、抗电迁移等特性，常常被用于制备电阻元件等。在自然状态下，硅材料表面可以被氧化，生成数纳米至数十纳米的自然氧化层，生成一层致密的绝缘二氧化硅，可以作为硅器件的保护层和选择扩散层，也可以作为绝缘层。因此，硅材料是制备超大规模集成电路的基本材料。

硅还具有良好的半导体性质，其本征载流子浓度为 1.5×10^{10} 个/ cm^3 ，本征电阻率为 $1.5\times 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ ，电子迁移率为 $1350\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，空穴迁移率为 $480\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ，禁带宽度为 1.12eV 。硅器件的结漏电流相对较小，工作温度可达到 250°C 。但是，硅材料的电子迁移率较其它半导体材料小，在高频条件下工作时，硅器件的性能不如化合物半导体材料。作为元素半导体，硅材料具有典型的半导体材料的电学性质：

① 电阻率特性 硅材料的电阻率在 $10^5\sim 10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 之间，介于导体和绝缘体之间，高纯未掺杂的无缺陷的晶体硅材料称为本征半导体，电阻率在 $10^6\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。在实际应用中，通过掺入可控制的少量电活性杂质来控制硅材料的电阻率，达到控制硅材料和半导体器件性质的目的。对于四价硅材料而言，如果掺入五价元素（如磷、

砷和锑)杂质,则对硅材料提供电子,杂质称为施主杂质,硅材料称为 n 型半导体材料;反之,如果掺入三价元素(如硼、铝和镓),则对硅材料提供空穴,杂质称为受主杂质,硅材料称为 p 型半导体材料。此外,硅材料的导电性还受到光、电、磁、热、温度等环境因素的明显影响。

② p-n 结特性 n 型半导体材料和 p 型半导体材料相连,组成 p-n 结,这是所有硅半导体器件的基本结构,也是太阳能电池的基本结构,具有单向导电性等性质。

③ 光电特性 与其它半导体材料一样,硅材料组成的 p-n 结在光作用下能产生电流,如太阳能电池;而在电作用下能产生光,但是硅材料是间接带隙材料,发光效率极其低下。

典型的单晶硅太阳能电池本质上是一个大面积的半导体二极管^[11],它利用光伏效应原理把太阳辐射能转换成电能。工作原理可以概括成如下几个主要过程:当太阳光照射到太阳电池上并被吸收时,其中能量大于禁带宽度 E_g 的光子能把价带中电子激发到导带上去,形成自由电子,价带中留下带正电的自由空穴,即电子-空穴对,通常称它们为光生载流子;自由电子和空穴在不停的运动中扩散到 p-n 结的空间电荷区,被该区的内建电场分离,电子被扫到电池的 n 型一侧,空穴被扫到电池的 p 型一侧,从而在电池上下两面(两极)分别形成了正负电荷积累,产生“光生电压”,即“光伏效应”(photovoltaic effect)^[12-13];若在电池两侧引出电极并接上负载,负载中就有“光生电流”通过,得到可利用的电能。这就是单晶硅太阳能电池的工作原理,如图 1.1 所示。

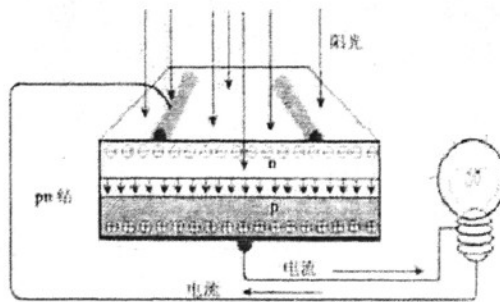


图 1.1 单晶硅太阳能电池的工作原理^[12]

1.3 单晶硅制备技术现状及发展趋势

当前制备单晶硅主要有两种技术,根据晶体生长方式不同,可以分为区熔单晶硅和直拉单晶硅。区熔单晶硅是利用悬浮区域熔炼(float zone)的方法制备的,所以又称为 FZ 单晶硅^[14-15]。直拉单晶硅是利用切氏法(czochralski)制备,称为 CZ 单晶

硅^[16]。这两种单晶硅具有不同的特性和不同的器件应用领域，区熔单晶硅主要应用于大功率器件方面，只占市场的很小一部分，在国际市场上约占 10%左右；而直拉单晶硅主要应用于微电子集成电路和太阳能电池方面，是单晶硅的主体。

1.3.1 区熔法

区熔法是运用硅熔体具有较大的表面张力（熔点时为736mN/m）和较小的密度（液态时为2,553g/cm³），据此特性使硅熔融区呈悬浮状态。硅熔体不接触其它任何物体，因而不会被污染。此外由于硅中杂质的分凝及蒸发效应的作用，故可生长出远比直拉法生长纯度高的单晶硅。一般工业用区熔单晶硅的电阻率约在10~200 Ω·cm间，如果采用中子辐射掺杂生长的区熔单晶硅^[17]，则可精确控制其电阻率。因其电阻率均匀、氧含量低、金属污染低的特性，主要用于生产高反压、大功率电子元件和制备红外探测器。

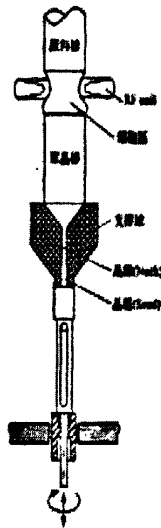


图1.2 基本的区熔法单晶硅生长示意图^[14]

区熔单晶硅的生长系统主要由炉体（包括炉膛、上轴、下轴、导轨、机械传动装置和基座等）、高频发生器和高频加热线圈、系统控制柜、真空系统及气体供给控制系统组成。当前国际上供应区熔单晶硅生长设备的著名厂商公司是丹麦HALDORTOPSOE公司。

但是由于生长周期较长、采用中子辐射掺杂使得成本很高、晶棒尺寸较小（目前区熔法虽说已能生长出最大直径是8英寸的单晶硅棒，但其主流产品却仍然还是直径4~6英寸），作为民用太阳能电池过于昂贵，无法商业化普及。

1.3.2 直拉法

直拉法是运用熔体的冷凝结晶驱动原理，在固液界面处，藉由熔体温度下降，将产生由液态转换成固态的相变化。当前国际上供应单晶硅生长设备的主要著名厂商是美国KAYEX公司和德国CGS公司。这两个公司能供应生长不同直径的单晶硅生长设备，尤其是生长直径大于200mm的单晶硅生长设备系统。

为了生长质量合格（硅单晶电阻率、氧含量及氧浓度分布、碳含量、金属杂质含量、缺陷等）的单晶硅棒，在采用直拉法生长时，必须考虑以下问题。首先是根据技术要求，选择使用合适的单晶生长设备；其次是要掌握一整套单晶硅的制备工艺、技术，包括：（1）单晶硅系统内的热场设计，确保晶体生长有合理稳定的温度梯度；（2）单晶硅生长系统内的氩气气体系统设计；（3）单晶硅夹持技术系统的设计；（4）为了提高生产效率的连续加料系统的设计；（5）单晶硅制备工艺的过程控制。本文将在以后章节中重点介绍。

采用直拉法比用区熔法更容易生长获得较高氧含量（12~14mg/kg）和大直径的单晶硅棒。根据现有工艺水平，采用直拉法已可以生长出6~18英寸（150~450mm）的大直径单晶棒。主要用于生产低功率的集成电路元件和单晶硅太阳能电池。与区熔单晶硅相比，由于直拉单晶硅的制造成本相对较低，机械强度较高，易于制备大直径单晶。所以太阳能电池领域主要应用直拉单晶硅。

虽然经过了几十年的努力，单晶硅太阳能电池的制造成本有了很大的降低，但与常规能源相比，仍然显得比较昂贵，这也就限制了它进一步大规模的使用。而单晶硅的高质量、大尺寸和高光电转换效率，作为有效降低生产成本和使用成本的主要途径，一直是我们努力追求的目标。

为了提高晶体质量和进一步降低生产成本，在传统的直拉单晶硅生长工艺上又派生出磁场直拉单晶硅生长工艺和连续加料的直拉单晶硅生长工艺。

1、磁场直拉单晶硅生长工艺

1980年日本SONY公司将磁场直拉晶体技术正式运用到单晶硅生长工艺中^[18]。由于磁场具有抑制导电流体的热对流能力，而且大部分金属及半导体溶体都具有良好的导电性。故在传统的直拉生长系统上外加一个磁场，可以抑制熔体里的自然热对流，避免产生紊流现象。在合适的磁场强度及分布下进行晶体生长，能起到减少氧、硼、铝等杂质经石英坩埚进入硅熔体后进入晶体的作用。从而可制备出氧含量可以控制及均匀性好的高电阻率的直拉单晶硅。

采用磁场晶体生长技术时磁场对于晶体生长轴的方向对于实际效果有着很大的影响，根据所加磁场结构、方向的形式不同可有横向磁场、纵向磁场及各种非均匀分布的复合式磁场三种^[19-23]，如图1.3所示。其中以复合式磁场效果最好，使用最普遍。



图1.3 外加磁场方向示意图^[15]

目前我国已使用美国KAYEX公司KX-150MCZ磁场单晶硅生长系统（最大装料量为150kg），运用拥有自主知识产权，采用磁场及计算机控制的热辐射的完美晶体生长技术，已研制生产出氧、碳含量可控、缺陷密度低、电阻率均匀性好的直径大于200mm的大直径单晶硅。

2、连续加料的直拉单晶硅生长工艺

它是让晶体生长的同时不断地向石英坩埚内补充添加多晶硅原料^[26]，以此来保持石英坩埚中有恒定的硅熔体，致使硅熔体液面不变而处于稳定状态，减少电阻率的轴向偏析现象，并可以生长出比较长的单晶硅棒以增加产量，提高了生产效率。当前连续加料方法主要有液态连续加料和固态连续加料两种方式，生长晶棒程序如图1.4所示。

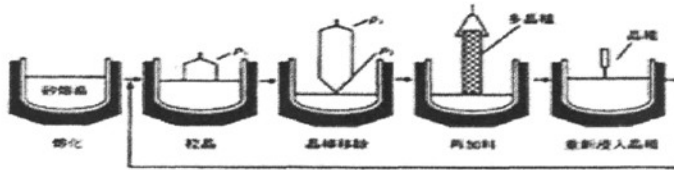


图1.4 利用二次加料生长晶棒的程序^[15]

虽然因采用新的单晶硅生长技术，会使设备变得复杂而增加前期投资，但预期仍然可降低约40%的生产成本^[27]。

同时在生长工艺控制上，大力研发运用新型的监控设备和自动化控制设备，对不同的生长参数进行系统的理论研究，合理的控制单晶硅生长过程，根据不同生长阶段采用不同的生长控制参数，为生长高质量、大尺寸的单晶硅奠定了基础。

北京有色金属研究总院有研半导体材料股份有限公司自1995年8月研制出我国第一根直径8英寸直拉单晶硅和1997年8月研制出我国第一根直径12英寸直拉单晶硅后，又于2002年11月研制出我国第一根直径18英寸直拉单晶硅^[28]。

在技术方面，我国北京有色金属研究总院和北京太阳能研究所从90年代起进行高效单晶硅太阳能电池研究开发。采用倒金字塔表面织构化、发射区钝化、背场等技术，使电池效率达到了19.8%，激光刻槽埋栅电池效率达到了18.6%。我国光伏产

业在开拓中前进，有了一定基础。但在总体水平上与国外相比还有很大差距，如生产规模较小，技术水平低，专用原材料及专用生产设各国国产化程度低，产品质量有待提高，组件成本高等。因此，应该积极开展太阳能电池的研究与开发。在提高太阳能电池的转换效率的同时，更要研究适合大规模生产的工艺，把科研成果真正转化为社会效益，这对于我们国家的太阳能电池产业具有重大的意义。

1.4 直拉法制备单晶硅原理

1.4.1 直拉法单晶硅生长原理

1、凝固结晶的驱动力

在熔体长成晶体的过程中 (Melt Growth)，藉由熔体温度下降，将产生由液态转换成固态的相变化 (Phase Transformation)。这要从热力学观点来解释。对于发生在等温等压的相变化，不同相之间的相对稳定性，可有自由能 G 来决定。

$$G=H-TS \quad (1.1)$$

其中 H 是焓， T 是绝对温度，而 S 是熵。一个平衡系统将具有最低的自由能。加入一个系统的自由能 ΔG 高于最低值，它将设法降低 ΔG 以达到平衡状态。因此我们可以将 ΔG 视为结晶的驱动力，如图 1.5 所示。在温度 T 时，液固二相的自由能可表示为：

$$G^l=H^l-TS^l \quad (1.2)$$

$$G^s=H^s-TS^s \quad (1.3)$$

因此在温度 T 时

$$\Delta G= \Delta H-T \Delta S \quad (1.4)$$

另外在平衡的熔化温度 T_m 时，液固二相的自由能是相等的，即 $\Delta G=0$ ，因此

$$\Delta G= \Delta H-T \Delta S=0 \quad (1.5)$$

$$\Delta S= \Delta H/T \quad (1.6)$$

其中 ΔH 即是所谓的结晶潜热。可得到

$$\Delta G= \Delta H \Delta T/T= \Delta S \Delta T \quad (1.7)$$

其中 $\Delta T=T_m-T$ ，亦即所谓的过冷度，由于凝固时， ΔS 是个负值常数，所以 ΔT 可被视为唯一的驱动力。

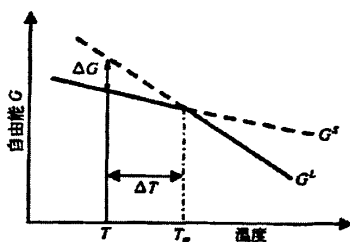


图 1.5 液固二相的自由能随着温度分布

2、晶体生长系统的热平衡

加热器的作用是在于提供系统热量 Q_h ，以使硅熔体维持在高于熔点的温度。我们以简单的直拉法为例，如图 1.6 所示。如果我们在液面上浸入一籽晶，在籽晶与熔体达到热平衡时，液面会靠着表面张力的支撑吸附在籽晶下方。若此时将籽晶往上提升，这些被吸附着的熔体也会跟着籽晶往上运动，而形成过冷状态。这个过冷的熔体会凝固结晶，且随着籽晶方向长成单晶棒。在这个凝固过程中，所释放的潜热 Q_L 则是一间接的热量来源，将藉热传导而沿着晶棒传输。同时晶棒表面也会藉由热辐射与热对流将热量散失到外围 Q_c ，另外熔体表面也会将热量 Q_m 散失掉。于是，在一个稳定的条件下，进入系统的热能等于输出系统的热能^[29]。

$$Q_h + Q_L = Q_m + Q_c \quad (1.8)$$

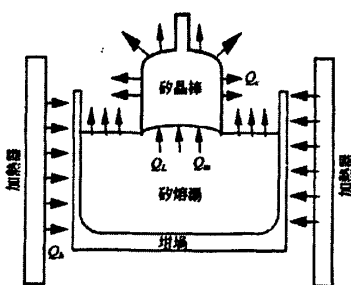


图 1.6 一个简单的直拉法热传导示意图

现在我们将讨论重点放在固液界面上，因为在这界面上的所有物理化学现象与晶棒的品质有着密不可分的关系，如图 1.7 所示为固液界面的温度梯度及输送现象。在固液界面附近的热平衡方程式为：

$$LVd + AK_l(dT_l/dx) = AK_s(dT_s/dx) \quad (1.9)$$

其中 L 为潜热； V 为凝固速度； K_l 熔体热传导系数； K_s 固体热传导系数； dT_l/dx ， dT_s/dx 为临近界面的液态及固态之温度梯度； A 为固液界面的截面积； d 为

硅的密度。

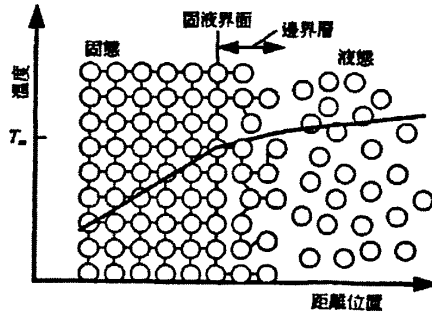


图 1.7 固液界面的温度梯度及输送现象

3、晶体生长速度

我们发现当在液态区的温度梯度(dT_l/dx)等于 0 时, 生长速度可以达到最大值, 因此

$$V_{max} = Ak_s / (Ld) \cdot (dT/dx_s) \quad (1.10)$$

对硅而言, K_s 在 1000K 以下和温度分布成反比, 但超过此一温度则几乎和温度无关。我们假设 K_s 在任何温度下与温度成反比, 亦即 $K_s = K_m T_m / T$, 其中 K_m 为在熔点时的热传导系数。另外, 边界条件可设为

在 $x = \infty$ 时, $T = 0$

在 $x = 0$ 时, $T = T_m$

于是我们可得到

$$dT/dx_s = (2\sigma \epsilon T_m^3 / 3rK_m)^{1/2} \quad (1.11)$$

$$V_{max} = (1/dL) (2\sigma \epsilon K_m T_m^3 / 3r) \propto 1/r^{1/2} \quad (1.12)$$

由上式可知, 最大的晶体生长速度只有与晶棒的尺寸有关, 随着晶棒尺寸的增大, 最大的生长速度变得越低。反之, 如果增加拉速, 晶棒的直径会变小。不过在实际直拉法里, 最大的生长速度大概只有理论值的 80% 而已。事实上我们必须了解到, 籽晶的拉速并非等于实际的晶棒生长速度, 晶棒瞬间生长速度会随着熔体温度的变动而改变。因此, 实际的生长速度应考虑液面下降效应后的瞬时生长速度的平均值。

