

АСПЕКТЫ УПРАВЛЕНИЯ КИНЕТИКОЙ ВЕРТИКАЛЬНОЙ БЕСТИГЕЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ ПРИ ОЧИСТКЕ КРЕМНИЯ

Рассмотрен и проанализирован ряд факторов, влияющих на кинетику вертикальной бестигельной зонной плавки при очистке кремния.

Ключевые слова: зонная плавка, кинетика, фронт кристаллизации, температурный градиент, коэффициент распределения, концентрация.

Введение

Один из наиболее эффективных способов получения особо чистых веществ – зонная плавка, или зонная перекристаллизация. При проведении многостадийного процесса получения высокочистого вещества зонная плавка применяется на конечном этапе такой технологической схемы.

Систематизация и классификация определяющих параметров процесса очистки необходима также для создания оптимальной математической модели описывающей конкретный технологический вариант осуществления зонной плавки. Ведение учета взаимосвязи технологических особенностей и характеристик конкретного процесса является обязательным условием максимального приближения к реальному управлению таким процессом с помощью компьютеризированной системы.

На процесс зонной плавки влияет множество факторов, основными из которых являются скорость передвижения зоны и варианты ее перемещения, геометрия зоны (длина, диаметр, форма и площадь поверхности) и способ расположения обрабатываемого образца, температурный градиент на границе раздела твердой и жидкой фаз, параметры среды проведения

процесса. Для получения монокристалла со специальными физическими свойствами при помощи зонной плавки необходимо учитывать все факторы, влияющие на кинетику его роста.

Кинетика зонной плавки

Метод зонной плавки, заключается в медленном передвижении расплавленной зоны вдоль цилиндрического образца. Он основан на явлении различной растворимости примеси в жидкой и твердой фазах обрабатываемого объекта. Важной количественной характеристикой такого различия является коэффициент распределения (k), представляющий собой отношение концентраций примеси в твердой ($C_{ТВ}$) и жидкой ($C_{Ж}$) фазах

$$k = \frac{C_{ТВ}}{C_{Ж}}$$

Зонная плавка имеет дело с исходными объектами высокой степени чистоты и в области малых концентраций второго компонента почти всегда имеется область твердого раствора, поэтому угол фазовой диаграммы вещество – примесь рассматривается следующим образом (рис. 1). Линии солидуса и ликвидуса в этом случае являются прямыми линиями.

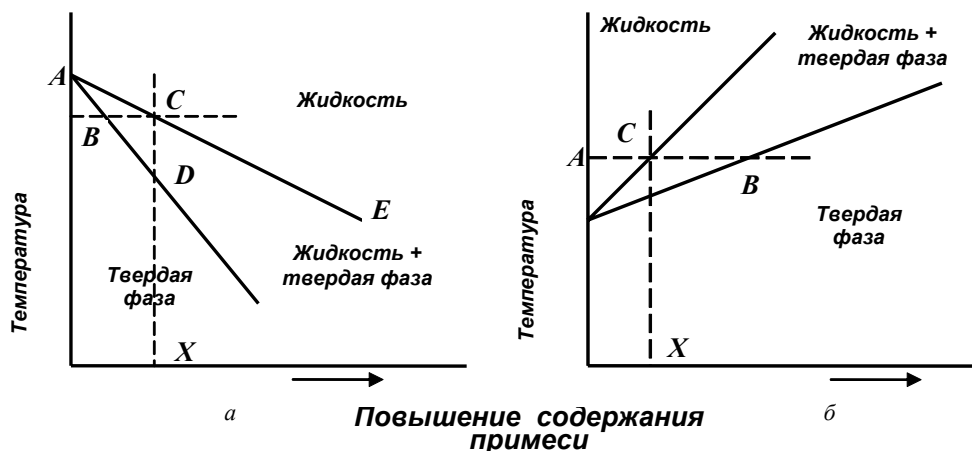


Рис. 1. Угол фазовой диаграммы очищаемое вещество – примесь для случая твердого раствора:

