

区域致匀的杂质浓度分布的计算*

成 万 英

(山东工学院)

提 要

本文应用 B. H. Романенко 的浓度计算方法算出了纯溶剂始端掺杂与纯溶剂两端掺杂的二次与三次区域致匀循环后杂质浓度的分布曲线。

一、引 言

众所周知,区域熔炼不仅可以提纯,而且还可以致匀。关于区域致匀的概念是 Pfann^[1] 在 1952 年提出来的。他指出,熔区一次通过和往返通过都能达到致匀的目的,但他只对一次通过做了定量计算,以后也得到了实验的证实^[2];而对往返通过只做了定性的说明。1959 年 Романенко^[3] 引入了区域致匀循环的概念,得到了一个任意次循环后杂质浓度分布的普遍公式,并仿照 Lord^[4] 的方法引进了一个算子 η , 建立了一次循环后杂质浓度分布同 N 次循环后杂质浓度分布的联系,避免了繁杂的逐次计算。Романенко 利用这个方法只对杂质原始均匀分布的情况算出了三次循环后杂质浓度分布,而对一端掺杂的情况未作计算。获得均匀半导体材料,一端掺杂是最常用的方法,因而计算这种情况的杂质浓度分布是具有实际意义的。

1961 年 Braun 等^[5] 又提出了两端掺杂方法,他的计算结果表明,对于大的 k 值的杂质 ($k = 0.25-0.6$), 两端掺杂的致匀效果较一端掺杂有一定的改进。但 Braun 的方法,在本质上仍是一个逐次计算方法,不仅计算十分繁琐,而且也只适用于两端掺杂的情况。根据我们的具体计算,体会到 Романенко 的方法是比较简单的,并且适用范围也很广泛,不管杂质原始分布怎样,只要知道第一次循环后杂质浓度分布,就可以求出任意次循环后的杂质浓度分布。

本文一方面补充了 Романенко 的工作,计算出两端掺杂经二次与三次区域致匀循环后杂质浓度分布,另一方面推广了 Романенко 的方法,计算出两端掺杂经区域致匀后杂质浓度分布。

二、Романенко 的浓度计算方法

设长为 L 的棒状样品沿 x 轴平放,且令其一端与坐标轴原点重合。熔区的长度为 l , 它的坐标用凝固边界的坐标表示。材料的原始杂质浓度为 $C_0(x)$, 熔区沿材料 n 次通过后,杂质浓度为 $C_n(x)$ 。熔区沿材料往返通过一次,称为一个循环。用大写罗马字母表示

* 1963 年 4 月 24 日收到。

循环次数。

计算是根据 Pfann^[3] 近似假设进行的, 就是(1)分凝系数 k 与浓度无关; (2)忽略固相中杂质的扩散; (3)熔区中的杂质均匀分布; (4)熔区长度不变; (5)忽略材料熔化与凝固时体积的变化; (6)忽略材料组元的蒸发。

为计算方便, 引入 x_n 表示第 n 次通过的坐标, 而它的增加方向和熔区第 n 次通过的方向一致, 并和坐标 x 存在如下关系:

$$x_n = \frac{L}{2} + (-1)^n \left(\frac{L}{2} - x \right). \quad (1)$$

考虑(1)式, Lord^[4] 方程可写为

$$\frac{d}{dx_n} C_n(x_n) + \frac{k}{l} C_n(x_n) = \frac{k}{l} C_{n-1}(x_n + l). \quad (2)$$

(2)式的通解为

$$C_n(x_n) = \left[\frac{k}{l} \int_0^{x_n} C_{n-1}(x_n + l) e^{\frac{kx_n}{l}} dx_n + \text{const} \right] e^{-\frac{kx_n}{l}}. \quad (3)$$

边界条件为

$$n = 1 \quad C_1(x_1 = 0) = \frac{k}{l} \int_0^l C_0(x) dx, \quad (4)$$

$$n \geq 2 \quad C_n(x_n = 0) = C_{n-1}(x_n = l) = C_{n-1}(x_{n-1} = L - l). \quad (5)$$

由(4)与(5)式分别定出通解中的积分常数, 代入(3)式可得

$$C_1(x_1) = \frac{k}{l} \left[\int_0^{x_1} C_0(x_1 + l) e^{\frac{kx_1}{l}} dx_1 + \int_0^l C_0(x) dx \right] e^{-\frac{kx_1}{l}}. \quad (6)$$

$$C_n(x_n) = \left[\frac{k}{l} \int_0^{x_n} C_{n-1}(x_n + l) e^{\frac{kx_n}{l}} dx_n + C_{n-1}(x_n = l) \right] e^{-\frac{kx_n}{l}}. \quad (7)$$