参考图 1.8, 假设我们生长一根圆形晶棒, 那么晶棒每单位时间的生长数值可表示为

$$G_c = v \pi r^2 d_s = (p+h) \pi r^2 d_s \quad (1.13)$$

其中, v 是实际的晶棒生长速度 p 是籽晶的拉速, h 是液面下降速度, r 是晶棒的半径, d_s 是固体密度。同理, 熔体每单位时间的凝固数量

$$G_l = h \pi R^2 d_l \quad (1.14)$$

其中 R 是坩埚半径, d_l 是熔体的密度。由于 G_c 必须等于 G_l , 所以

$$v = p + h = pr^2 d_L / (R^2 d_L - r^2 d_s) \quad (1.15)$$

不过一般工业上的直拉法，都将坩埚上升以补偿液面下降量，以保持液面保持在不变的位置。在这种情况下，实际的晶体生长速度就等于拉速。但是在微观上，由于温度的瞬时变动及坩埚上升速度的准确性等因素，还会存在一定的误差。

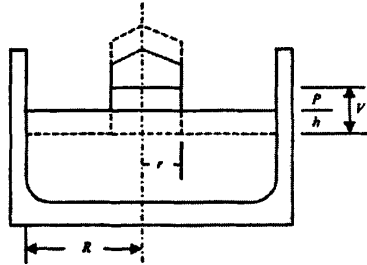


图 1.8 实际的晶棒生长速度与拉速的关系

4、光环区

光环区是指液面藉由毛细作用，靠表面张力而吸附在晶棒下方的区域。如图 1.9 所示，光环区有一个与材料特性有关的角度 Φ_0 ， Φ_0 是指在晶棒表面与在光环区三相点正切线间的夹角。对硅而言 $\Phi_0 = 11 \pm 1^\circ$ 。当 Φ_0 不等于 0 时，这暗示着一个物体的固态表面不被其本身的液态完全湿化。光环区的形状可由解 Laplace-Young 方程式而得。

$$h \sim \left[\beta(1 - \sin \phi_0) + \left(\frac{\beta \cos \phi_0}{4r} \right)^2 \right]^{1/2} - \frac{\beta \cos \phi_0}{4r} \quad (1.16)$$

其中， β 是 Laplace 常数 ($\beta = 2y/d_L g$)， r 是晶棒半径， y 是表面张力， d_L 是液态密度， g 是重力速度。

高度 h 与半径有关，当晶棒的直径越大则 h 越小。但是 h 不受晶棒转速的影响。如果我们增加熔体温度，便会使得固液界面位置上移，也就是说 h 会增加，那么晶棒的直径就缩小了。但若温度增加太大， h 增加到让表面张力支撑不了，这时晶棒就会与液面分开。

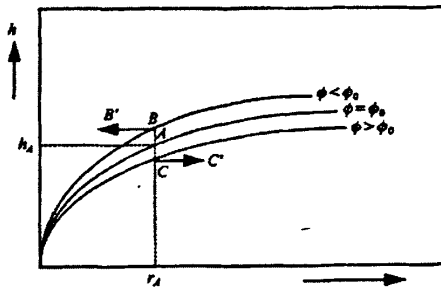


图 1.9 光环区高度 h 与角度 Φ_0 及晶棒半径三者之间的关系

5、热的传输与温度分布

热的传输靠着三种主要模式，亦即辐射，对流及热传导^[30]。因为晶体生长是在高温下进行，所以这三种模式都存在于系统中，因此我们必须去了解每一种模式在晶体生长中所扮演的角色。在直拉法里，熔体是藉由石墨加热器的辐射热而被加热，而熔体内部的热传导则是主要靠着对流，晶棒内部的热传输是主要靠着传导。另外，从液面及晶棒表面散失到外围的热则是藉由辐射作用（因为直拉法是在真空内操作；所以对流作用不大）。

系统内的温度分布对晶体质量有很大的影响。包括缺陷的密度与分布、氧的析出物生成等。

数学处理上，晶棒可视为圆柱体，其底部界面为 $T=T_m$ 的等温线。当晶棒长到一定的长度，进一步的长度变化并不会影响到固液界面处的热流。我们假设①晶棒生长速度处于稳定状态，亦即温度不随时间变化；②拉速保持不变；③热传导系数为常数；④坩埚的温度维持不变。于是

$$(d^2T/dr^2) + 1/r (dT/dr) + (d^2T/dz^2) = 0 \quad (1.17)$$

以上的假设可以很简单的算出整根晶棒的温度分布。然而实际的直拉系统是没有真正的稳定状态，如容质量，晶棒长度等都会随着时间而异。

6、固液界面

晶体生长时的固液界面形状，和晶轴方向及温度梯度有关，共有三种可能的固液界面形状，即平面形、凹形和凸形，如图 1.10 所示。一般的说法是，当固液界面为平面时，较容易维持良好的晶棒品质。但在实际的晶体生长过程中，由于热环境的不断变化，很难维持长时间的平面状界面。在定性上，固液界面形状可由考虑热平衡的关系去了解。当热的散失程度大于热来源时，固液界面会变成凸状。而凹形界面就意味着过多的热源进入固液界面而提升了等温线的位置。

当固液界面形状不是平面状时，在凝固过程中会使晶棒内产生热应力。当然应力小于弹性应力时，这些热应力会在晶棒的冷却过程中消失掉。若固液界面形状太凸或太凹时，热应力大于弹性应力，于是晶棒内就会产生位错而失去晶格的完整性。

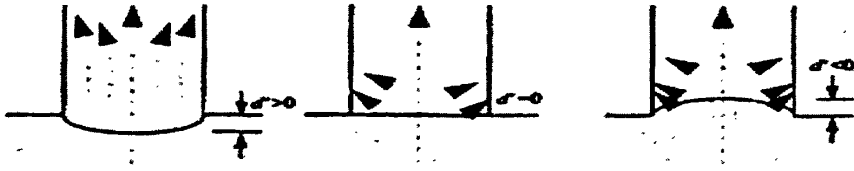


图 1.10 固液界面形状与所通过热流的关系

1.4.2 熔体流动现象

在系统中的流体现象，是由五种基本形态所组成的^[31]。其中包括①由温度梯度造成的自然对流；②由晶轴旋转引起的强迫对流③由坩埚旋转引起的强迫对流；④由熔体表面的温度梯度造成的表面张力对流；⑤外加磁场及电场引起的对流。在以上五种对流形态相互作用下，熔体流动在系统里变得相当复杂。流体现象不仅会影响固液界面的形状，它也会影响到熔体及晶棒内杂质的浓度分布。

① 自然对流

一般的直拉系统里，热源是由坩埚侧面的加热器件所提供，造成熔体的外侧温度比中心轴高，熔体的底端比液面温度高。我们知道密度是随着温度的增加而降低，于是在底部的熔体会藉由浮力往上流动，这种对流方式，称为自然对流，自然对流的程度大小由 Gr 常数来判定。

$$Gr = ag \Delta T d^3 / \nu_k^2 \quad (1.18)$$

其中 a 是熔体的热膨胀系数， d 是坩埚的内径或熔体深度， ΔT 是熔体内最大的温差， ν_k 是动力粘滞系数。

随着自然对流的驱动力的增加，熔体内的对流形态便会出现不稳定性，而导致温度及流动速度随时间变动。有很多因素会影响不稳定性出现。包括坩埚的形状、熔体的热力学性质、熔体随温度变化的性质、其它形态对流方式的影响等。对硅而言。 $a = 1.43 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ， $\nu_k = 3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ，因此 $Gr = 1.56 \times 10^4 \Delta T d^3$ 。然而实际的 Gr 及 Ra 的临界值分别是在 10^8 及 10^7 左右。除非靠其它对流形态的抑制，否则熔体很容易出现不稳定性。

② 强迫对流-晶轴旋转的影响

在直拉法里，熔体的温度的不对称性可以靠着晶轴旋转来改善。如果晶轴没有旋转，长出的晶棒形状便不会是圆形的。晶轴旋转会使紧邻固液界面下的熔体往上流动，再藉由离心力往外侧流动，而造成一个强迫对流区。由晶轴旋转引起的熔体扰动的程度，可由 Re 常数表示：

$$Re = \omega r^2 / \nu_k \quad (1.19)$$

其中 r 是晶棒半径。

在大尺寸的坩埚里，晶轴旋转在隔绝固液界面受到自然对流影响的作用上，变得比较小。所以当熔体较深时，强迫对流只局限在固液界面下方的一小区域，其它区域的熔体则仍主要受自然对流的影响。当熔体变得很浅时，自然对流的程度变得不显著，于是整个流动形态主要为强迫对流。如果 Re 值超过 3×10^5 ，则强迫对流也会变成紊流，我们生长一个 8 吋晶棒，要达到这个值的转速为 20rpm。

③ 强迫对流-坩埚旋转的影响

坩埚的旋转将使得坩埚外侧的熔体往中心流动。由坩埚旋转所引起的对流程度的可由 Ta 常数来判定

$$Ta = (2 \omega_c h^2 / \nu_k)^2 \quad (1.20)$$

其中 ω_c 是坩埚的旋转速度， h 是熔体的深度。坩埚的旋转不仅可以改善熔体内的热对称性，另外也促使容器内的自然对流形成螺旋状的流动路径，而增加径向温度梯度。当晶轴与坩埚之间存在着方向相反的角速度时，引起熔体中心形成一个圆柱状的滞怠区，在滞怠区内，熔体以介于坩埚与晶轴转速的角速度以螺旋状运动。而滞怠区外面，则随着坩埚旋转速度而运动。这些流动现象随着不同的相对转速而呈现复杂的模式，甚至引起固液界面的扩散边界层厚度不均匀，因而造成晶棒内杂质分布不均匀。

④ 表面张力对流

由液面的温度梯度，所造成的表面张力差异，而引起的对流形态，称为表面张力对流。在地表上较大的晶体生长系统主要受自然对流的控制。而表面张力对流则在低重力状态及小的晶体生长系统中，才会凸显其重要性。

⑤ 外加磁场及电场的影响

磁场稳定热对流的程度可由 Ha 常数来判别^[32]，对于大部分半导体及金属材料。

$$Ha = 0.026 H_0 d \quad (1.21)$$

其中 H_0 是磁场强度，单位是高斯； d 是坩埚直径，单位是厘米。当 Ha 值达到 10^3 时，磁场就能很有效的抑制自然对流了。这相当于施加 1500 高斯的磁场强度到硅熔体内。磁场要达到抑制热对流的效果，除了强度的考量外，其相对于温度场的方向也必须考虑。对于热源来自坩埚侧面的系统，磁场方向必须垂直温度梯度的方向，才能有效的抑制热对流。

此外，由于硅熔体的导电系数与介电率随温度变化的特性，电场的存在也会影响到熔体的流动。所以当使用三相电源时，三相电流将使熔体受到旋转的力量，因而抑制热对流。如为了改善晶棒的杂质物质分布的均匀性，可以使用三相电源的加热方式。

1.4.3 直拉单晶硅棒中的杂质分布

直拉单晶硅为超纯材料，在实际应用中需要有意掺入一定量的电学杂质，才能控

制单晶硅的导电类型和电阻率，得到实际所需的单晶硅。

单晶硅为V族元素半导体，要得到p型硅，一般需要掺入一定量的III族元素杂质，如B、Al、Ga和In；要得到n型硅，需要掺入V族的P、As和Sb。但是，在实际应用中，选择何种掺杂剂则取决于掺杂剂在硅熔体中的分凝系数、蒸发系数以及所需的掺杂量。对p型掺杂，由于Al、Ga和In在硅中的分凝系数很小，难以得到晶体所需的晶体电阻率，所以很少作为单晶硅的p型掺杂剂；而B在硅中的分凝系数为0.8，而且它的熔点和沸点都高于硅的熔点，在熔硅中很难蒸发，是直拉单晶硅最常用的p型掺杂剂。对于n型掺杂，P、As和Sb在硅中的分凝系数较大，都可以作为掺杂剂，它们各有优势，应用于不同的场合。P是直拉单晶硅中最常用的n型半导体掺杂剂，而重掺n型单晶硅常用As和Sb作为掺杂剂。相对而言As的分凝系数比Sb大，原子半径接近硅原子，掺入后不会引起晶格失配，是比较理想的n型掺杂剂；但是砷及其氧化物都有毒，在晶体硅生长时对废气处理和晶体生长设备都有特殊要求，否则会对人和环境造成伤害。

太阳能用直拉单晶硅的电阻率一般要求在 $1\Omega\cdot\text{cm}$ 左右，出于低成本的目的，工艺中通常采用B和P分别作为p型和n型直拉单晶硅的掺杂剂。在实际生产中，一般生长的是掺入B的p型单晶硅。在太阳能电池工艺中，在p型单晶硅片的一边通过扩散掺入P杂质，形成n型半导体区域，构成p-n结。

1、平衡分凝

由两种或两种以上元素构成的固溶体，在高温熔化后，随着温度的降低将重新结晶，形成固溶体。在再结晶过程中，浓度小的元素（作为杂质）在浓度高的元素晶体及熔体中的浓度是不同的，称为分凝现象。

对于晶体硅中的杂质而言，无论是为控制晶体硅电学性能而有意掺入的点电学杂质，还是无意引入的杂质，其浓度都很低；在晶体硅生长时，这些杂质在晶体硅和硅熔体中的浓度也是不同的，同样取决于杂质的分凝。

在固溶体结晶时，如果固相和液相接近平衡状态，即以无限缓慢的速度从熔体中凝固出固体，固相中某杂质的浓度为 C_s ，液相中该杂质的浓度为 C_L ，那么两者的比值（ k_0 ）称为该杂质在此晶体中的平衡分凝系数。

$$k_0=C_s/C_L \quad (1.22)$$

对于晶体硅而言，杂质浓度极低，杂质的平衡分凝系数就是固液相图中固相线与液相线的斜率之比，如图 1.11 所示。对于硅中不同的杂质，平衡分凝系数 k_0 也不同。 $k_0<1$ 意味着晶体生长时，杂质在晶体中的浓度始终小于在熔体中的浓度，即杂质在硅熔体中富集，最终导致晶体尾部的杂质含量高于晶体头部；反之， $k_0>1$ 意味着晶体生长时，杂质在晶体中的浓度始终大于在熔体中的浓度，即杂质在硅熔体中的浓度会越来越小，使得晶体尾部的杂质含量低于晶体头部； $k_0=1$ 时，杂质在晶体和熔体中的浓度始终一致，导致晶体生长完成后，从晶体的头部到晶体的尾部，浓度都保持一致。

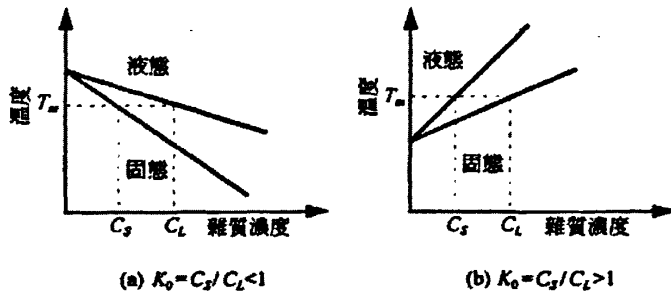


图 1.11 基本的二元相图 (a) 平衡分凝系数 $k_0 < 1$, (b) $k_0 > 1$

如下表 1-1 所示，为一些杂质元素在硅中的平衡分凝系数，最大溶解度，及浓度。^[11]

表 1-1 一些杂质元素在硅中的平衡分凝系数，最大溶解度，及浓度

元素	平衡分凝系数 k_0	最大溶解度 (atom/cm ³)	在硅内的浓度 (ppb)
C	0.07	3.3×10^{17}	≤ 200
N	7×10^{-14}	5×10^{15}	≤ 4
O	~ 1	2.7×10^{18}	$\sim 1\ 400$
B	0.8	1×10^{21}	~ 0.2
Al	0.0028	5×10^{20}	≤ 0.4
Ca	0.008	4×10^{19}	< 0.002
In	0.0004	4×10^{17}	< 0.002
P	0.5	1.3×10^{21}	~ 0.1
As	0.3	1.8×10^{21}	≤ 0.01
Sb	0.023	7×10^{19}	~ 0.01
Li	0.01	6.5×10^{19}	≤ 0.1
Na	~ 0.001	—	≤ 0.1
Ti	2×10^{-6}	—	< 0.5
Cr	1.1×10^{-3}	—	< 0.04
Fe	6.4×10^{-6}	3×10^{16}	≤ 0.01
Ni	$\sim 3 \times 10^{-5}$	8×10^{17}	≤ 0.01
Co	1×10^{-5}	2.3×10^{16}	< 0.001
Cu	0.008	1.5×10^{18}	≤ 0.01
Ag	$\sim 1 \times 10^{-6}$	2×10^{17}	< 0.008
Au	2.5×10^{-5}	1.2×10^{17}	< 0.00001
Zn	$\sim 1 \times 10^{-5}$	6×10^{16}	< 0.05