- а – примесь понижает температуру плавления очищаемого вещества;
- б – примесь повышает температуру плавления очищаемого вещества

В зависимости от того, понижает (рис. 1, *a*) или повышает (рис. 1, *б*) температуру плавления основного вещества добавление примеси, можно выделить два варианта поведения примеси. Вариант, приведенный на рис. 1, *a*, является наиболее распространенным. При кристаллизации расплава состава X , отношение растворимостей примеси в твердой и жидкой фазах выразится отношением отрезков AB/AC , которое называется равновесным коэффициентом распределения k_0 . Первый кристалл, выпадающий из расплава при охлаждении, будет иметь состав, соответствующий точке B , т. е. станет чище исходного вещества. При дальнейшей кристаллизации состав кристаллов изменяется вдоль линии солидуса, обогащаясь примесью. Находящиеся в равновесии с жидкой фазой (которая в соответствии с линией CE становится богаче вторым компонентом) более чистые кристаллы при обеспечении быстрой диффузии молекул примеси, также постепенно загрязняются, поэтому в точке D мы будем иметь твердую фазу однородного состава, отвечающего первоначальному. Таким образом, никакого перераспределения и очистки не происходит.

Зонная плавка основывается на том, что при проведении процесса искусственно создаются условия, препятствующие выравниванию концентраций в твердой и жидкой фазах. Это достигается передвижением фронта кристаллизации с определенной небольшой скоростью порядка нескольких сантиметров в час. При этом, вследствие разности скоростей диффузии в твердой и жидкой фазах, удается нарушить равновесие между кристаллами и расплавом и выделить более чистые кристаллы.

Если примесь понижает температуру кристаллизации основного компонента (рис. 1, *a*), то она движется в том же направлении, что и расплавленная зона. Чем меньше единицы коэффициент распределения, тем выше эффект разделения. Наоборот, примесь, повышающая температуру кристаллизации основного компонента (рис. 1, *б*), передвигается в противоположном направлении, и степень разделения будет тем выше, чем больше коэффициент распределения превышает единицу. Если же коэффициент распределения равен или близок к единице, очистка кристаллизацией практически не происходит.

Основное различие в характере поведения примесей с $k < 1$ и $k > 1$ заключается в том, что атомы, ионы или молекулы первых, передвигаясь вместе с зоной, уже в течение первого прохода могут быть унесены в конец образца, в то время как во втором случае атомы, ионы или молекулы примеси, движущиеся в обратном направлении, не могут переместиться дальше одной зонной длины, что затрудняет зонную очистку от таких примесей. Исходя из многочисленных экспериментальных данных, подавляющее большинство примесей в разнообразных объектах основного компонента (например, кремния) имеет коэффициент распределения меньше единицы. В дальнейшем, если это специ-

ально не оговорено, рассматриваются системы с $k < 1$.

Равновесный коэффициент распределения k_0 является величиной идеальной и на практике принято оперировать так называемым эффективным коэффициентом распределения $k_{эфф}$, который несколько ближе k_0 к единице.

Различие между эффективным и равновесным коэффициентом распределения заключается в том, что движущийся фронт кристаллизации отталкивает растворенную примесь быстрее, нежели она успевает диффундировать в глубь расплавленной зоны, поэтому впереди фронта кристаллизации возникает обогащенный слой. Это приводит к тому, что при дальнейшем передвижении зоны содержание примеси в растущих кристаллах повышается по сравнению с равновесными условиями. Толщина обогащенного слоя, обычно называемого диффузионным слоем, лежит в пределах $0,1-0,001$ см, понижаясь в зависимости от степени интенсивности перемешивания жидкой фазы. Таким образом, диффузионный слой является своеобразной мембраной, препятствующей свободному проникновению примеси в жидкую фазу, поэтому необходимо уменьшить толщину и площадь этой мембраны. Первое создается за счет перемешивания расплава, а для обеспечения второго необходимо добиваться, чтобы фронт кристаллизации имел совершенную и плоскую форму, т. е. расплавленная зона должна иметь наиболее четкие границы.