由(7)式经过不太复杂的计算可得杂质浓度的循环分布公式^[3,6]

$$C_N(a) = k^2 e^{-k(A-a)} \int_a^A e^{k(A-2a+1)} \left\{ \int_0^{a-1} C_{N-1}(a+1) e^{ka} da \right\} da + \\ + k e^{-k(2A-a-1)} \int_0^{A-1} C_{N-1}(a+1) e^{ka} da + C_{N-1}(a=1) e^{-k(A-1)} \text{ch } k(A-a), \quad (8)$$

式中 $a = \frac{x}{l}$, $A = \frac{L}{l}$.

由(8)式引进一个线性算子 η 就可以把 $C_N(a)$ 与 $C_{N-1}(a)$ 联系起来, 即

$$C_N(a) = \eta C_{N-1}(a).$$

仿此得

$$C_N(a) = \eta C_{N-1}(a) = \eta^2 C_{N-2}(a) = \cdots = \eta^{N-1} C_1(a). \quad (9)$$

引进这样的算子 η , 就能避免繁杂的逐次计算. 由(9)式看出, 只要求出第一次循环后, 杂质浓度分布 $C_1(a)$, 通过 η 作用在 $C_1(a)$ 上 $N-1$ 次就可以求出 N 次循环后的杂质浓度分布 $C_N(a)$.

三、一端掺杂的浓度计算

现在应用 Романенко 方法计算纯溶剂一端掺杂的浓度分布。纯溶剂一端掺杂是这样进行的: 先在纯的材料始端熔化一个熔区长度, 然后将一定量杂质掺入, 接着令熔区沿材料多次往返通过。起始条件为

$$C_0(a) = \begin{cases} C_H & 0 \leq a \leq 1, \\ 0 & 1 < a \leq A. \end{cases} \quad (10)$$

由(6)与(7)式可得一次循环后浓度分布^[7]

$$C_1(a) = k C_H e^{-k(A-1)} \operatorname{ch} k(A-a). \quad (11)$$

考虑算子 η 的线性性质, 由(9)式不难得出

$$C_N(a) = \eta^{N-1} C_1(a) = \frac{k C_H}{2} e^{-k(A-1)} \{ \eta^{N-1} e^{k(A-a)} + \eta^{N-1} e^{-k(A-a)} \}. \quad (12)$$

由(12)式看出, 计算 $C_N(a)$ 实际上归结为计算 $[\eta^{N-1} e^{\pm k(A-a)}]$.

根据算子 η 的意义, 不难得出下式^[3,6]:

$$\left. \begin{aligned} \eta[a^M e^{k(A-a)}] &= D_M e^{-k(A-a)} + \sum_{s=0}^{M+1} B_M^s a^s e^{k(A-a)}, \\ \eta[a^M e^{-k(A-a)}] &= F_M e^{k(A-a)} + \sum_{s=0}^{M+1} G_M^s a^s e^{-k(A-a)}, \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} B_m^s &= \frac{1}{4} \frac{m!}{s!} \frac{1}{(2k)^{m-s}} \quad s \neq 0, \\ B_m^0 &= -\frac{k}{2(m+1)} + \frac{m!}{4(2k)^m} + \frac{1}{2}, \\ D_m &= -\frac{k}{2(m+1)} + \frac{1}{2} + \frac{kA^{m+1}}{m+1} - \sum_{s=0}^{m+1} \frac{m!}{s!} A^s \frac{1}{4(2k)^{m-s}}, \\ G_m^s &= \frac{1}{4} \frac{(-1)^{m-s}}{(2k)^{m-s}} \frac{m!}{s!} = (-1)^{m-s} B_m^s \quad s \neq 0, \\ G_m^0 &= \frac{1}{2} e^{-2k(A-1)} \left[1 - \frac{1}{2} \sum_{s=0}^m \frac{(-1)^{m-s}}{(2k)^{m-s}} \cdot \frac{m!}{s!} \right] + \\ &\quad + \frac{1}{4} \sum_{s=0}^m \frac{m!}{s!} \frac{(-1)^{m-s}}{(2k)^{m-s-1}} \left[\frac{A^s}{k} + \frac{A^{s+1}}{s+1} \right], \\ F_m &= \frac{1}{2} e^{-2k(A-1)} \left[1 - \frac{1}{2} \sum_{s=0}^m \frac{(-1)^{m-s}}{(2k)^{m-s}} \cdot \frac{m!}{s!} \right]. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