2、有效分凝

在实际生长时，不可能达到平衡状态，也就是说固体不可能以无限缓慢的速度从熔体中析出，因此，熔体中的杂质不是均匀分布，对于 $K_0 < 1$ 的杂质，由于 $C_s < C_l$ ，晶体凝固时有较多的杂质从固液界面被排进熔体，如果杂质在熔体中的扩散速度低于晶体凝固的速度，则在固液界面熔体一侧会出现杂质的堆积，形成一层杂质富集层。此时固液界面处固体侧杂质浓度 C_s 和液体中杂质浓度 C_l 的比值，称为有效分凝系数。

$$k_{eff} = C_s / C_l \quad (1.23)$$

有效分凝系数 k_{eff} 和平衡分凝系数 k_0 遵守 BPS 关系式

$$k_{eff} = \frac{k_0}{(1 - k_0)e^{-\omega v / D} + k_0} \quad (1.24)$$

式中 D 是杂质扩散系数， ω 为正常流体速度， v 为固液界面移动的速度，也就是晶体生长的速度，显然当晶体生长非常缓慢时， v 接近于零，则 k_{eff} 趋近于 k_0 。

在晶体生长时，如果溶质和溶剂的总量保持不变，即所有原料熔化后，全部生长成晶体，而且晶体生长在单一的界面下进行，则称为晶体正常凝固过程。此时假设：

①杂质在固体（晶体）中的扩散速度较凝固速度慢得多，即忽略杂质在固体中的扩散；

②杂质在熔体中的扩散速度较凝固速度快得多，即杂质在熔体中的分布是均匀的；

③杂质的分凝系数 k 为常数；

④生长时固体和熔体的密度分别保持不变。

对于晶体硅而言，绝大部分杂质的扩散速度 ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{cm/s}$) 与晶体生长速度相比很小，可以忽略杂质在晶体中的扩散；熔体中有强烈的热对流和机械对流，可以认为熔体中杂质的浓度是均匀的；进一步地，杂质在硅熔体中的浓度极小，其分凝系数也可以看成常数。因此，晶体硅的实际生长过程近似于正常凝固过程。

对于正常凝固的单位体积的晶体，如图 1.12 所示。

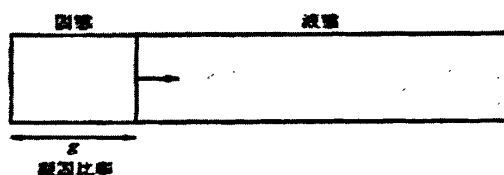


图 1.12 正常凝固现象的示意图

设截面为单位面积，长度为单位长度， g 为凝固分数，即已凝固的长度与总长度之比，如果再经过一个短时间为 dt ，又凝固 dg ， S 为凝固 g 后熔体中剩余的杂质总量，

则靠近界面的固体中的杂质浓度为

$$C_s = -dS/dg \quad (1.25)$$

而液体中的杂质浓度 C_L 分凝系数为:

$$C_L = S/(1-g) \quad (1.26)$$

因为分凝系数 $k = C_s/C_L$

$$C_s = k_{\text{eff}} S/(1-g) \quad (1.27)$$

$$S = S_0(1-g)^k \quad (1.28)$$

综上所述得到:

$$C_s = -dS/dg = k_{\text{eff}} S_0(1-g)^{k-1} \quad (1.29)$$

式中, S_0 为晶体内杂质总量, 因为晶体是单位体积, $S_0 = C_0$; C_0 为初始晶体中的杂质浓度。晶体在凝固了 g 凝固分数处的杂质浓度为:

$$C_s = k_{\text{eff}} C_0(1-g)^{k-1} \quad (1.30)$$

如图 1.13 所示, 杂质元素在硅直拉单晶硅棒中的分布曲线。

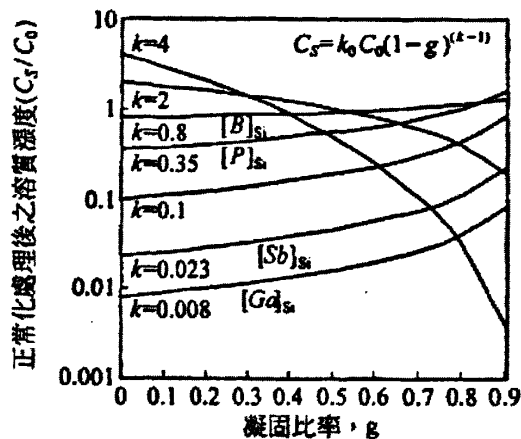


图 1.13 杂质元素在硅直拉单晶硅棒中的分布曲线^[2]

但是, 在晶体生长的收尾部分, 上式并不适用, 因为杂质在晶体尾部富集很多, k 不再是常数, 此时的晶体生长不再属于正常凝固过程。

由以上讨论, 我们可以了解到杂质在晶棒的轴向分凝是一种自然现象, 而分凝的程度则受到杂质种类与熔体流动的影响。

3、组分过冷现象

当晶体生长的固液界面形状, 随着时间维持在凸出状或凹陷状, 而不会随时间增加大小, 在这种情况下, 我们称之为稳定的界面。在直拉法生长单晶硅里, 由于我们加入了掺杂物 (如硼、磷、砷、锑等), 再加上熔体内的杂质 (如氧、碳等), 使得固

液界面前端的扩散边界层积累着高浓度的杂质。因此，在边界层内的凝固温度 T_s 将低于中心熔体的凝固温度。倘若边界层熔体的实际温度 T_L ，小于凝固温度，固液界面形状即会出现不稳定现象，如图 1.14 所示，固液界面形状因组分过冷现象，而形成的不稳定突起。

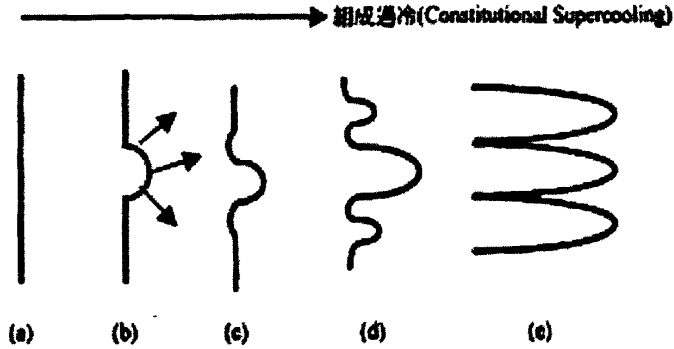


图 1.14 固液界面形状因组分过冷现象，而形成的不稳定突起

这种由杂质浓度引起的过冷现象称之为组分过冷。在一个极度过冷的晶体生长里，很容易导致多晶生长。

$$\frac{G}{V} \geq \frac{-m(1-k_0)C_L^0}{Dk_0} \tag{1.31}$$

其中 G 是温度梯度， V 是生长速度， m 是凝固温度线的斜率， C_L^0 是杂质在固液界面的浓度， D 是扩散系数。由上式可知，为了维持稳定的固液界面形状，必须满足以下条件：(1)温度梯度 G 必须够大；(2)晶体生长速度必须要慢；(3)杂质浓度也要小。在轻度掺杂的硅单晶生长过程中很少有组分过冷现象，但在重度掺杂的硅单晶生长中，则较容易出现组分过冷的情况。

$$C_L^{crit} = -\frac{D}{m} \left(\frac{92.44}{R^{1/2}V} - 0.0069 \right) \tag{1.32}$$

C_L^{crit} 是掺杂浓度的临界值，高于此值则容易出现组分过冷现象。如图 1.15 所示，为临界掺杂浓度值晶体生长速度及晶棒尺寸大小的关系图。

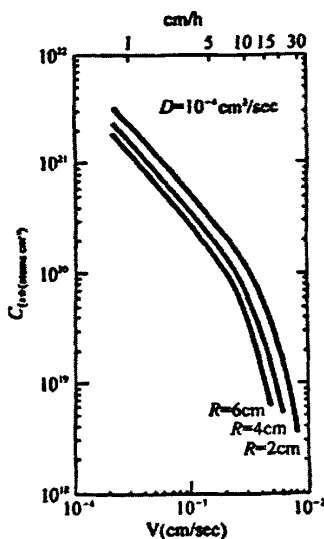


图 1.15 掺杂临界值在不同的晶棒尺寸下与拉速的关系

1.4.4 硅晶体的掺杂与电阻率的关系

太阳能电池用直拉单晶硅一般利用高纯的硼(B)或磷(P)作为掺杂剂^[34], 掺杂剂本身纯度超过 99.999%~99.9999%, 通过掺杂剂的掺杂, 单晶硅的电阻率得到控制, 以达到各种电性要求。我们所选取的掺杂就是其中最简单同时也是最成熟的重度硼掺杂。掺杂时只需要将一定重量的元素硼加入石英坩埚即可。下式为单晶硅的电阻率 ρ 与掺杂浓度 C_s 的关系式。

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \frac{1}{C_s e \mu} \quad (1.33)$$

式中, σ 为电导率; e 为电子电荷, $e=1.6 \times 10^{-19} \text{C}$; μ 为电子或空穴的迁移率, 分别为 $1350 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 和 $480 \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。对于 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型掺硼单晶硅而言, 硼的掺杂浓度为 $1.4 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$; 对于 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型掺磷单晶硅而言, 磷的掺杂浓度为 $4.2 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 。

通过控制掺杂剂的浓度, 就可以控制单晶硅的电阻率和载流子浓度。在晶体硅生长时, 一般在多晶硅装料的同时, 加入一定量的高纯掺杂剂 (B、P 等)。当多晶硅熔化时, 掺杂剂就熔入硅熔体, 通过晶体生长, 最终进入晶体硅, 达到掺杂的目的。因此单晶硅的电阻率主要取决于与硅熔体中加入的掺杂剂的量。根据平衡分凝系数公式: $k_0=C_s/C_L$, 可以计算出硅熔体中需要掺入杂质的重量

$$m = (W/d) (M/N_0) (C_s/k_0) \quad (1.34)$$

式中, W 为高纯多晶硅的重量; d 为硅的密度; M 为杂质原子量; N_0 为阿伏伽德罗

常数； C_s 为硅晶体头部的杂质浓度。

在实际生产中，对于高电阻率（ $\rho > 0.1 \Omega/\text{cm}$ ）的硅单晶，电阻率 $\rho \propto 1/N_s$ ，于是晶棒轴向的电阻率分布由下式表示

$$\rho = \rho_s(1-f)^{1-k} \quad (1.35)$$

其中 ρ 是晶棒任意位置的电阻率， ρ_s 是晶棒最头端的电阻率， f 是凝固率， k 是分凝系数。电阻率的轴向分凝是自然现象，分凝系数越小，电阻率的轴向变化越大，如图 1.16 所示。

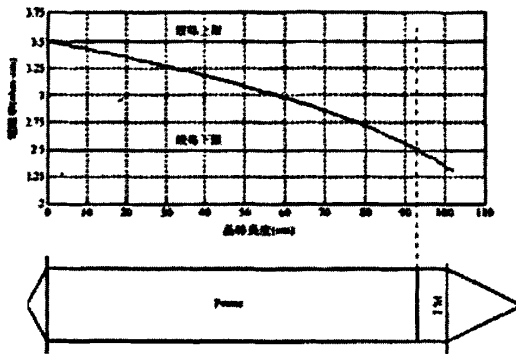


图 1.16 电阻率的轴向变化

事实上，这种轴向的电阻率分布也会类似的反映在晶棒的径向分布上。我们可用图 1.17 做说明，晶片的切割总是垂直于生长轴，因此当固液界面为凹形时，晶片的截面并非固液面的轨迹。在晶片截面上每一位置的凝固时间并不相等，外侧的部分比中心部分先凝固。所以晶片径向电阻率会由边缘向中心部分递增。

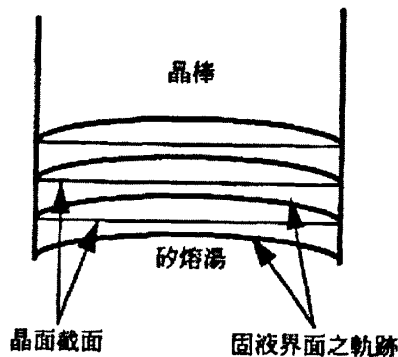


图 1.17 在固液界面为凹形时，晶片的切割截面与固液界面轨迹的关系

径向电阻的分凝现象在 $\langle 111 \rangle$ 方向远比 $\langle 100 \rangle$ 方向严重。这也是我们选择生长 $\langle 100 \rangle$ 方向的一个主要原因。在 $\langle 111 \rangle$ 方向硅单晶生长时，平行于 (111) 面的晶面（facet）出现在晶棒的中心或边缘，端视固液界面的形状为凹形或凸形而定。

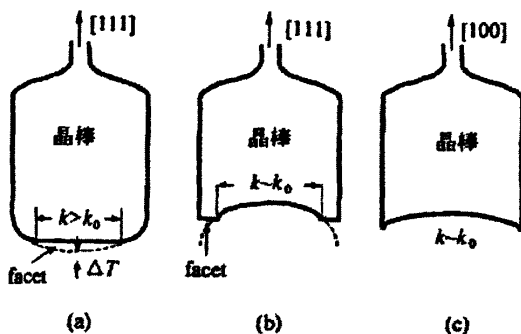


图 1.18 晶面的形成与固液界面形状及晶棒生长方向的关系。

如图 1.18 所示，晶面的形成与固液界面形状及晶棒生长方向的关系。在 (a) 与 (b) 的晶面区域， k 值大于非晶面区域。(c) $[100]$ 方向不会形成晶面图中的曲线代表熔点的等温线，水平的晶面则是过冷的区域。在 $\langle 111 \rangle$ 方向，过冷度 ΔT 是为了维持晶棒的生长速度。晶面（facet）区域的生长主要是藉由快速的横向生长。于是也快速的将固液界面中的杂质带进了晶棒。因此在晶面（facet）区域的有效分凝系数会大于其它区域。图 1.19 为凸形固液界面生长 $\langle 111 \rangle$ 方向单晶硅的电阻率分布情形，电阻由边缘向中心递减。

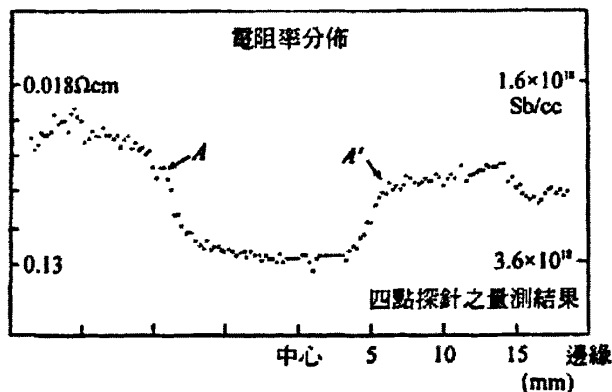


图 1.19 生长 $\langle 111 \rangle$ 方向单晶硅的电阻率沿着晶棒径向的电阻率分布

掺杂剂在硅熔体中的蒸发也会直接影响到直拉单晶硅的掺杂浓度。由于多晶硅的熔化和直拉单晶硅的晶体生长都需要一定的时间，随着多晶硅的熔化和晶体生长的进

行，蒸发系数大的杂质会不断地从硅熔体的表面蒸发，导致硅熔体中相关杂质的浓度不断降低，从而不能利用上式估算直拉单晶硅中的杂质浓度，此时实际单晶硅中的杂质浓度要低于计算值。单晶硅中 P 杂质的浓度蒸发系数较大，如果利用直接掺磷的方法，P 很容易从硅熔体表面蒸发，所以需要采用特殊的掺杂技术来保证直拉单晶硅中 P 杂质的浓度。

另外，直拉单晶硅中的掺杂量还受到原料和石英坩埚质量的影响。为了避免这种情况，可以利用同种多晶硅原料和坩埚首先在不掺杂的情况下生长直拉单晶硅，通过测试单晶硅的电阻率，转化为载流子（电子或空穴）浓度 C_i ，得到多晶硅原料中杂质和石英坩埚对直拉单晶硅载流子浓度的影响，然后计算要得到所需电阻率的单晶硅的掺杂量。

1.5 论文的主要研究内容及意义

大约3英寸单晶硅生长时，葛拉晓夫数就大于 10^8 ，采用层流模型不能得到收敛。因此对于大直径单晶硅的模拟需要采用与实际相符的紊流模型。而采用紊流模型对大直径单晶硅生长的数值模拟也只是近年来美国、日本、德国等少数发达国家从事这方面的研究，国内则较少。

本论文的主要内容及意义就是：

- 1、对直拉法生长单晶硅原理及工艺的现状进行了系统的分析。
- 2、采用低雷诺数 $K-\epsilon$ 紊流模型，对大直径单晶硅生长中的自然对流和晶体旋转、坩埚旋转、晶体与坩埚共同旋转所产生的强迫对流进行研究。其直接影响到了①晶体生长热系统中的热量传输；②氧杂质的分布情况，对提升晶体质量的意义十分重大。
- 3、我们通过对紊流现象进行数值模拟，并与生产实践相结合的方式，摸索并完善直径为6英寸的直拉单晶硅生长过程控制工艺。

第二章 紊流复合模型数值模拟

2.1 晶体转速与晶棒长度的关系

通过前面文章的阐述和分析,可见在晶体生长过程中熔体的流动和晶体质量有着密切的关系,这就要求在晶体生长过程中通过合适的生长控制参数对晶体进行生长控制。

晶棒与坩埚在晶体生长过程中,必须反向旋转,以改善硅熔体内的热对称性,及晶棒内杂质分布的均匀性。一般增加晶体的转速,使晶棒内杂的质在径向分布均匀。但是过高的晶体转速也使得固液界面形状变得太凹,增加生长晶体的难度。甚至在某些转速范围内,会发生自然共振的现象,而引起晶棒长成扭曲状。简单的钟摆周期 T 可表示为:

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}} \quad (2.1)$$

其中 l 是钟摆长度(吊线支轴至晶棒重心的距离), g 是重力加速度。于是晶体转速的临界值 SR 可表示为:

$$SR = \frac{1}{T} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\sqrt{\frac{g}{l}} \quad (2.2)$$

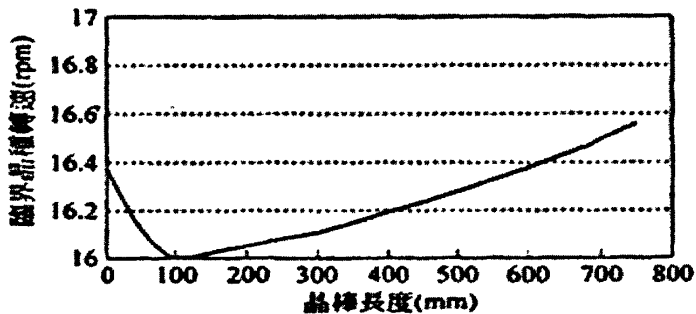


图 2.1 晶体转速临界值随着晶棒长度变化的关系

临界晶体转速,随着吊线支轴至晶棒重心的距离增加而下降。支轴至晶棒重心的距离,则随着晶棒长度增加而下降。另外,由于晶线会与直径的读取速度同步,引起直径读值及拉速的大幅度跳动,所以晶体生长时必须避开这些转速。此外直径读值干扰的程度,随着晶线受扫描的数目增加而递减。

2.2 建立紊流复合数值模型

如图 2.2 所示，直拉法单晶硅生长系统中的 5 种对流模型。(a) 为温度梯度造成的自然对流；(b) 为熔体表面的温度差造成的表面张力对流 (c) 由晶体提拉速度引起的强迫对流；(d) 有晶体旋转造成的强迫对流；(e) 由坩埚引起的强迫对流。

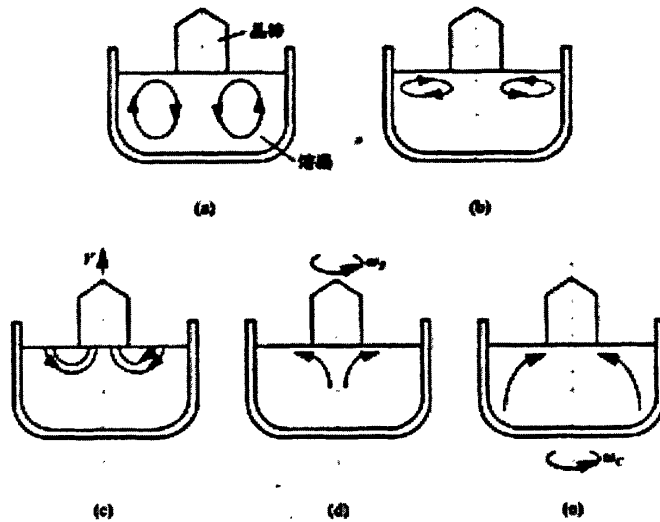


图 2.2 直拉法单晶硅生长系统中的 5 种对流模型

单晶硅的生长简化为理想模型，假定熔体高度为 H ，晶体半径为 R_x ，旋转角速度为 Ω_x ，坩锅半径为 R_c ，旋转角速度与晶体旋转方向相反为 Ω_c 。数值模拟中假定：熔体为二维不可压缩的轴对称牛顿流体；熔体与坩锅和相变面的流动满足无滑移边界条件；浮力满足 Bousinesq 假设；熔体的热物性除密度外，其余都与温度无关；自由表面为灰体辐射，满足 Stefan-Boltzmann 方程；晶体与熔体的相变面及自由表面为平面；因坩锅直径较大，忽略 Marangoni 影响；晶体的向上提升速度十分小，忽略不计。

1、紊流模型的无量纲方程：

引入无量纲变量： $x = R_c x^*$, $r = R_c r^*$, $u = u^* \mu / (\rho R_c)$, $v = v^* \mu / (\rho R_c)$,

$w = w^* \mu / (\rho R_c)$, $t = \rho R_c^2 t^* / \mu$, $P = \mu^2 P^* / (\rho R_c^2)$, $K = \mu^2 K^* / (\rho^2 R_c^2)$, $\varepsilon = \mu^3 \varepsilon^* / (\rho^3 R_c^4)$

$T = T_m + T^*(T_c - T_m)$, $\mu_l = \mu_l^* \mu$, $C_{ox} = c_o C_{ox}^*$, $S_c = \nu / D$, $\rho_r = \nu / \alpha$,

$c_o = 3.99 \times 10^{23} \exp(-2.0 \times 10^4 / T_m) \text{ atom/cm}^3$, $G_r = \rho^2 \beta g (T_c - T_m) R_c^3 / \mu^2$ 。

“*”表示无量纲变量。其中 ρ 为熔体的密度， μ 为动力粘性系数， ν 为运动粘性系数， α 为热扩散率， β 为热膨胀系数， g 为重力加速度， T_m 为结晶温度， T_c 为坩锅壁的温度， D 为氧分子扩散系数， r^* 、 x^* 为圆柱的径向和轴向， u^* 、 v^* 、 w^* 为无量纲轴向、径向和切向速度， T^* 为熔体无量纲温度， C_{ox}^* 为氧的无量纲浓度， P^* 为无量纲压力， K^* 为无量纲紊动能， ε^* 为无量纲耗散率， μ_i^* 为无量纲紊流粘性系数， Gr 为葛拉脱夫数， Pr 为普朗特数， Sc 为施密特数。

无量纲非稳态质量连续性方程、动量方程、能量方程、紊动能方程、耗散率方程和氧的运输方程统一写成下式：

$$\frac{\partial \phi^*}{\partial t^*} + \frac{\partial(u^* \phi^*)}{\partial x^*} + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* v^* \phi^*) = \frac{\partial}{\partial x^*} (\Gamma^* \frac{\partial \phi^*}{\partial x^*}) + \frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* \Gamma^* \frac{\partial \phi^*}{\partial r^*}) + s^* \quad (2.3)$$

其中 $\mu_i^* = c_\mu f_u K^{*2} / \varepsilon^*$ ， $\mu_{eff}^* = 1 + \mu_i^*$ ， $c_\mu = 0.09$ ， $c_1 = 1.44$ ，

$$c_2 = 1.92, \quad \sigma_k = 1.0, \quad \sigma_\varepsilon = 1.3, \quad \sigma_T = 0.9, \quad f_1 = 1, \quad f_\mu = \exp\left(\frac{-2.5}{1 + Re_t^*/50}\right),$$

$$f_2 = 1.0 - 0.3 \exp(-Re_t^{*2}), \quad Re_t^* = K^{*2} / \varepsilon^*.$$

其中 ϕ^* 为通用变量， Γ^* 为通用扩散系数， s^* 为通用源项。

$$G_k^* = \mu_i^* \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u^*}{\partial x^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial v^*}{\partial r^*} \right)^2 + \left(\frac{v^*}{r^*} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u^*}{\partial r^*} + \frac{\partial v^*}{\partial x^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial w^*}{\partial x^*} \right)^2 + \left(\frac{\partial w^*}{\partial r^*} - \frac{w^*}{r^*} \right)^2 \right\} \quad (2.4)$$

2、无量纲边界条件：

在自由表面，马拉贡尼效应忽略不计，在晶体生长界面及熔体—坩锅界面满足非光滑条件， $u^* = v^* = 0$ ， $w^* = r^* R_{ex}$ ； $u^* = v^* = 0$ ， $w^* = r^* R_{ec}$ ；轴心线处

$\frac{\partial u^*}{\partial r^*} = u^* = w^* = 0$ ，其中 $R_{ex} = \frac{R_c^2 \Omega_x}{\nu}$ ， $R_{ec} = \frac{R_c^2 c \Omega_c}{\nu}$ 。在自由表面为灰体辐射，满足

Stefan-Boltzmann 方程，将该方程进行无量纲化后为

$$\frac{\partial T^*}{\partial x^*} = - \frac{\varepsilon}{\frac{1}{Pr} + \mu_i^* / \sigma_T} \left[\left(\frac{T_m + T^*(T_c - T_m)}{T_c - T_m} \right)^4 - \left(\frac{T}{T_c - T_m} \right)^4 \right], \quad (2.5)$$

σ_k 为斯蒂芬—玻尔兹曼数， C_p 为比热， T 为环境温度，计算中取结晶温度；晶

体生长界面处的温度恒定为熔点 T_m ，故 $T^* = 0$ ；轴心线处 $\frac{\partial T^*}{\partial r^*} = 0$ ；坩锅底部满足线性关系 $T_b = \frac{[T_c(1 + r/R_c) + T_m(1 - r/R_c)]}{2}$ ，无量纲化后 $T^* = 0.5 + 0.5r^*$ ；侧壁温度恒定为坩锅壁的特征温度 T_c ，故 $T^* = 1.0$ 。

3、无量纲紊动能和无量纲耗散率边界条件：

$$\text{在自由表面 } \frac{\partial K^*}{\partial x^*} = \frac{\partial \varepsilon^*}{\partial x^*} = 0; \text{ 晶体生长界面 } K^* = \varepsilon^* = 0; \text{ 中心线处 } \frac{\partial K^*}{\partial r^*} = \frac{\partial \varepsilon^*}{\partial r^*} = 0;$$

坩锅底部 $K^* = \varepsilon^* = 0$ ；坩锅侧壁 $K^* = \varepsilon^* = 0$ 。

4、无量纲氧的浓度边界条件：

$$\text{自由面 } C_{ox}^* = 0, \text{ 晶体生长界面 } \frac{\partial C_{ox}^*}{\partial r^*} = 0; \text{ 坩锅底部 } C_{ox}^* = \exp[2.0 \times 10^4 (1/T_m - 1/T_b)]$$

$$\text{坩锅壁 } C_{ox}^* = \exp[2.0 \times 10^4 (1/T_m - 1/T_c)]。$$

2.3 实验方法

根据实际晶体生长， $H=12\text{cm}$ ， $R_c=12.5\text{cm}$ ， $R_i=7.5\text{cm}$ ，熔硅的无量纲参数分别为：
 $\alpha = 2.6 \times 10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\beta = 1.4 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ， $T_m = 1683\text{K}$ ， $T_c = 1740\text{K}$ ，
 $k = 64 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $D = 5 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\sigma_h = 5.67 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $P_r = 0.011$ ，
 $G_r = 7.5 \times 10^9$ ， $S_c = 5.8$ ， $\alpha' = H/R_c = 0.6$ 。本文中分三组讨论，第一组晶体分别以 2.5、10、20(rpm) 旋转；第二组坩锅分别以 -1.25、-5、-10(rpm)；第三组晶体坩锅共同旋转，晶体分别以 2.5、10、20(rpm) 旋转，坩锅相应的分别以 -1.25、-5、-10(rpm) 旋转。在这三组中都考虑自然对流的影响。

并按照第三组参数进行晶体生长过程控制实验。

第三章 直拉法生长单晶硅

3.1 直拉法单晶硅生长设备



图 3.1 直拉法单晶硅生长炉

如直拉单晶硅设备的示意图 3.2 所示，直拉单晶硅炉可分为四部分。

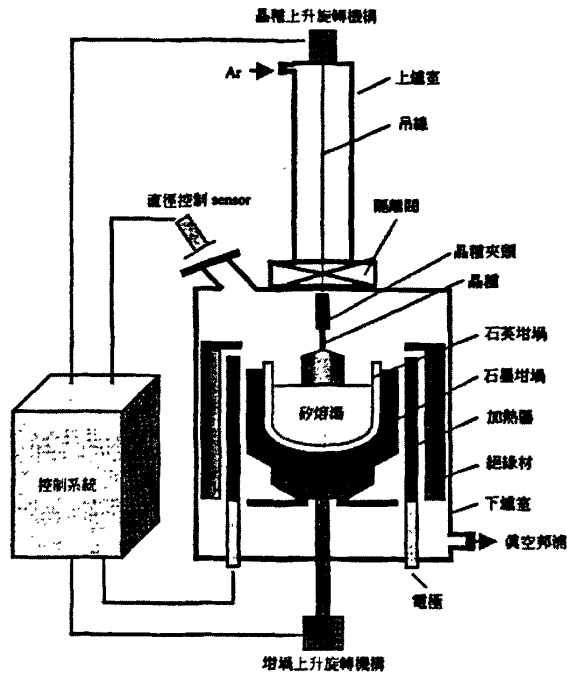


图 3.2 直拉单晶硅设备的示意图

1、炉体：

炉体下部有一石墨托（可以上下移动和旋转），上面放置圆柱形石墨坩埚（用以支撑石英坩埚）、石英坩埚、石墨加热器及保温罩、炉壁等。在炉体内部这些加热和影响温度分布的元件，一般通称为热场。所用的石墨件和石英件都是高纯材料，以防止对单晶硅的污染。

2、晶棒及坩埚的拉升旋转装置：

我们使用的籽晶是由软性的吊线挂住（但也有使用水冷式的不锈钢杆的）。晶棒与坩埚拉升速度，必须能够维持高准确度，才能保持液面在同一位置，精确控制晶棒的生长速度。

3、气氛压力控制：

在直拉法单晶硅生长过程中，石英坩埚会和硅熔体起反应，产生大量 SiO 。在硅的熔化温度之下，一氧化硅的蒸汽压达到 9 托，因此很容易从熔体表面挥发掉。如果生长过程是在高度真空下操作，那么 SiO 从熔体表面挥发所带来的沸腾现象，将给晶体生长带来极大的影响。因此，晶体生长炉内的操作压力很少低于 5 托。除非硅熔体发生过热现象，否则在 5 托以上沸腾现象是不会发生的。

从硅熔体表面挥发的 SiO 气体，在受到冷炉壁及氩气的降温作用后，会凝结成雾状微粒。如果炉壁上凝结了过多的微粒，这些微粒可能会重新掉入硅熔体表面。而且

当这些微粒撞到晶棒时，还可能使晶棒产生位错而导致多晶的产生。当炉体内的操作压力接近大气压时，上述现象更为严重，因此晶体生长时必须保证压力在 5 托以上。

为了减少 SiO 的凝结，炉体内必须通入氩气，以带走硅熔体表面挥发出来的 SiO 气体。通入的氩气及大部分的 SiO 则由炉体底部的真空系统抽走。通入氩气的另一目的是要同时带走 CO 气体，以避免 CO 气体重新进入熔体内，造成晶棒受到碳的污染。一般氩气的流量在 20~150dlpm 之间，端视生长晶体系统的大小及制程而定。

4、控制系统

控制系统是用以控制制程参数，如晶棒直径、拉速、温度及转速等。控制系统一般是采用闭环式回馈控制。直径控制 sensor (CCD camera) 是用以读取晶棒直径，并将读取之数据送至控制系统 (PLC)。如为了控制直径，控制系统会输出讯号调整拉速及温度。相同地，晶体生长炉内氩气的流量等参数，也是靠这种闭环回馈方式控制。

直径自动控制依靠的是侦测光环区形状变化的光学系统。光环区的高度 (h) 会随着晶棒直径 (d) 的增加而增加，且光环区的直径略大于晶棒的直径，如图 3.3a 所示。另外由于固液界面在晶体生长过程中放出结晶潜热，使得结晶面显得较自然液面来得明亮，而呈现一明亮光环。光环的亮度并非均匀分布，而是随着晶棒到自由液面的距离而递减，图 3.3a 显示用一光学侦测器侦测光环区控制直径的方法。图 3.3b 显示光学侦测器的输出电压 (明亮度) 与晶棒到自由界面的距离关系。

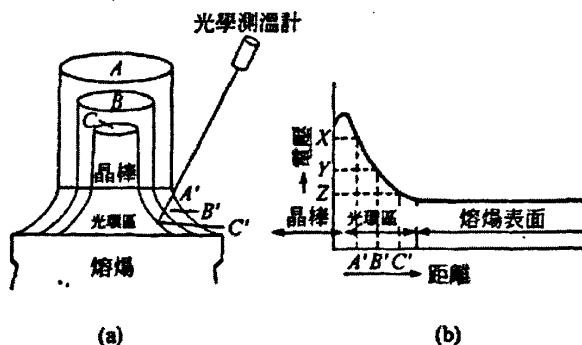


图 3.3 (a) 显示直径的变化影响光学侦测光环区位置的示意图；
(b) 显示光学侦测器输出电压与晶棒到自由界面的距离关系。

如图 3.3(b) 中所示的输出电压 Y 值被用来当成直径的设定值。如果晶棒的直径突然增加到晶棒 A 的尺寸，那么光环区的位置将跟着往上移动，此时侦测器对焦的位置点 A' 更靠近晶棒本身。这相当于输出电压将会增加到 X 值。因为 X 值大于设定值，控制系统便会调高温度或拉速来达到直径控制的目的。反之，如果晶棒的直径突然缩小到晶棒的 C 尺寸，那么侦测器将侦测光环区上 C' 点的讯号而得到输出电压 Z。由于 Z 值小于设定值，控制系统便会调低温度或拉速来增大直径。