Математическая зависимость между $k_{эфф}$ и k_0 выражается формулой:

$$k_{эфф} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-\frac{vs}{D}}},$$

где v – скорость передвижения фронта кристаллизации, s – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе. Так как последний обратно пропорционален вязкости среды ($D = kT/\sigma\pi\eta r$), следует ожидать, что ближе всего будет $k_{эфф}$ к k_0 , т. е. эффект очистки окажется наибольшим для систем с интенсивным перемешиванием, небольшой скоростью передвижения фронта кристаллизации и низким значением вязкости расплава [1].

Равновесный коэффициент распределения k_0 в реальных системах практически не достигается, поэтому далее под коэффициентом распределения k будет подразумеваться эффективный коэффициент распределения $k_{эфф}$.

Перед проведением очистки какого-либо объекта методом зонной плавки, необходимо располагать знанием коэффициентов распределения примесей, подлежащих удалению.

Если полученные значения k равны или близки к единице, т. е. находятся в интервале $0,8-1,2$, необходимо попытаться предварительно удалить соответствующую примесь каким-либо иным методом.

Математические модели зонной плавки для механизмов сегрегации и испарения

Очищая кремний зонной плавкой нужно учитывать взаимодействие расплава с атмосферой. Например, для эффективного удаления примесей бора необходимо в атмосферу инертных газов ввести водяной пар. Бор переходит в летучее соединение.

Теория распределения примесей при зонной плавке с учетом взаимодействия расплава с паровой фазой была рассмотрена в работах Боомгаарда и Циглера [2, 3].

Боомгаардом рассматривался процесс зонного выравнивания летучей примеси при постоянной упругости пара этой примеси. Для вычисления распределения концентрации примеси по длине образца были сделаны следующие предположения: идеальное перемешивание в расплаве, отсутствие выравнивания концентрации и невозможность взаимодействия с паровой фазой для закристаллизовавшейся части, постоянство коэффициентов распределения, постоянство плотности перекристаллизуемого материала, возможное взаимодействие расплава с паровой фазой и отсутствие взаимодействия с материалом контейнера, постоянство площади поперечного сечения загрузки перекристаллизуемого материала, постоянство длины расплавленной зоны.

В результате было получено уравнение, характеризующее распределение примеси по длине слитка после n -го прохода и при предельном распределении в полубесконечном слитке

$$\frac{dC_x^n}{dx} + \left(\frac{k}{l} + \frac{k_{B3}}{\delta v} \right) C_x^n = \frac{k_{B3}}{\delta v} C_{равн} + \frac{k}{l} C_{L'-x}^{n-1},$$

где k – коэффициент распределения, k_{B3} – постоянная взаимодействия расплава с газовой фазой, l – длина расплавленной зоны, $C_{равн}$ – равновесная концентрация, $L' = L - 1$ и $C_{L'-x}^{n-1}$ – концентрация после $(n-1)$ -го прохода в точке $L'-x$.

Циглер получил уравнение для зонной плавки в вакууме, основываясь на допущениях Боомгаарда. Применение высокого вакуума исключает влияние атмосферы. При этом нужно учитывать испарение легколетучих примесей, которые могут образовать сегрегационный слой, в результате чего сильно изменится форма концентрационных кривых. С хорошим приближением могут быть рассчитаны кривые распределения фосфора в кремнии при бестигельной зонной плавке с различными параметрами.

Формальная закономерность с учетом соотношения испарения и оттеснения примесей рассматривалась как частный случай в работе Боомгаарда для определения влияния взаимодействия расплава с атмосферой на распределение концентрации примеси при зонной плавке. Полученное уравнение для изменения концентраций в простейшей форме рассмотрено далее для частного случая испарения в вакууме.