由(13)式不难得出一般的公式^[3,7]:

$$\left. \begin{aligned} \eta^N[a^M e^{k(A-a)}] &= \mu_N^M + \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{N-1}{2} \rfloor} {}^M H_{N-2i-1}^i, \\ \eta^N[a^M e^{-k(A-a)}] &= \nu_N^M + \sum_{i=0}^{\lfloor \frac{N-1}{2} \rfloor} {}^M H_{N-2i-1}^i, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

式中 $\left[\frac{N-1}{2} \right]$ 表示 $\frac{N-1}{2}$ 的整数部分,

$$\left. \begin{aligned}
 \mu_N^M &= \sum_{s=0}^{M+1} \sum_{p=0}^{s+1} \sum_{r=0}^{p+1} \cdots \sum_{m=0}^{q+1} \underbrace{B_M^s B_s^p B_p^r \cdots B_q^m}_{N\uparrow} a^m e^{k(A-a)}, \\
 \nu_N^M &= \sum_{s=0}^{M+1} \sum_{p=0}^{s+1} \sum_{r=0}^{p+1} \cdots \sum_{m=0}^{q+1} \underbrace{G_M^s G_s^p G_p^r \cdots G_q^m}_{N\uparrow} a^m e^{-k(A-a)}, \\
 {}^M H_p^0 &= \sum_{i=0}^p \alpha_i^M \nu_{p-i}^0 + \sum_{i=0}^{p-1} \sum_{r=0}^{p-i-1} \pi_i^0 \alpha_r^M \mu_{p-r-i-1}^0, \\
 {}^M H_p^s &= \sum_{r=0}^p \sum_{i=0}^r {}^M H_r^{s-1} \alpha_r^0 \pi_{r-i}^0 \quad s \neq 0, \\
 {}^M H_p^0 &= \sum_{i=0}^p \pi_i^M \mu_{p-i}^0 + \sum_{i=0}^{p-1} \sum_{r=0}^{p-i-1} \alpha_i^0 \pi_r^M \nu_{p-r-i-1}^0, \\
 {}^M H_p^s &= \sum_{r=0}^p \sum_{i=0}^r {}^M H_r^{s-1} \pi_r^0 \alpha_{r-i}^0 \quad s \neq 0, \\
 \alpha_0^M &= D_M, \\
 \alpha_N^M &= \sum_{s=0}^{M+1} \sum_{p=0}^{s+1} \sum_{r=0}^{p+1} \cdots \sum_{m=0}^{q+1} \underbrace{B_M^s B_s^p B_p^r \cdots B_q^m}_{N\uparrow} D_m \quad N \neq 0, \\
 \pi_0^M &= F_M, \\
 \pi_N^M &= \sum_{s=0}^{M+1} \sum_{p=0}^{s+1} \sum_{r=0}^{p+1} \cdots \sum_{m=0}^{q+1} \underbrace{G_M^s G_s^p G_p^r \cdots G_q^m}_{N\uparrow} F_m \quad N \neq 0.
 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

由(14), (16), (15), (12)式进行一次计算, 可得 N 次循环后的杂质浓度分布.

我们对 $A = 10$; $k = 0.25$, $k = 0.4$, $k = 0.6$ 的情况分别算出了 $\eta[e^{\pm k(A-a)}]$ 和 $\eta^2[e^{\pm k(A-a)}]$, 其数值列在表 1—4 上.