由于侦测器的位置在晶体生长过程中是固定不变的，如果液面位置不同于原先的

起始位置，侦测器所侦测到的光环区相对位置也会随之改变，甚至直径的设定参数也会有所不同。这会造成晶棒直径的侦测值偏离实际值。于是即使控制系统做得很好，但读取的设定数值也只是近似值。实际测量晶棒尺寸时，会发现其实有异于设定值。这也就是为什么在晶体生长过程中，坩埚位置须随着拉速而不断往上运动来保持液面位置固定的原因。坩埚的上升速度（V）可由晶棒与熔体之间的质量守恒计算。

$$V = \frac{\rho_s}{\rho_L} \frac{r^2}{R^2} V_P \quad (3.1)$$

其中 ρ_s 及 ρ_L 分别为固态硅和液态硅的密度， r 及 R 分别为晶棒和坩埚的半径， V_P 则是拉速。另外即使液面位置维持不变，但由于液面高度的持续下降，使得晶体受到坩埚壁热辐射的程度越来越大，于是晶棒的拉速必须随之递减。提拉速率递减也会影响光环区的形状与高度，进而影响侦测器对直径测量的准确性。侦测参数必须对这些因素加以补偿修正。

3.2 直拉法生长单晶硅过程

直拉法生长单晶硅的制备步骤一般包括：多晶硅的装料和熔化、种晶、缩颈、放肩、等颈和收尾。如图 3.4 所示。

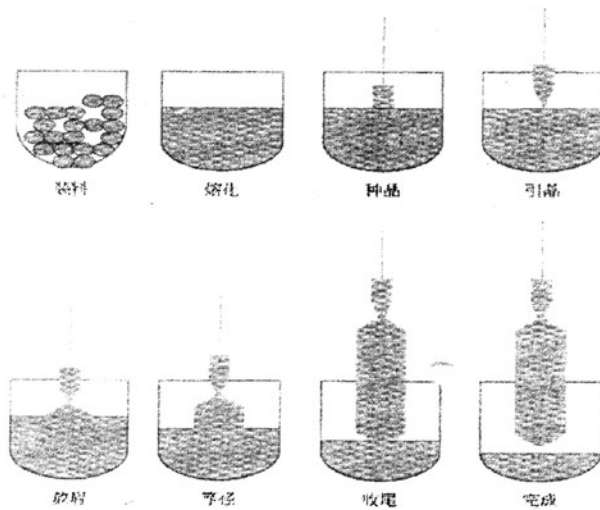


图 3.4 直拉法生长单晶硅工艺图

① 多晶硅的装料和熔化：

首先 将高纯多晶硅料粉碎至适当的大小，并在硝酸和氢氟酸的混合溶液中清洗

外表面，以除去可能的金属等杂质^[36]，然后放入高纯的石英坩埚内。对于高档多晶硅原料，可以不用粉碎和清洗而直接应用。在装料时，要注意多晶硅放置的位置，不能使石英坩埚底部有过多的空隙。因为在多晶硅熔化时，底部首先熔化，如果在石英坩埚底部有过多空隙，熔化后熔硅液面将与上部未熔化的多晶硅有一定的空间，使得多晶硅跌入到熔硅中，造成熔硅外溅。同时，多晶硅不能碰到石英坩埚的上边沿，以免熔化时这部分多晶硅会黏结在上边沿，而不能熔化到熔硅中。

在装料完成后，将坩埚放入单晶炉中的石墨坩埚中，然后将单晶炉抽成一定的真空使之维持在一定的压力范围之内，再充入一定流量和压力的保护气，最后加热升温，加热温度超过硅材料的熔点 1412 ℃，使其熔化。

② 种晶：

籽晶一般是已经精确定向的单晶，可以是长方形或圆柱形，直径在 8mm 左右，长为 120mm 左右。籽晶截面的法线方向就是直拉单晶硅晶体的生长方向，一般为 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 100 \rangle$ 方向，我们选取方向为 $\langle 100 \rangle$ 方向^[36]。籽晶制备后，需要化学抛光，可去除表面损伤，避免表面损伤层中的位错延伸到生长的直拉单晶硅中；同时，化学抛光可以减少由籽晶带来的可能的金属污染。多晶硅溶化后，需要保温一段时间，使熔硅的温度和流动达到稳定，然后再进行晶体生长。在硅晶体生长时，首先将方形 $\langle 100 \rangle$ 方向的单晶籽晶，固定在旋转的籽晶轴上，然后将籽晶缓缓下降，距液面数毫米处暂停片刻，使籽晶温度尽量接近熔硅温度，以减少可能的热冲击；接着将籽晶轻轻浸入熔硅，使头部首先少量溶解，然后和熔硅形成一个固液界面；随后，籽晶逐步上升，与籽晶相连并离开固液界面的硅温度降低，形成单晶硅，此阶段称为种晶。

③ 缩颈：

去除了表面机械损伤的无位错籽晶，虽然本身不会在新生长的晶体硅中引入位错，但是在籽晶刚碰到液面时，由于热振动可能在晶体中产生位错，这些位错甚至能够延伸到整个晶体，而缩颈技术可以生长无位错的单晶^[37~39]。

单晶硅为金刚石结构，其滑移系为(111)滑移面的 $\langle 110 \rangle$ 方向。通常单晶硅的生长方向为 $\langle 111 \rangle$ 或 $\langle 100 \rangle$ ，这些方向和滑移面(111)的夹角分别为 36.16° 和 19.28°；一旦产生位错，将会沿滑移面向体外滑移，如果此时单晶硅的直径很小，位错很快就能滑移出单晶硅表面，而不是继续向晶体内部延伸，以保证直拉单晶硅能无位错生长。

因此，种晶完成后，籽晶应该快速提拉向上，晶体生长速度加快，新结晶的单晶硅的直径将比籽晶的直径小，可以达到 3mm 左右，其长度约为此时晶体直径的 6~10 倍，旋转速率为 2~10rpm，称为缩颈阶段。对于 $\langle 100 \rangle$ 方向而言，晶颈的直径越小，越容易消除位错。但是，缩颈时单晶硅的直径和长度会受到所要生长单晶硅的总重量的限制，如果重量很大，缩颈时晶颈的直径就不能很细。晶颈能支撑晶棒重量的最小值由下式表示：

$$d \approx 1.608 \times 10^{-3} DL^{1/2} \quad (3.2)$$

其中 D 是晶棒直径, L 是晶棒长度。

④ 放肩:

在缩颈完成后,晶体的生长速度大大放慢,此时晶体硅的直径急速增加,从籽晶的直径增大到所需的直径,形成一个近 180° 的夹角,此阶段称为放肩。在此步骤中,最重要的参数值是直径的增加速率。放肩的形状与角度将会影响晶棒头端的固液界面形状及晶棒品质。如果降温太快,液面出现过冷情况,肩部形状因直径快速增大而变成方形,最严重时导致位错的再现而失去单晶结构。

⑤ 等径:

当放肩达到预定晶体直径时,晶体生长速度加快,并保持几乎固定的速度,使晶体保持固定的直径生长,此阶段称为等径。

拉速与温度的不断调整,可使晶棒的直径误差维持在 $\pm 2 \text{ mm}$ 之间。此阶段的参数控制是非常重要的,如坩埚与籽晶的转速关系着氧含量的浓度及分布;拉速控制着晶棒直径的均匀度及晶棒内部缺陷的形成。由于生长过程中,液面会逐渐下降及加热功率上升等因素,使得晶棒的散热速率随着晶棒长度而递减,如图 3.5 所示。因此固液界面处的温度梯度减小,使得晶棒的最大拉速随着晶棒长度而减小。要注意保持硅单晶的无位错生长。有两个重要因素可能影响到晶体的无位错生长:一是单晶硅径向的热应力;二是单晶炉内的细小颗粒。在晶体硅生长时,坩埚的边缘和坩埚的中央存在温度差,有一定的温度梯度,使得生长出的单晶硅的边缘和中央也存在温度差。一般而言,该温度梯度随半径增大而呈指数变化,从而导致晶体硅内部存在热应力;同时晶体硅离开固液界面后冷却时,晶体硅边缘冷却得快,中心冷却得慢,也加剧了热应力;如果热应力超过了位错形成的临界压力,就能形成新的位错。另一方面从晶体硅表面挥发的 SiO_2 气体,在炉体的内壁冷却,形成了 SiO_2 颗粒,如果这些颗粒不能及时排出炉体,就会掉入硅熔体,最终进入晶体硅,破坏晶格的周期性生长,导致位错的产生。

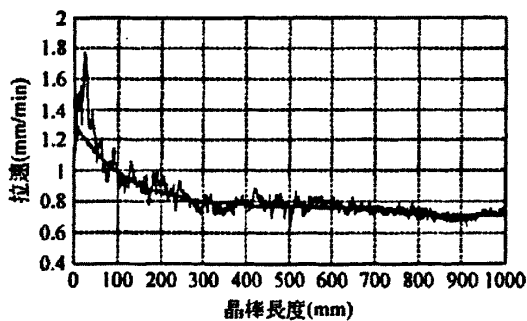


图 3.5 晶棒生长的拉速随着晶棒长度而递减

在等径生长阶段,一旦生成位错就会导致晶体硅的外形变化,俗称“断苞”。通

常晶体硅生长时，外形上有一定规则的扁平晶线。如果是 $\langle 111 \rangle$ 晶向生长，则有 3 条互成 120° 夹角的扁平棱线；如果是 $\langle 100 \rangle$ 晶向生长，单晶硅则有 4 条互成 90° 夹角的扁平晶线。在保持晶体硅生长时，这些晶线连续不断；一旦产生位错，晶线将中断。这个现象可以用来判断晶体硅是否在没有位错生长。

⑥ 收尾：

在晶体硅结束生长时，晶体硅的生长速度再次加快，同时升高硅熔体的温度，使得晶体硅的直径不断缩小，形成一个圆锥形，最终晶体硅离开液面，单晶硅生长完成，最后这个阶段称为收尾。

单晶硅生长完成时，如果晶体硅突然脱离硅熔体液面，其中断处将会受到很大的热应力，超过硅中位错产生的临界应力，导致大量位错在界面处产生，同时位错向上部单晶部分反向延伸，延伸的距离一般能达到一个直径的长度。因此，在晶体硅生长结束时，要逐渐缩小晶体硅的直径，直至很小的一点，然后再脱离液面，完成单晶硅生长。如图 3.6 所示，为生长出的单晶硅棒。

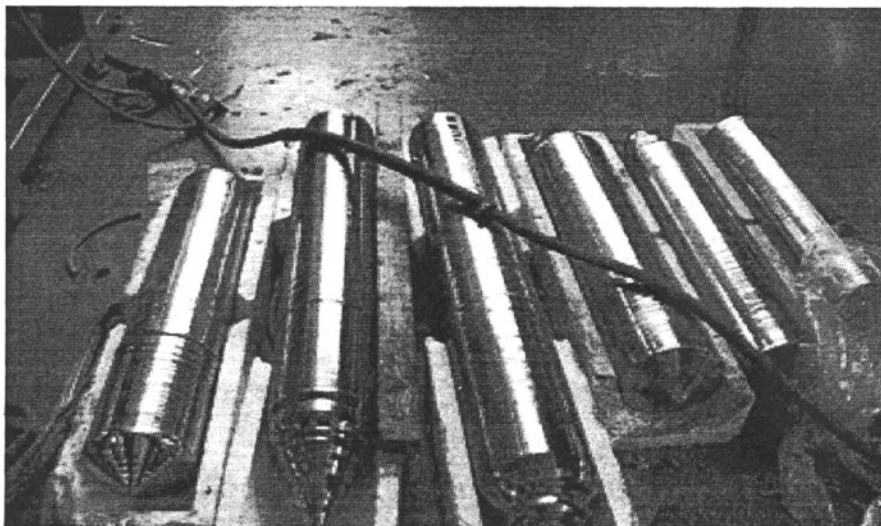


图 3.6 生长出的单晶硅棒

3.3 实验结果及讨论

3.3.1 检测结果

如表 3-1 为直拉法 6 英寸太阳能单晶硅电池 p 型 (100) 方向的产品质量标准。

表 3-1 单晶硅 p 型 (100) 方向产品质量标准

电阻率	氧含量	碳含量	少子寿命
$/\Omega \cdot \text{cm}$	$/10^{18} \text{atoms}/\text{cm}^3$	$/10^{16} \text{atoms}/\text{cm}^3$	μs
0.5~3	≤ 1.0	≤ 5.0	> 5

如表 3-2 晶体与坩埚共同旋转所生长出的晶体检测结果, 所选样品为 p 型 (100) 方向, 未经过退火的直拉单晶硅片, 电阻率相同为 $1.7/\Omega \cdot \text{cm}$ 。控制参数为: 晶体分别以 2.5、10、20(rpm) 旋转, 坩埚相应的分别以 -1.25、-5、-10(rpm) 旋转。

表 3-2 晶体与坩埚共同旋转所生长出的晶体检测结果

编号	位错	氧含量	碳含量	少子寿命
	cm^{-2}	$/10^{18} \text{atoms}/\text{cm}^3$	$/10^{16} \text{atoms}/\text{cm}^3$	μs
1	10^5	0.27	3.7	12
2	10^4	0.44	3.5	14
3	10^7	0.60	3.2	8

通过对两组数据的对比可以发现, 控制参数为: 晶棒以 10rpm 旋转, 坩埚以 -5rpm 旋转, 所生长出的晶体质量最好, 远远优于市场上的单晶硅产品。

3.3.2 讨论

如图 3.7 所示，不同情况下生长界面处的氧浓度变化。

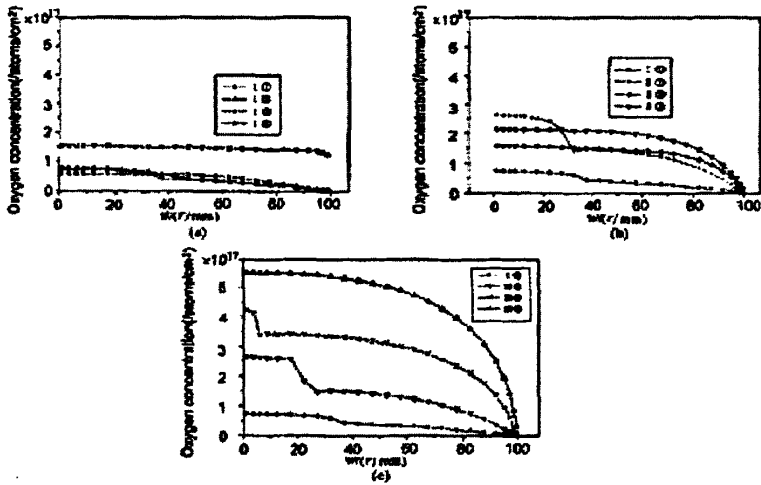


图 3.7 不同情况下生长界面处的氧浓度变化：
(a) 晶体转动 (b) 坩埚转动 (c) 晶体与坩埚相应转动

1、自然对流、晶体旋转共同作用：

晶体旋转在熔体中产生离心力，产生的强迫对流与自然对流的方向相反。当晶体旋转较小时，熔体内的流动以自然对流为主，当晶体的转速高达 20rpm 时，在晶体下方明显形成与自然对流流向相反的漩涡，这是由于生长界面邻近的熔体在离心力的作用下被甩出去，生长界面下部的流体沿轴向向上流向生长界面以填补空隙，于是形成与自然相反的涡。

如图 3.8 所示，晶体旋转时的无量纲等温线图。随着晶体转速的提高，晶体下方的等温线也逐渐平坦。这是由于熔体内的温度梯度矢量是向下的，即离开生长界面越远，越深入熔体，温度越高，因此晶体旋转引起的流动就将较多的热量携带至生长界面，晶体旋转速度越快，流向界面的液流越大，传输到固液界面的热量也越多，这就等于将等温线向上推挤，提高了生长界面邻近熔体中的温度梯度。

晶体转速为 2.5、10 (rpm) 时，生长界面的氧的浓度变化不大，如图 3.7 (a) 所示。但当转速达到 20 (rpm) 时，氧浓度增加较多，这主要是晶体下方晶体旋转形成的涡引起的。氧来源于石英坩锅，自然流动形成的漩涡沿着自由表面流向轴心，低氧熔体从自由界面流向轴心，使该处氧的浓度降低，而晶体的旋转产生的强迫对流与自然对流方向相反，减少了低氧区对生长界面的影响，致使氧浓度增加。另外，当转速为 10rpm 时生长界面处的氧浓度径向均匀性更好，因此可以通过控制晶体的转速，

提高晶体内部的径向均匀性。

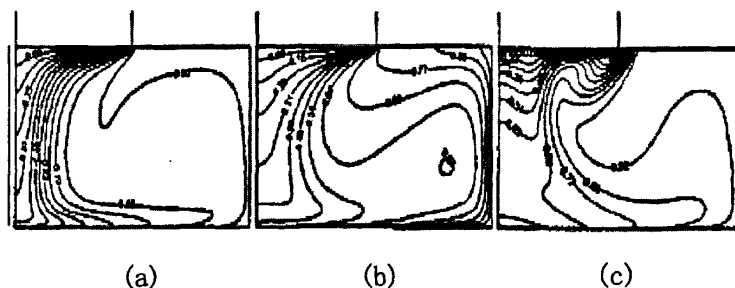


图 3.8 晶体旋转时的无量纲等温线图
(a) 转速为 2.5rpm (b) 转速为 10rpm (c) 转速为 20rpm

2、自然对流、坩锅旋转共同作用：

如图 3.9 所示，坩锅旋转时的无量纲等温线图。在坩锅转速较低的情况下，流函数的值也显著减小，这是由于离心力的作用。当坩锅转速为 10rpm 时，无量纲流函数的最大值由坩锅静止时的 2831.4 急剧减少为 37.5，坩锅旋转基本上控制了整个熔体。正是由于坩锅旋转控制了熔体的流动，抑制了自然对流，减少了热量由坩锅壁向晶体、熔体和自由界面三相交界处的传递，特别是坩锅转速相对较高时，在自由界面下方的流动很弱，热量只能靠导热传递，导致等温线也相应发生变化，随着坩锅转速的增加，在晶体、熔体界面处变得更为平坦，有利于晶体生长。