Временное изменение концентрации в расплавленной зоне, обусловленное испарением, выражается ли-

нейным законом:

$$\frac{dC_{жс}}{dt} = -\alpha C_{жс}.$$

Закон справедлив при условии, если парциальное давление растворенной примеси над расплавом пропорционально концентрации $C_{жс}$ для сильно разбавленных растворов. Введенный параметр α зависит от формы расплавленной зоны. Исползованный Боомгаардом независимый геометрический реакционный коэффициент, или коэффициент испарения g , связан с α соотношением

$$g = \alpha \frac{V}{F},$$

где V – объем расплавленной зоны, см^3 , F – площадь поперечного сечения образца, см^2 .

Для бестигельной зонной плавки цилиндрического образца это уравнение имеет вид:

$$g = \alpha \frac{d}{4},$$

где d – диаметр образца, см .

Баланс концентрации примеси в расплавленной зоне может быть представлен в виде уравнения:

$$dC_{жс} = \frac{C_0 F dx}{V} - \frac{k C_{жс} F dx}{V} - \alpha C_{жс} dt,$$

где C_0 – исходная концентрация, $\text{атом}/\text{см}^3$.

После преобразований получается дифференциальное уравнение для затвердевшей части:

$$\frac{dC_{ТВ}}{dx} + \frac{u}{l} C_{ТВ} - \frac{k}{l} C_0 = 0,$$

где $u = k + \alpha \frac{1}{v}$, предполагая, что $v = \frac{dx}{dt}$.

Влияние градиента температуры вдоль границы твердой фазы на положение и форму кристаллизации

При наличии перепада температуры вдоль неподвижной границы твердой фазы фронт кристаллизации уже нельзя считать плоскостью. В этом случае, температурное поле в твердой фазе уже не одномерно, оно функция не менее двух пространственных координат. В этом случае фронт кристаллизации имеет форму отличную от плоскости, и задача об определении положения и формы фронта кристаллизации усложняется. Решая эту задачу в своей монографии, Б. Я. Любов определил не только закон перемещения границы раздела фаз, но и эволюцию ее формы с течением времени [4].

Искривленный фронт кристаллизации имеет аналитическое выражение:

$$f(y, t) = \begin{cases} (\beta + R_1 \sin \omega y) \sqrt{t} & \text{для малых } t; \\ \beta \sqrt{t} + \frac{R_2 \sin \omega y}{\sqrt{t}} & \text{для больших } t, \end{cases}$$

где t – время, $\beta = \text{const}$,

Полученные зависимости позволяют сделать следующий вывод: перепады температур вдоль поверхности существенно сказываются на форме поверхности раздела фаз только на начальном этапе кристаллизации.

Влияние формы поверхности раздела фаз на распределение примесей

Искривление фронта кристаллизации является одной из причин неоднородного распределения примесей по сечению образца.

При выпуклом фронте кристаллизации концентрация примеси на периферии кристалла для каждого сечения должна быть больше чем в центре; при вогнутом фронте кристаллизации – наоборот. Эта неоднородность увеличивается с ростом кривизны фронта кристаллизации с отклонением коэффициента распределения от единицы. Неоднородность возрастает от начала к концу кристалла [4].

Другими причинами неоднородного распределения примесей по сечению образцов могут быть преимущественное испарение примесей с поверхностных, слоев расплава по сравнению с внутренними слоями в расплаве, когда диффузионное или конвективное перемешивание не обеспечивает выравнивания состава по всей массе расплава. Это касается и других видов взаимодействия расплава с паровой фазой, контейнерным материалом и т. д.

Основное средство борьбы с неоднородностью примесей по сечению образцов – создание температурных полей, обеспечивающих плоскую форму фронта кристаллизации и интенсивное перемешивание расплава.

Проблема устойчивости плоского фронта кристаллизации

При определенных условиях плоская поверхность раздела фаз делается неустойчивой. Это объясняется тем, что многие особенности структуры реального кристалла определяются морфологией фронта кристаллизации во время его роста.

Нарушение устойчивости плоского фронта кристаллизации приводит к появлению дендритов [5, 6]. Дендриты были обнаружены даже при малых (порядка десятых долей градуса) переохлаждениях; отсюда был сделан вывод, согласно которому условием нарушения устойчивости плоского фронта кристаллизации и образования на нем дендритов является наличие перед плоским фронтом переохлажденного расплава. Объясняется это переохлаждением перед фронтом кристаллизации. Существующее переохлаждение должно по мере удаления от поверхности раздела фаз увеличиваться, так как тепловой эффект превращения частично его снимает. Так как скорость роста кристалла в области небольших переохлаждений, с увеличением последних, возрастает, любая выступающая часть плоского фронта, попадая в область большего переохлаждения, растет быстрее, чем плоский фронт, и обгоняет его, в результате чего фронт кристаллизации, бывший вначале плоским, после возникновения

перед ним в расплаве переохлаждения теряет устойчивость и выбрасывает в расплав отростки [7].

Нарушение устойчивости возможно только при условии, что температура расплава ниже, чем на плоском фронте кристаллизации. Наличие переохлаждения является необходимым условием возникновения устойчивых выступов на плоском фронте [8]. Для отклонения формы фронта кристаллизации от плоской, кроме этого условия необходимы и другие.

Причинами неустойчивости плоского фронта кристаллизации могут быть различия условий теплоотвода от плоского и от выступающих вперед участков фронта кристаллизации. Кроме того, не учитывалась роль межфазного поверхностного натяжения, играющего роль фактора, стабилизирующего плоскую поверхность кристаллизации.

Факторы управляющие кинетикой вертикальной бестигельной зонной плавки

Эффективность зонной очистки во многом определяется рядом факторов, которые необходимо учитывать при конструировании соответствующей аппаратуры и практическом осуществлении процесса.

Среди них – скорость передвижения зоны и варианты ее перемещения, длина зоны, форма и способ расположения обрабатываемого образца, температурный градиент на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Обычно скорость передвижения расплавленной зоны и выбирается в интервале 0,5–20 см/ч. С наибольшим основанием можно выбрать значение скорости кристаллизации, зная зависимость $k = f(v)$. В этом случае можно использовать максимальное значение скорости, при которой k еще сохраняет благоприятное значение. При подборе скорости передвижения необходимо также принимать во внимание следующее: чем ниже симметрия растущих кристаллов, тем меньше величина v .

Если при зонной очистке применять небольшую скорость кристаллизации, точное регулирование температурного режима и монокристаллическую затравку, можно получить не поликристаллический слиток, а монокристалл. При этом имеет место более глубокая очистка, так как совершенная монокристаллическая структура защищает от проникновения атомов или молекул неизоморфных примесей в кристаллическую решетку.

Поверхностное натяжение, приводя к уменьшению равновесной температуры на границе раздела фаз, обуславливает уменьшение теплового потока от растущего кристалла в переохлажденный расплав и, следовательно, уменьшение скорости роста кристалла.

Большое значение при проведении процесса зонной плавки имеет наличие значительного температурного градиента на границе раздела твердой и жидкой фаз, что достигается путем применения принудительного охлаждения закристаллизовавшихся участков образца. Необходимость создания такого градиента вызывается следующими обстоятельствами. Градиент существенно влияет на создание четкого фронта кристаллизации, что повышает эффективность процесса.

Пфанновское допущение о пренебрежимо малой скорости диффузии примеси в твердой фазе перестает быть справедливым, если температура твердой фазы близка к температуре кристаллизации. По этой причине желательнее подавить диффузию путем интенсивного охлаждения твердых частей образца [1].

Чем ниже температура выращиваемого кристалла, тем соответственно требуется большее количество тепла для поддержания расплавленной зоны. При этом ее температура в центре значительно отличается от температуры на границах раздела, что при вертикальном расположении образца способствует интенсификации конвективных потоков, создающих перемешивание в зоне.