由于熔体内的流动的改变，氧的浓度分布也相应的发生了变化，如图 3.7 (b) 所示。随着坩锅转速的提高，熔体内的浓度有所上升，尤其是生长界面处的氧的浓度，这主要是从自由界面到生长界面的流动减少，即低氧区对生长界面的影响减少，而从生长界面下方是从坩锅底部高氧区到生长界面的流动，因此导致生长界面处的氧的浓度升高。

与坩锅静止相比，当坩锅以很低的速度 1.25rpm 旋转时，熔体产生的轴向速度。当坩锅转速继续增大时，自由界面熔体流动的减弱幅度大于轴向速度紊流的增加，结果紊流粘性系数和紊动能随着坩锅转速的提高而下降。即紊流粘性系数和紊动能随着坩锅转速的提高先是增加，然后是下降，而一般情况下，紊流粘性系数和紊动能是紊流的标志，它们的值越小，紊流程度也越小。因此当坩锅速度大于某一临界值时，确实可以对紊流有一定的抑制作用。

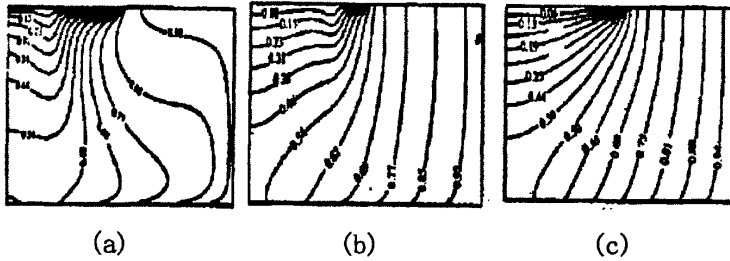


图 3.9 坩埚旋转时的无量纲等温线图
(a) 转速为 1.25rpm (b) 转速为 5rpm (c) 转速为 10rpm

3、自然对流、晶体和坩埚旋转共同的影响：

$Br=Gr/Re^2$, Br 数是测量浮升力和离心力相对大小的尺度, Br 数大, 自然对流为主; Br 数小, 强迫对流为主。如图 3.10 所示, 晶体与坩埚共同旋转的无量纲流线图。当晶体和坩埚的雷诺数较小时, Br 数较大 ($Br=5.11$), 整个熔体中仍以自然对流为主。当雷诺系数增大时 ($Br=0.32$), 流函数急剧减少, 在流体中有更多的涡。在晶体下方较大的涡是由坩埚旋转所致, 而在自由表面下方存在相对较弱的流动, 坩埚的垂直侧壁外的涡是浮力产生的自然流动。当雷诺系数增大时 ($Br=0.08$), 流动减弱, 坩埚旋转作用是主要的。

如图 3.7 (c) 所示, 氧的浓度分布总体上随着晶体、坩埚旋转速度的增加, 熔体内的氧含量有提高的趋势, 特别是当晶体、坩埚的转速分别由 2.5rpm、1.25rpm 增至 10rpm、5rpm 时, 氧的浓度增加很快, 这主要是由于熔体内的流动由单一的自然对流模式变为复合流动模式, 自然对流由主导地位变为次要地位, 坩埚速度的较小增加却能导致熔体内的流动变为以坩埚旋转为主的强迫运动, 自然界面低氧区对熔体的作用减少, 而坩埚底部高氧区的熔体由于坩埚旋转的作用带至熔体中心导致熔体内氧的浓度增加。另外从自由界面流向生长界面的流动减弱, 导致生长界面处氧的浓度提高。 $\Omega_c=20rpm, \Omega_s=-10rpm$ 时, 界面处氧的浓度最高。

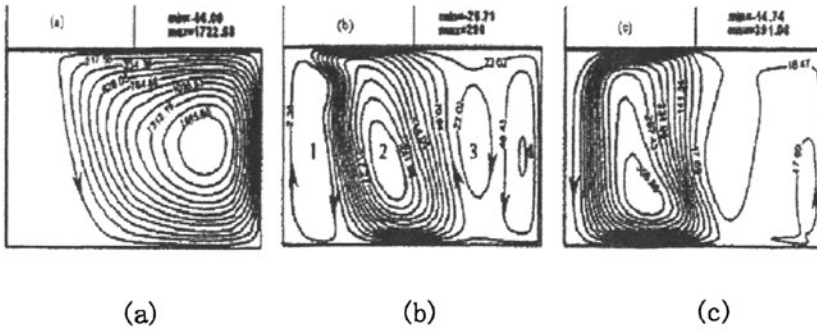


图 3.10 晶体与坩埚共同旋转的无量纲流线图
 (a)晶体 2.5rpm 坩埚-1.25rpm (b)晶体 10rpm 坩埚-5rpm (c)晶体 20rpm 坩埚-10rpm

结论:

(1) 晶体旋转增加时, 等温线变密, 提高了生长界面轴心处邻近熔体中的温度梯度, 氧的浓度增加, 但径向均匀性提高;

(2) 坩埚旋转时, 紊流粘性系数和紊动能随着坩埚转速的提高先是增加, 然后是下降;

(3) 晶体坩埚同时作用时并不能有效降低紊流粘性系数, 但能使自由界面上的熔体流动受到抑制, 等温线更为平坦, 有利于生长出无位错单晶硅, 并使得杂质分布更为均匀。

(4) 经过晶体生长过程中控制对比, 晶棒以 10rpm 旋转, 坩埚以 -5rpm 旋转, 所生长出的晶体外形最好, 晶格最完整, 氧分布最均匀。

3.4 本章小结

1、通过对紊流复合模型进行的数值模拟，首先根据技术要求，选择使用合适的单晶硅生长设备，对工装类型及结构进行了系统的分析；对监控设备、自动化控制设备的使用方法及原理进行了阐述。

2、依据所给控制参数，进行晶体生长。

3、实验结论

(1) 晶体旋转增加时，等温线变密，提高了生长界面轴心处邻近熔体中的温度梯度，氧的浓度增加，但径向均匀性提高；

(2) 坩埚旋转时，紊流粘性系数和紊动能随着坩埚转速的提高先是增加，然后是下降；

(3) 晶体坩埚同时作用时并不能有效降低紊流粘性系数，但能使自由界面上的熔体流动受到抑制，等温线更为平坦，有利于生长出无位错单晶硅，并使得杂质分布更为均匀。

(4) 经过晶体生长过程中控制对比，晶棒以 10rpm 旋转，坩埚以 -5rpm 旋转，所生长出的晶体外形最好，晶格最完整，氧分布最均匀。

第四章 直拉单晶硅的晶体缺陷及杂质

4.1 晶体缺陷

尽管单晶硅是晶格最为完整的人工晶体，但是依然存在晶格缺陷。晶体硅的缺陷有多种类型。按照缺陷的结构分类，直拉单晶硅主要存在点缺陷、位错、层错和微缺陷；按照晶体生长和加工过程分类，可以分为晶体原生缺陷和二次诱生缺陷。原生缺陷是指晶体生长过程中引入的缺陷，对于直拉单晶硅而言，主要有点缺陷、位错和微缺陷；而二次诱生缺陷是指在硅片或器件加工过程中引入的缺陷，除点缺陷和位错以外，层错是主要可能引入的晶体缺陷。

对于太阳能电池用直拉单晶硅，位错是主要的晶体缺陷，引入的途径主要有以下三种。一是在晶体生长时，由于籽晶的热冲击，会在晶体中引入原生位错。这种位错一旦产生，会从晶体的头部向尾部延伸，甚至能达到晶体的底部。但是，如果采用控制良好的“缩颈”技术，位错可以在引晶阶段排出晶体硅。另外，在晶体生长过程中，如果热场不稳定，也能从固液界面处产生位错，延伸进入晶体硅。对于太阳能电池用直拉单晶硅，因为晶体生长速度快，有时有可能会有热冲击位错产生。如果位错密度控制在一定范围内，对太阳能电池的影响较小，否则制备的太阳能电池效率就会很低。二是在晶体滚圆、切片等加工工艺中，由于硅片表面存在机械损伤层，也会引入位错，在随后的热加工过程中，也可能延伸进入硅片体内。三是热应力引入位错，这是由于在硅片的热加工过程中，由于硅片中心部位和边缘温度的不均匀分布，有可能导致位错的产生。

位错对太阳能电池的效率有明显的负面作用，位错可以导致漏电流、p-n 结软击穿，导致太阳能电池效率的降低。所以在直拉单晶硅的制备、加工和太阳能电池的制造过程中应尽力避免位错的产生和增加。

4.1.1 位错的基本性质

单晶硅可以看成是由两套面心立方晶体结构的原子，沿对角线方向移动 $1/4$ 对角线长度而构成，而且两套面心立方晶体结构的原子都是同种元素。显然单晶硅是立方晶系，在晶胞的 8 个顶点和 6 个面心上都有硅原子，在晶体的内部另有 4 个硅原子，位于晶胞对角线上离顶点 $1/4$ 距离处。其晶胞中含有的总原子数为 8，硅的晶格常数 $a = 5.4395 \times 10^{-10} \text{m}$ ，相邻原子的间距为 $2.35 \times 10^{-10} \text{m}$ ，原子密度为 5×10^{22} 个/ cm^3 。

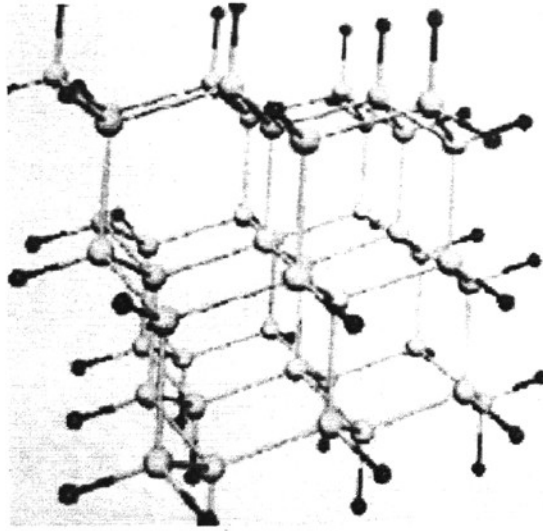


图 4.1 晶体硅结构组成示意图

晶体硅最重要的晶面是 (111) 、 (110) 和 (100) ，相应的晶向是 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 和 $\langle 100 \rangle$ 。其中 (111) 面是原子密排面； $\langle 110 \rangle$ 为原子密排方向； (111) 面的面间距最大，键密度最小； (100) 面的间距最小，键密度最大； (110) 面的间距和密度居中。所以晶体最易沿 (111) 面解理， (110) 面则是第二解理面，在硅器件工艺中常用于划片方向，而晶体硅最易滑移体系是 (111) 面的 $\langle 110 \rangle$ 方向。由于 (111) 面是密排面，表面态密度大，所以腐蚀速率小；而 (110) 面和 (100) 面是非密排面，腐蚀速率大，而且 (110) 面和 (100) 面生长的晶体硅的晶片容易碎裂^[40, 41]。

位错是一种线缺陷，它是晶体在外力作用下，部分晶体在一定的晶面上沿一定晶体方向产生滑移，其晶体移动部位和非移动部位的边界就是位错。位错主要有三种类型，即刃型位错、螺形位错以及由它们组成的混合位错。

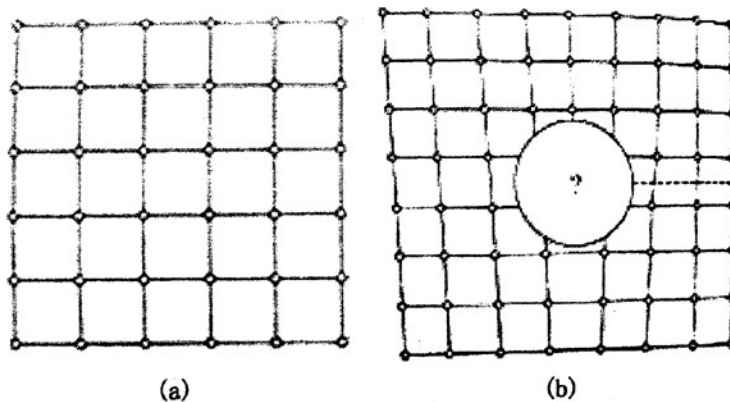


图 4.2 为一个简单立方晶体点阵受力示意图(a)受力前(b)受力后

如图 4.2(a)所示为一个简单立方晶体点阵结构的平面示意。如果在晶体上部的右方施加一个外力，则晶体上部的原子面将自右向左发生滑移，这个滑移是逐步的，一个原子面接着一个原子面地进行；此时撤去外力，滑移即停止，那么，晶体内部就出现了一个多余的半个原子面，如图 4.2(b)所示，右上部的晶体已经发生了一个原子面的滑移，而左上部的部分晶体尚未发生滑移，而在两个区域之间，则有多余的半个原子面，在这个半原子面的顶端，晶格的周期性遭到了破坏，形成了缺陷，这就是位错。如果外力继续作用，上部未滑移的晶体将继续自右向左滑移，直到最后一个原子面移出体外，从而造成上部的原子晶格和下部晶格相差一个原子面，导致晶体发生了相对位移，产生了机械形变。

4.1.2 晶体硅中的位错结构

如上所说，位错线是晶体滑移部分和未滑移部分的分界线，通常位于晶体易滑移的晶面上，该晶面一般是晶体点阵的密排面。在外力作用下，位错往往沿着密排面向原子密排方向移动。对于晶体硅而言，其晶体的密排面是(111)，其次是(110)和(100)，密排方向是 $\langle 110 \rangle$ 方向，其次是 $\langle 112 \rangle$ 方向。所以晶体硅中最易发生的位错运动一般是在(111)面的 $\langle 110 \rangle$ 方向^[42]。

在晶体硅中，最常见的位错是 60° 位错。它是在(111)滑移面上，滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ ，伯氏矢量为 $a/2\langle 110 \rangle$ ，从图 4.3 可以看出， 60° 位错有多余的半个原子面，边沿原子具有悬挂键，其位错线的方向与伯氏矢量方向呈 60° 角，是一种由刃型位错和螺型位错组合而成的混合型位错。

而晶体硅中另一种常见的位错则是 90° 位错。其滑移面在(111)晶面上，滑移方向也是 $\langle 110 \rangle$ ，伯氏矢量 $a/2\langle 110 \rangle$ 。此时，其位错方向与伯氏矢量方向成 90° 角，组成了一个纯刃型位错。而且从图中还可以看出， 90° 位错也有多余的半个原子面，但边沿原子具有两个悬挂键，如图 4.4 所示。

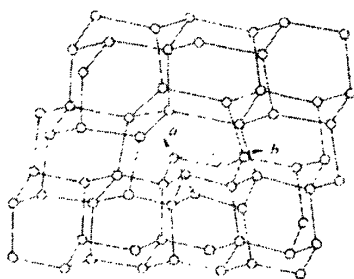


图 4.3 晶体硅中的 60° 位错

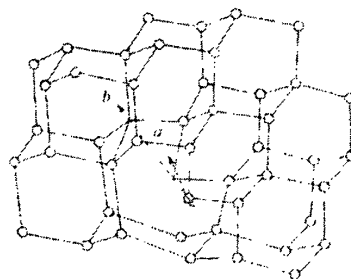


图 4.4 晶体硅中的 90° 位错

4.1.3 晶体硅中位错的腐蚀和表征

晶体硅中的位错可以用光学显微镜、红外显微镜、电子透射或扫描显微镜以及 X 射线形貌分析等方法进行观察和表征，其中最常用且最方便的是化学腐蚀，然后利用光学显微镜观察。

晶体硅可以被化学腐蚀液腐蚀。一般而言，化学腐蚀液可以分为两种，一种是非择优腐蚀，也就是说对任何晶面都具有相同的腐蚀速度，一旦晶体硅被这种腐蚀液腐蚀，晶体表面就会被均匀地逐层被腐蚀，是一种化学抛光；另一种是择优腐蚀，这种腐蚀液对晶体表面具有不同的腐蚀速度，其速度取决于晶面间距、键强和原子密度等，因此，晶体一旦被这种腐蚀液腐蚀，部分晶面就会腐蚀很快，而其它的晶面可能腐蚀的很慢。对于晶体硅而言，(111) 面是原子密排面，而且其表面原子裸露在外的有一个悬挂键，而在这个原子的背面有三个共价键，如果要将这个原子腐蚀掉，那么就必须打断其背面的三个键，所以晶体硅中 (111) 面的腐蚀速度最慢。

当晶体硅中含有位错时，位错和晶体表面交叉处存在晶格畸变。一旦被腐蚀，在此处晶体硅首先与腐蚀液发生化学反应，产生腐蚀坑。如果是非择优腐蚀，在晶体硅表面就会形成一个圆形的位错坑。

如果是择优腐蚀，因为晶面的腐蚀速度不同，在不同晶向的单晶硅上就会形成不同特征形状的为错坑。对于<111>晶体硅，位错腐蚀坑呈三角形；对于<100>晶体硅，位错腐蚀坑呈正方形，如图 4.5 所示。如果晶体硅的晶向有偏差，则腐蚀坑的形状可能不规则。当晶体硅中的位错发生滑移，可能产生位错排。