При существенной исходной концентрации примеси впереди фронта кристаллизации может образоваться область, настолько богатая примесью, что температура кристаллизации части жидкости, расположенной в этой области, заметно понизится. При отсутствии значительного температурного градиента это вызовет переохлаждение такого участка, который затем внезапно закристаллизуется, увлекая за собой примеси и искажая нормальное течение процесса. Таким образом, создание температурного градиента на фронте кристаллизации весьма необходимо для обеспечения эффективности процесса.

Выводы

Величина различия между идеальным k_0 и реальным $k_{эфф}$ определяется не только временными характеристиками равновесных и неравновесных протекающих процессов. Степень приближения $k_{эфф} \rightarrow k_0$ зависит от уровня оптимизации важнейших параметров управления процессом кристаллизации.

К параметрам процесса кристаллизационной очистки, требующих оптимизации, следует отнести:

1. Скорость перемещения фронта кристаллизации (ФК), т.к. осевой градиент $\frac{dT}{dx} = f(v)$ и радиальный градиент $\frac{dT}{dr} = f(v)$.

2. Вариант перемещения ФК – горизонтальное расположение кристалла полупроводника или вертикальное формируют различную картину конвективных потоков в зоне расплава. Для каждого варианта имеет

место собственный профиль формы фронта кристаллизации и плавления.

3. Геометрия зоны расплава:

- длина l управляет интенсивностью сегрегации примесей, т.к. $k \sim f(l)$ и $\frac{dC_x^n}{dx} \sim f(l)$;

- диаметр или поперечный параметр кристалла – параметр определяющий объем расплавленной зоны и ее соотношение с длиной всего кристалла, которые влияют на радиальный и осевой градиент температур в кристалле;

- форма и площадь поверхности расплава формируют собственную картину конвективных потоков в расплаве, скорость испарения примесей с поверхности радиальный и осевой градиент распределения примесей.

4. Температурный градиент на границе раздела фаз конечного физического поля (для данной специализации – цилиндр) разделяется на осевой и радиальный. Для реальных процессов кристаллизации – это интегральная функция, суммирующая воздействие факторов указанных в пунктах с первого по третий.

Проведенный анализ параметров дает возможность выбрать оптимальные характеристики для построения модели процесса пульсационной зоной очистки кремния.

Перечень ссылок

1. Методы получения особо чистых неорганических веществ / [Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. З. и др.]. – Л.: Химия, 1969. – 480 с.
2. Ван ден Боомгард Зонная плавка / Ван ден Боомгард; под ред. В. Н. Вигдоровича. – М.: Металлургия, 1966. – 36 с.
3. Циглер Г. Зонная плавка / Г. Циглер; под ред. В. Н. Вигдоровича. – М.: Металлургия, 1966. – 64 с.
4. Вигдорович В. Н. Очистка металлов и полупроводников кристаллизацией / В. Н. Вигдорович. – М.: Металлургия, 1969. – С. 92–95.
5. Weinberg F., Chalmers V., Canad. J. Phys. 29, 382 (1951).
6. Weinberg F., Chalmers V., Canad. J. Phys. 30, 488 (1952).
7. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах: моногр. / Б. Я. Любов. – М.: Наука, 1975. – 256 с.
8. Темкин Д. Е. Кристаллизация и фазовые переходы / Д. Е. Темкин. – Минск: Изд-во АН БССР, 1962. – 249 с.

Одержано 06.09.2010

Алієва З. У., Трубіцин Ю. В. Аспекти керування кінетикою вертикальної безтигельної зонної плавки при очищенні кремнію

Розглянутий і проаналізований ряд чинників, що впливають на кінетику вертикальної безтигельної зонної плавки при очищенні кремнію.

Ключові слова: зонна плавка, кінетика, фронт кристалізації, температурний градієнт, коефіцієнт розподілу, концентрація.

Alieva Z., Trubitsyn Yu. Vertical crucibleless melting kinetics management aspects during silicon cleaning

Factors that influence the vertical crucibleless melting kinetics during silicon cleaning are considered and analysed.

Key words: area melting, kinetics, crystallization front, temperature gradient, distribution coefficient, concentration.