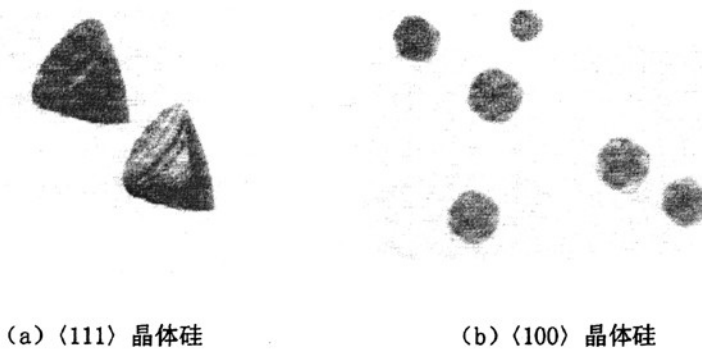


图 4.5 晶体硅中位错的择优腐蚀坑

显示晶体硅中位错的腐蚀液有多种，不同的腐蚀液需要不同的腐蚀时间，对不同的晶向有不同的敏感性，所以，在腐蚀晶体硅时，需要根据具体要求选择腐蚀液。对于太阳能电池用<100>晶向的直拉单晶硅，我们选择 Secco 腐蚀液 (2mL HF, 1mL Cr₂O₃) 腐蚀时间为 5min。

在实际晶体硅的位错腐蚀时，有两个注意事项：一是硅片表面需要保持清洁，需要去除油脂等有机污染；二是需要去除硅片表面的机械损伤层，因为晶体表面的机械损伤层也可能引入位错，所以需要进行硅片化学抛光，然后再进行位错的腐蚀显示。

4.1.4 晶体硅中位错对太阳能电池的影响

由位错结构可知，大部分位错尤其是刃型位错，具有悬挂键，从而在晶体硅中引入深能级中心，而且，晶体硅中的位错还可能吸引其它杂质原子（如金属杂质）在此沉淀。另外，位错还可能直接影响 p-n 结的性能。这些因素导致晶体硅和器件性能的下降，降低硅太阳能电池的光电转换效率^[43]。

晶体硅中的位错常常含有悬挂键，它可以失去电子以提供晶体硅类似于施主杂质，形成施主能级；或者它接受电子，形成稳定的电子层结构，类似于晶体硅中的受主杂质，形成受主能级。一般认为，n 型晶体硅中，位错产生受主能级；而在 p 型晶体硅中，位错则产生施主能级。如果位错密度达到 10^9 cm^{-2} ，那么位错引入的缺陷浓度达到 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ，这个浓度足以影响晶体硅中载流子的浓度。如果将位错控制在 10^5 cm^{-2} 以下，位错引入的缺陷密度只有 $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ，对载流子的浓度就没有很大的影响。

即使位错缺陷的密度比较低，不影响载流子的浓度，但是，它引入了受主能级，形成深能级中心，影响少数载流子的寿命。当晶体硅中的位错密度为 $10^4 \sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ ，少数载流子的寿命和位错密度有如下关系

$$\tau = 1/N_d \sigma_r \quad (4.1)$$

式中， N_d 为位错密度； σ_r 为单位长度位错线的复合强度。 $1/\sigma_r$ 为 15。

位错除了可能影响载流子浓度，少数载流子寿命以外，还可能影响载流子的迁移率。由于位错有悬挂键，是受主，在接受电子以后，形成一串负电中心，在库仑力的作用下，位错线周围形成一个圆柱形的空间电荷区。由于空间电荷区的存在，一方面其电场增加了对电子的散射；另一方面载流子运动时要绕过它，导致电子迁移率的降低。

硅太阳能电池是一个简单的 p-n 结，位错还对 p-n 结的性能有重要的影响。首先，贯穿 p-n 结的位错，由于金属沉淀，将导致 p-n 结的反向 I-V 特性曲线出现不连续点，击穿电压降低，形成 p-n 结软击穿。其次，贯穿 p-n 结的位错，可以导致扩散增强现象。位错沿位错线的晶格畸变，容易形成杂质扩散的“管道”，在位错线的位置处扩散特别迅速。在太阳能电池 p-n 结制备的磷扩散工艺中，磷杂质容易沿位错管道增强扩散，导致 p-n 结的不平整或者贯穿，直接影响太阳能电池的效率。

4.2 氧杂质

直拉单晶硅中存在杂质。一方面，直拉单晶硅需要有意掺入电活性杂质，以控制电阻率和导电类型；另一方面，在直拉单晶硅生长和加工过程中会引入其它不需要的杂质，如氧、碳等^[44, 46]。另外，由于单晶硅生长时温场不稳定等原因，晶体生长后，直拉单晶硅中可能存在晶体缺陷，包括点缺陷、位错，甚至晶界。这些杂质和缺陷对硅器件的性能有致命的影响，必须严格控制。

对于太阳能用直拉单晶硅而言，一方面，为了降低成本，晶体生长工艺的控制要求相对较低，生长设备相对简单，而且晶体生长速度快，会引起较多的杂质和缺陷；另一方面，由于生长太阳能电池用直拉单晶硅的原材料来源复杂，既有电子级高纯多晶硅的废、次料，又有电子级直拉单晶硅的头尾料、锅底料，甚至有太阳电池用直拉单晶硅的头尾料，导致较多杂质的引入。因此，太阳能电池用直拉单晶硅比集成电路用直拉单晶硅具有更多的杂质和缺陷。目前，在太阳能电池用直拉单晶硅中，主要的杂质是氧、碳和金属杂质。

氧是直拉单晶硅中的主要杂质，它来源于晶体生长过程中石英坩埚的污染，是属于直拉单晶硅中不可避免的轻元素杂质；氧可以与空位结合，形成微缺陷；也可以团聚形成氧团簇，具有电学性能；还可以形成氧沉淀，引入诱生缺陷，这些都可能对硅太阳能电池的性能产生影响。自 20 世纪 50 年代开始，人们一直认为氧是直拉单晶硅中的有害杂质，设法降低其浓度。直到 20 世纪 70 年代末，研究者发现，利用氧的沉淀性质，设计“内吸杂”工艺，可以达到吸除直拉单晶硅中的金属杂质，提高集成电路产品成品率的作用，因此，人们对集成电路用直拉单晶硅中的氧开始了有控制的利用。

但是，太阳能电池不像集成电路，其器件工作区域是硅片的整个横截面，而不是仅在硅表面，因此，太阳能电池不能利用所谓的“内吸杂”工艺。但是，太阳能级直拉单晶硅的生长速度快，电池制备工艺经历的热过程时间短，因此，氧沉淀和相关缺陷形成的机会和数量都较少，对太阳能电池性能的影响也小，远比不上其对集成电路性能的影响。

直拉单晶硅的生长需要利用高纯的石英坩埚，虽然石英坩埚的熔点要高于硅材料的熔点（1420℃），但是，在如此的高温过程中，熔融的液态硅会侵蚀石英坩埚，导致少量的氧进入熔硅，最终进入直拉单晶硅。太阳能电池用直拉单晶硅实际工业制备时，为了节约成本，常常使用质量相对较差的石英坩埚，这样就更可能导致氧的进入。

直拉单晶硅中的氧一般在 $(5\sim 20) \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 范围内，以过饱和间隙状态存在于晶体硅中，如图 4.6 所示。

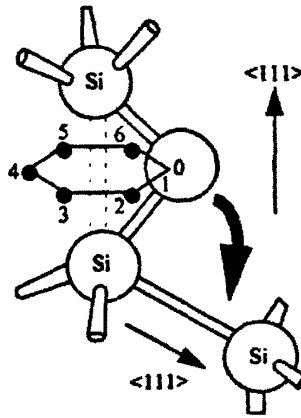


图 4.6 直拉单晶硅中间隙氧的原子结构示意图^[44]

氧位于硅—硅键中间偏离轴向方向，键角为 129° ，它与周围的两个硅原子以共价键结合，所以间隙态的氧原子在硅中是中性的。

在硅的熔点 (1420°C) 附近，熔硅与石英坩埚作用，生成 SiO 进入硅熔体。然后通过机械对流，热对流等方式， SiO 传输到熔体表面，而 SiO 的蒸汽压为 12mbar，因此，到达硅熔体表面的 SiO 以气体的形式挥发。仅有少量的 SiO (约 1%) 溶解到熔硅中，以氧原子形态存在于液体硅中，最终进入直拉硅晶体中。其熔硅，石英作用的示意图如 4.7 所示。

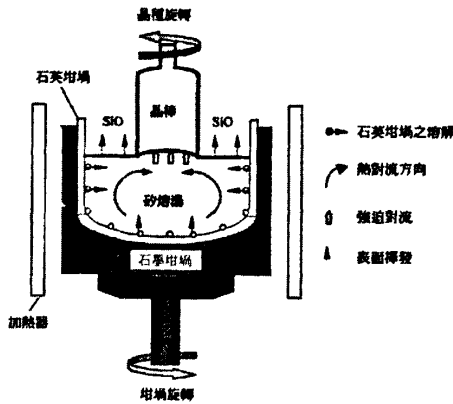
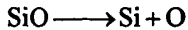
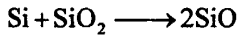


图 4.7 氧在直拉法硅熔体内的传输过程示意图

熔硅与石英坩埚的化学作用式为



氧在晶体硅中的浓度要受到固溶度的限制，在硅的熔点温度附近，氧的平衡固溶度约为 $2.75 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。随着晶体硅温度的降低，硅中氧的固溶度会逐渐下降，在 1000°C 以上其表达式为

$$C(\text{O}) = 9 \times 10^{22} e^{-1.52eV/kT} (\text{cm}^{-3}) \quad (4.2)$$

式中， $C(\text{O})$ 为硅中氧的浓度； k 为波尔兹曼常数； T 为热力学温度。

由于氧在晶体硅生长过程中存在分凝现象，一般认为其分凝系数为 1.25。因此，在实际直拉单晶硅中，氧浓度的表现为头部高、尾部低，氧浓度从头部开始到尾部逐渐降低，在收尾处氧浓度有所上升，这是受晶体生长工艺变化的影响。同时，氧浓度从单晶硅的中心部位到边缘是逐渐降低的。

直拉单晶硅中的氧浓度受多方面的影响，包括：熔硅中的热对流；熔硅与石英坩埚的接触面积；晶体生长时的机械强制对流； SiO 自熔硅表面的蒸发；氧与晶体中点缺陷的作用。因此，可以采取大尺寸的石英坩埚；精细的工艺（如我们采用高晶轴转速和低坩埚转速控制氧的分布）和利用外加磁场加以控制；采用高氩气流量或低炉内压力，增加 SiO 挥发速度。但是，对太阳能电池用直拉单晶硅来说，为了节约成本，一般对氧浓度的控制不是很严格。

单晶硅中氧浓度的测量有多种技术：一是带电粒子活化法；二是溶化分析法；三是二次离子质谱法。这些技术各有优劣，在实际工作中，最常用的测试技术是红外吸收光谱。

红外技术测量晶体硅中间隙氧的浓度，操作简便，样品制备方便。在单晶硅的红外吸收光谱中，有 515cm^{-1} 、 1107cm^{-1} 和 1720cm^{-1} 等多个吸收峰和间隙氧相关，分别对应于单晶硅中 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的不同振动模式，通常 1107cm^{-1} 吸收峰最强（在低温液氮温度，峰位在 1136cm^{-1} ），用来计算硅中间隙氧的浓度。

直拉单晶硅的室温红外光谱图，其 1107cm^{-1} 峰是 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的反对称伸缩红外局域振动模式吸收，其半高宽度约为 32cm^{-1} ，在室温下硅中间隙氧浓度表达式为

$$[\text{O}_i] = C_{\alpha_{\max}} \times 10^{17} \text{cm}^{-3} \quad (4.3)$$

式中 C 为校正系数； α_{\max} 为 1107cm^{-1} 峰的最大吸收系数。显然校正系数的确定对硅中间隙氧的精确测量至关重要。早期不同的国家有不同的标准，目前一般采用 3.14 ± 0.09 。

在利用红外系吸收技术测量单晶硅中间隙氧浓度时，由于晶体硅晶格吸收、载流子吸收等因素影响，会在吸收光谱中造成一定的背景吸收，需利用参比样品来去除这些因素的影响。通常，参比样品是具有低氧浓度（氧浓度低于红外探测极限）的区熔

单晶硅，并与测试样品有相同的载流子浓度和样品厚度。

除此之外，硅片表面的粗糙度，测量温度和参比样品中残留的氧浓度都会对测量精度有影响。因此，测量时硅片要双面机械或化学抛光，并保持一定的温度。同时样品的厚度以 2 mm 为宜。对于太阳能用直拉单晶硅，一般利用 p 型，电阻率在 1~5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的单晶硅，此时载流子浓度为 1×10^{16} 个/ cm^3 ，对红外光谱能够产生较强的吸收，必须注意需要利用相同载流子浓度的参比样品，才能得到精确的氧浓度。

值得注意的是，利用红外技术测量的仅仅是间隙氧的浓度，氧在晶体硅中还可以其它形式存在，如复合体或沉淀。因此，要利用红外测量晶体硅中总的氧浓度，通常采用的技术是将晶体硅在 1300℃ 以上短时间热处理，然后快速降温，使复合体、氧沉淀等重新溶解到硅基体中，以间隙氧的形态存在，再加以测试。

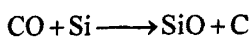
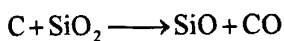
4.3 碳杂质

碳是直拉晶体硅中的另一种重要杂质，它在硅中一般占据替代位置，由于碳是四价元素，因此，在硅中不引入电活性缺陷，不会影响到单晶硅的载流子浓度。但是碳可以与氧作用，也可以与自间隙硅原子和空位结合，以条纹状存在于晶体中，当碳浓度超过固溶度时，会有微小的碳沉淀生成，这些缺陷会使硅器件的击穿电压大大降低，漏电流增加，对器件性能产生严重的影响。而且在无生长位错晶体时，如果碳浓度在熔体中超过固溶度，会有碳化硅颗粒形成，导致硅多晶体的形成。

在直拉晶体硅研究和生产的早期阶段，碳浓度较高，严重破坏器件的性能。经过多年的努力，在目前集成电路用直拉单晶硅中，碳杂质已经能被很好的控制，浓度在 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以下，对器件性能的影响几乎可以忽略。但是，对于太阳能电池用直拉单晶硅，通常碳浓度较高，因而可能对氧沉淀以及硅太阳能电池的性能产生影响。

直拉单晶硅中的碳杂质主要来自多晶硅原料、晶体生长炉内的剩余气体以及石英坩埚与石墨加热件的反应。在早期，直拉单晶硅一般在真空中生长，因此碳的浓度很高。后来多晶硅的质量不断提高，原料中的碳含量不断降低；而且人们采用了减压氩气保护生长单晶硅，使得炉膛内的碳杂质以 CO 气体形式被流动的保护气带出晶体生长炉，从而使直拉单晶硅中的碳浓度大幅降低。但是，对于太阳能电池直拉单晶硅，其原料来源并不完全是高纯多晶硅，还包括微电子用直拉单晶硅的头尾料等；而且晶体生长的控制也远不如微电子用直拉单晶硅严格，所以其碳浓度相对较高。

在直拉单晶硅生长时，高温石英坩埚与石墨加热器件反应，生成 SiO 和 CO，其中 CO 气体不易挥发，大多进入硅熔体与熔硅反应，产生单质碳和 SiO，而 SiO 大部分从熔体表面挥发，碳则留在熔硅中，最终进入晶体硅。其化学反应方程式为



进入晶体硅中的碳杂质在硅中处于替位位置，由于碳是四价元素，所以在晶体硅中属于非电活性杂质。在特殊情况下，碳在晶体硅中也可以间隙态存在。当碳原子处于晶格位置时，因为碳的原子半径小于硅的原子半径，就会引入晶格应变。

在硅熔点附近，碳在硅熔体和晶体硅中的平衡固溶度分别为 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，其固溶度随温度变化

$$C(C) = 3.9 \times 10^{24} e^{-2.3eV/kT} (\text{cm}^{-3}) \tag{4.4}$$

式中， $C(C)$ 为硅中碳的浓度； k 为波尔兹曼常数。T 为热力学温度。

碳在硅中的分凝系数很小，一般认为是 0.07。在晶体硅生长时，与氧浓度的分布相反，碳浓度在晶体头部很低，而在晶体尾部则很高。如果晶体的生长速度很快，会使碳的实际有效分凝系数大大增加，甚至接近于 1。

要减少晶棒碳污染的程度，最直接方法是改变炉内热场的设计。可以在石墨元件上利用 CVD 的方法镀上一层 SiC，可以减少 CO 气体生成，进而有效减少晶棒中的碳含量。另外，如果热场的设计能够使得由液面挥发出来的 SiO 气体有效的被氩气带出炉体的话，也可以降低晶棒中的碳含量。如图 4.9 (a) 显示氩气的出口在炉体下方，这种设计使得 SiO 气体的流动路径经过大部分的高温石墨元件，因而产生较多的 CO 气体。反观图 4.9 (b) 氩气的流动路径是沿着绝缘材料与炉壁之间，所以大部分 SiO 气体不会接触到高温石墨元件，所以这种设计较能够降低晶棒碳污染的程度。

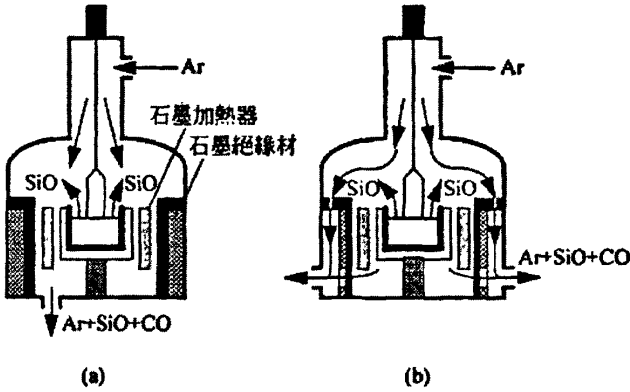


图 4.9 (a) 与 (b) 为单晶硅炉体结构图

与氧的测量一样，常规的替位碳的测试方法也是红外吸收光谱法。在室温下，替位碳的红外振动吸收峰位于 607 cm^{-1} 处。

其计算公式为

$$[C_s] = C \alpha_{\max} \times 10^{17} \text{ cm}^{-3} \tag{4.5}$$

式中， C 为校正系数； α_{\max} 为 607 cm^{-1} 峰的最大吸收系数。对于替位碳而言，其校正因子一般采用 1.0，其探测极限约为 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。

实际测量时，其测量技术和步骤与利用红外光谱测量氧浓度的相同，事实上人们常常在同一实验中同时测量氧和碳的浓度。但是，在替位碳的吸收峰附近，晶体硅的吸收非常强烈，特别是太阳能电池用直拉单晶硅，载流子浓度在 10^{16} cm^{-3} 左右，已经能够对红外线产生额外的吸收^[41]，因此，在碳测量浓度时一定要用无碳的、具有相近载流子浓度的区熔单晶硅标样，仔细去除晶格吸收和载流子吸收的影响。

4.4 金属杂质

金属，特别是过渡族金属是硅材料中非常重要的杂质，它们在单晶硅中一般以间隙态、替位态、复合体或沉淀存在，往往会引入额外的电子或空穴，导致单晶硅载流子浓度的改变；还会直接引入深能级中心，成为电子、空穴的复合中心，大幅度降低少数载流子的寿命，增加 p-n 结的漏电流；降低双极性器件的发射极效率；使得 MOS 器件的氧化层被击穿等等，导致硅器件包括太阳能电池的性能降低^[47]。

金属杂质不论以何种形式存在于硅中，它们都可能会导致硅器件的性能降低^[48]。与其它硅中杂质一样，硅中金属杂质的存在形式主要取决于固溶度，同时也受热处理温度、降温速率，扩散速率等因素的影响。一般情况下，如果某金属杂质的浓度低于该金属在晶体硅中的固溶度，它们可以以间隙态或替位态形式的单个原子存在。对于硅中金属杂质而言，大部分金属原子处于间隙态位置；如果某金属杂质的浓度大于其在晶体硅中的固溶度，则可能以复合体或沉淀的形式存在。

除固溶体以外，晶体硅的降温速度和金属的扩散速率也是影响金属在硅中存在的主要因素。高温时，硅中金属浓度一般低于固溶度，主要以间隙态存在于晶体硅中；低温时，硅中金属的固溶度较小，特别是在室温下，因此晶体硅中的金属将是过饱和的。此时，晶体硅的冷却速率和金属的扩散速率将起主要作用。如果高温处理后冷却速率很快，而金属的扩散速率又相对较慢，金属来不及运动和扩散，它们将以过饱和、单个原子形式存在于晶体硅中，或者是间隙态，或者是替位态。一般而言，硅中金属是以间隙态存在的，如硅中的铁杂质等。此时它们是电活性的，形成了具有不同电荷状态的深能级，如单施主、单受主、双受主等，有时也会同时出现受主和施主状态。实际上，即使金属以单个原子形态存在于晶体硅中时，这些金属原子也是不稳定的，或者说是半稳定的。在室温下，它们有一定的扩散速率，能够移动，从而与其它杂质形成复合体，如施主-受主对，有些复合体也具有电活性。进一步低温退火时，这些复合体还会聚集，最终能形成金属沉淀。

如果高温热处理后冷却速率较慢，或者说虽然冷却速率很快，但金属杂质的扩散速率特别快，那么在冷却过程中，金属扩散表面或晶体缺陷处将形成复合体或沉淀。如晶体硅中的钴、铜、镍和锌，它们的扩散速率非常快，几乎全部形成了沉淀，高温冷却时只有极少部分（少于 1%）的相应金属以单个原子形式存在，大部分都以沉淀形式存在。金属沉淀可能出现在晶体内或表面，有时同时出现在体内和表面，这取决于

金属的扩散速率、冷却速率和硅片样品的厚度。如果金属的扩散速率快，冷却速率慢，且样品不是很厚，金属就会沉淀在表面，如铜和镍金属；而对于扩散速率相对较慢的金属，它们往往沉淀在体内。

当金属原子以单个形式存在于晶体硅中时，它们具有电活性，同时也是深能级复合中心，所以，原子态的金属从两方面影响硅材料和器件的性能，一是影响载流子的浓度；二是影响少数载流子的寿命。就金属原子具有电活性而言，当其浓度很高时，就会与晶体中的掺杂剂起补偿作用，影响总的载流子浓度。

原子态的金属对器件性能的影响更主要地体现在它的深能级复合中心性质上，它对硅中少数载流子有较大的俘获截面，从而导致少数载流子的寿命大幅度降低，并且金属杂质浓度越高，影响越大。说明硅中少数载流子寿命与金属杂质的浓度成反比^[49]。

$$\tau_0 = 1 / \nu \sigma N \quad (4.6)$$

式中， τ_0 为载流子寿命； ν 为载流子的热扩散速率； σ 为少数载流子的俘获截面； N 为金属杂质浓度。室温时，p型晶体硅中电子的热扩散速率为 2×10^7 cm/s，n型晶体硅中空穴的热扩散速率为 1.6×10^7 cm/s。如果室温下存在的间隙铁，其能级为价带上 0.4eV ($E_v + 0.4\text{eV}$)，是电子和空穴的复合中心，导致少数载流子寿命的降低，从而影响太阳能电池的效率。

金属在晶体硅中更多的是以沉淀的形式出现。一旦沉淀，它们并不影响晶体硅中载流子的浓度，但是会严重影响载流子的寿命，如晶体硅中常见的金属铁、铜和镍。金属沉淀对晶体硅和器件的影响还取决于沉淀的大小、沉淀的密度和化学性质。如果金属沉淀出现在晶体硅内，它能使少数载流子的寿命减少，降低其扩散长度，漏电流增加；如果金属沉淀出现在空间电荷区，会增加漏电流，软化器件的反向 $I-V$ 特性，这种沉淀对太阳能电池的影响尤为重要；如果金属沉淀在表面，对于集成电路而言，这将导致栅氧化层完整性明显降低，能引起击穿电压的降低。

晶体硅中的金属杂质常常以沉淀形式出现，而且总的浓度又比较低，所以硅中金属浓度的直接测量相对比较困难，缺乏实用、常规的测量技术。我们经常通过测量其它参数来确定硅中的金属浓度，但缺乏准确性。很重要的一点是它对太阳能电池性能的影响也非常有限，而且在太阳能直拉单晶硅的商用生产上，为了降低成本，提高生产效率，我们也不对金属杂质进行测量。

对于金属杂质的控制，首先要防止任何金属工具与单晶硅料的直接接触。如果使用的是特种塑料夹具，应避免长时间使用，实行定期有规律的清洗制度，以保证夹具的清洁。其次，单晶硅料不可避免地含有各种各样的杂质和污染物，因此要用硝酸和氢氟酸的混合液清洗，对原料进行清洗时，应尽量使用高纯的清洗剂，其中的金属杂质浓度越低越好。另外，根据部分重要的金属杂质易于吸附在硅片上的特性^[50]，在清洗剂中放置大量的无用破损硅片，以去除或减少清洗剂中的金属杂质。再者，如果在炉内进行高温热处理时，最好能够利用双层石英管，以隔绝来自金属加热件的污染。

否则，在使用单层石英管时，可以利用氧气和 1%浓度 HCl 的混合气体，在高温处理前，以比随后需要的温度高出约 50℃ 的温度进行适当时间的热处理，使大部分可能金属污染杂质与氧气反应，形成可移动或可挥发的氧化物，并由气体带出炉体，从而减少可能的污染。

一般存在于硅晶体表面的金属杂质是通过物理吸附或化学吸附，可以利用化学清洗予以去除。但是，如果硅晶体经历了热处理，金属杂质就会扩散进体内，以各种形式存在，影响材料和器件的性能^[61]。

另外，在硅太阳能电池的制备工艺中，包括化学腐蚀、绒面制造、磷扩散、背场制备、减反射膜沉积、金属电极制备等工艺步骤，会遇到来自气体和相关设备的金属杂质的污染。研究指出，当硅片在石英管内高温热处理时，金属加热体能辐射金属杂质，透过石英管，经保护气而污染硅片。在 1170℃ 时，污染引入的铁浓度最高可达 $6.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。而且当设备的金属部件或金属内腔直接接触硅片，或供气系统中使用铜部件，都可能引入金属杂质。

硅材料一旦被金属污染，就很难完全去除。如果金属污染仅仅在表面，最可靠的去除方法是利用具有腐蚀性的化学清洗剂，去除表面近 $1 \mu\text{m}$ 的硅材料，基本上能消除金属污染的影响。当金属杂质存在于体内时，依靠化学清洗就不行了，人们利用吸杂的方法来解决。对于硅太阳能电池而言，其整个截面是工作区，要尽量节约成本，一般是结合太阳电池的 p-n 结制备的磷扩散，在背面形成磷重掺层，吸除金属杂质，然后再去除掉磷重掺层，达到去除金属杂质的目的。

4.5 本章小结

我们对晶体中缺陷及杂质的形成机理进行了全面系统的分析，通过对各个制备工艺环节的精细控制，完善拉晶辅助工作，弱化干扰因素。尽可能做到实验数据的准确性。

(1) 对单晶硅中的位错形成机理进行了分析，通过各个工艺环节的控制，可有效抑制位错的产生，生长出无位错单晶硅。

(2) 对单晶硅中的氧含量红外吸收光谱法检测方法进行了介绍，对氧杂质的引入机制进行了分析。通过使用大尺寸坩锅，高氩气流量和低炉内压力以增加 SiO 挥发速度，可以减少单晶硅中的氧杂质。

(3) 对碳杂质的引入机制进行了分析。通过使用高氩气流量和低炉内压力，合理的氩气流动路径，以使得 CO 被有效的带出炉内。

(4) 对单晶硅中的金属杂质引入途径进行了分析，通过尽量避免原料与金属的接触，对洗料环节、加工环节实行严格的控制，选用合适的炉内高温热处理工艺，以减少金属杂质的污染。

结 论

一、本论文研究内容的归纳和总结：

1、本文对直拉法单晶硅生长原理及工艺进行了系统深入的研究，详尽地分析了各种因素（如生长环境、生长参数、掺杂比例、晶体生长设备、工装使用情况、监视设备、控制设备、生长过程等）对单晶硅的电阻率、缺陷、氧含量及氧浓度分布、碳含量、金属杂质等多方面的影响。

2、通过分析和比对将研究重点放在强迫对流对晶体生长的影响上，通过对紊流进行数值模拟并与晶体生长对比，得到以下结论：

（1）晶体旋转增加时，等温线变密，提高了生长界面轴心处邻近熔体中的温度梯度，氧的浓度增加，但径向均匀性提高；

（2）坩埚旋转时，紊流粘性及动能随着坩埚转速的提高先是增加，然后是下降；

（3）晶体坩埚同时作用时并不能有效降低紊流粘性，但能使自由界面上的熔体流动受到抑制，等温线更为平坦，有利于生长出无位错单晶硅，并使得杂质分布更为均匀；

（4）经过晶体生长过程中控制对比，晶棒以 10rpm 旋转，坩埚以 -5rpm 旋转，所生长出的晶体外形好，晶格完整，氧分布均匀。

3、完善了直拉法 6 英寸单晶硅生长工艺。同时也为以后生长尺寸更大、性能更优的直拉单晶硅打下了坚实的基础。

二、进一步研究工作与展望：

在生长 8 英寸单晶硅棒时，质量还很不稳定，晶棒形状、杂质分布状况很难控制，紊流现象更为复杂。我们在这方面还将继续深入下去，在现有基础上，将通过对 90 炉生长 8 英寸单晶硅的熔体流动进行数值模拟分析，力争摸索出一套成熟稳定的直拉 8 英寸单晶硅生长控制工艺。

致 谢

在本文完成之际，首先衷心感谢我的导师刘景和教授对我的精心培养和悉心指导。感谢鸿福晶体科技有限公司的王楠总经理和贾建国厂长对我的全力支持和耐心传授。几位老师渊博的知识、敏捷的思维、严谨的治学作风、忘我的工作精神、平易近人的态度使我终身受益。

在作论文期间无论是学习还是生活各方面都得到鸿福晶体公司领导的亲切关怀和热情帮助，使我的论文得以顺利完成。在此向各位前辈致以衷心的感谢。

同时在此期间，我还要感谢各位同学对我的帮助与关心。这份友谊在我心里弥足珍贵。

最后感谢评阅论文的专家对本论文的指正。

参 考 文 献

- [1] 《中国新能源和可再生能源》1999年白皮书.北京:中国计划出版社,2000
- [2] 雷永泉.新能源材料.天津:天津大学出版社,2001
- [3] 席珍强,杨德仁,陈君.材料导报,2001,15(2):67
- [4] Green M A. In:Proceeding of the 21st Photovoltaic Specialists Conference.1990
- [5] Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L. J Appl Phys, 1954, 8:676
- [6] 董玉峰,王万录,韩大星.太阳能,1999,(1):29
- [7] Zhao J, Wang A, Green M, Ferrazza F. Appl Phys Lett, 1998, 73:1991
- [8] 王季陶,刘明登.半导体材料.北京:高等教育出版社,1990
- [9] 刘文明.半导体物理.长春:吉林科学技术出版社,1982
- [10] 余思明.半导体硅材料学.长沙:中南工业大学出版社,1992
- [11] [日]中嶋坚志郎著.半导体工程学.熊纛译.北京:科学技术出版社,2001
- [12] 半导体科技,2003/August 中文半导体技术杂质.57
- [13] 半导体科技,2003/August 中文半导体技术杂质.58
- [14] Keck P H and Golay M J. E. phys. Rev. , 1953, 89:1297
- [15] Keller W. US 3414388. 1966
- [16] J. Z. Czochralski, Phys. Chem, 92(1918)p. 219
- [17] Meese J M, eds. Neutron Transmutation Doping in Semiconductors. New York: 1979
- [18] Hoshi K, Suzuki T, Okubo Y and Isawa N. Ext. Abstr. Electrochem. Soc. Meet, 157th, 1980, 811
- [19] Hoshikawa K. Jpn. J. Appl. Phys. 1982, 21:545
- [20] Kim K M and Smetana P. J. Appl. phys. 1985, 58:2731
- [21] Barraclough K G, series R W, Race G J. and Kemp D S. Semiconductor silicon. 1986, 129
- [22] Ohwa M., Higuchi T., Toji E, Watanabe M, Homma K and Takasu S. Semiconductor Silicon. 1986, 117
- [23] Hirata H and Hoshikawa K. J. Crystal Growth, 1989, 96:747
- [24] Ravishankar P S, Braggins T T and Thomas R N. J. Crystal Growth , 1990, 104:617
- [26] Rusler G W. US 2892739. 1954
- [27] Anselmo A, Prasad V, Koziol J and Cupt K P. J. Crystal Growth, 1993, 131:247~264
- [28] 中国电子行业投资信息网中国半导体硅材料发展战略研究
- [29] Teal G K, Little J B. Phys Rev, 1950, 78:647
- [30] W. G. Pfann, Trans. AIME, 194(1952)p. 747.
- [31] Liquid Zone, Phys. Rev, 130(1963)p. 1743.
- [32] Chedzey H A, Hurlle D T J. Nature, 1986, 210:933
- [33] Burton J A, Prim R C, Slichter W P. J Chem Phys, 1987, 1953:21
- [34] W. R. Runyan, Silicon Semiconductor Technology, McGraw-Hill, New York, 1965
- [35] Lane R L, Kachare A H. J Cryst Growth, 1980, 50:437
- [36] Endroes A L. Solar Energy, Materials and Solar Cells, 2002, 72:109
- [37] Dash W C. J Appl Phys, 1958, 29:736
- [38] Dash W C. J Appl Phys, 1959, 30:459
- [39] Dash W C. J Appl Phys, 1960, 31:739
- [40] 杨德仁,樊瑞新,姚鸿年.材料科学与工程,1994,12(4):39
- [41] 阙端麟,陈修治.硅材料科学与技术.杭州:浙江大学出版社,2001
- [42] [美]杰克逊 K A. 半导体工艺.屠海令,万群等译.北京:科学技术出版社,1999
- [43] 王季陶,刘明登.半导体材料.北京:高等教育出版社,1990
- [44] 樊瑞新,卢煊明,张锦心.1998全国半导体硅材料学术会议.上海:1998
- [45] 杨德仁.半导体硅材料.北京:机械工业出版社,2005
- [46] 王莉蓉,杨德仁,应啸,李先杭.太阳能学报,2001,22(4):398