表 1 $A = 10$, $\eta[e^{k(A-a)}]$ 的数值

k 值 \ a 值	1	2	4	6	8	10
0.25	7.26	6.65	5.34	4.24	3.51	3.25
0.40	27.51	23.39	15.06	9.08	5.71	4.60
0.60	166.07	127.61	60.46	25.06	10.35	6.40

表 2 $A = 10$, $\eta[e^{-k(A-a)}]$ 的数值

k 值 \ a 值	1	2	4	6	8	10
0.25	0.21	0.22	0.29	0.38	0.47	0.52
0.40	0.06	0.08	0.15	0.26	0.40	0.50
0.60	0.01	0.02	0.05	0.15	0.33	0.50

表 3 $A = 10, \eta^2[e^{k(A-a)}]$ 的数值

k 值 \ a 值	1	2	4	6	8	10
0.25	6.75	6.44	5.82	5.31	5.15	4.87
0.40	24.60	22.15	16.66	12.19	9.69	9.51
0.60	138.40	117.90	71.04	37.10	20.22	18.02

表 4 $A = 10, \eta^2[e^{-k(A-a)}]$ 的数值

k 值 \ a 值	1	2	4	6	8	10
0.25	0.25	0.26	0.29	0.30	0.31	0.37
0.40	0.09	0.13	0.18	0.26	0.34	0.38
0.60	0.03	0.04	0.09	0.18	0.30	0.37

利用这些数据, 很容易得到相应情况的二次与三次区域致匀循环后的杂质浓度分布曲线, 如图 1, 2 所示。图上虚线表示杂质浓度的极限分布。根据杂质守恒, 对一端掺杂情况, 不难求出杂质浓度的极限分布

$$C_{\infty} = C_H \frac{k}{1 + k(A - 1)}.$$

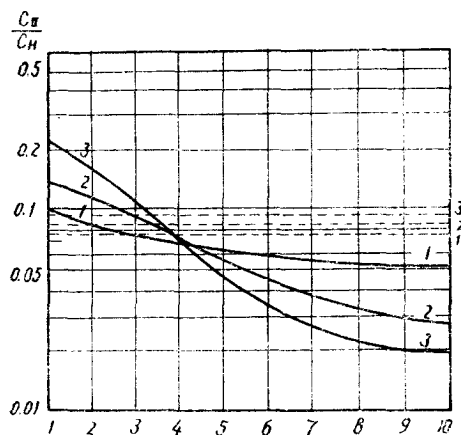


图 1 二次循环浓度分布

1— $k = 0.25$;
2— $k = 0.40$;
3— $k = 0.60$

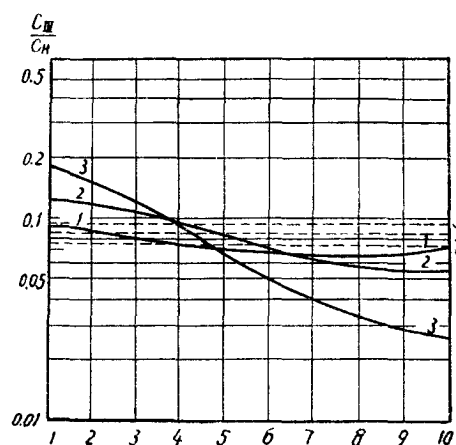


图 2 三次循环浓度分布

1— $k = 0.25$;
2— $k = 0.40$;
3— $k = 0.60$

由图 1, 2 看出, k 值愈小, 杂质浓度分布愈接近浓度的极限分布。对 $k = 0.25$ 以下的杂质, 经过三次区域致匀循环后, 杂质浓度分布已十分接近极限分布。 k 值愈大, 杂质浓度分布与极限分布的偏离愈大。对 $k = 0.40$ 到 $k = 0.60$, 利用此法实际上无法得到满意的杂质浓度的均匀分布。

四、两端掺杂的浓度计算

应用 Романенко 方法计算纯溶剂两端掺杂的浓度分布。纯溶剂两端掺杂是这样进行的：在第一次通过时，先在第一个熔区中掺杂，使其杂质浓度为 C_H ，熔区沿材料通过，当它达到另一端反向通过时，再在第一个熔区掺入同量的杂质，以后熔区只往返通过而不再掺杂。

边界条件为

$$n = 1, \quad C_1(x_1 = 0) = kC_H, \quad (17)$$

$$n = 2, \quad C_2(x_2 = 0) = kC_H + \frac{k}{l} \int_0^l C_1(x_2) dx_2, \quad (18)$$

$$n \geq 3, \quad C_n(x_n = 0) = C_{n-1}(x_n = l) = C_{n-1}(x_{n-1} = L - l). \quad (19)$$

Lord 方程在 $0 \leq x_n \leq L - l$ 范围内的解为

$$C_n(x_n) = \left[\frac{k}{l} \int_0^{x_n} C_{n-1}(x_n + l) e^{\frac{kx_n}{l}} dx_n + \text{const} \right] e^{-\frac{kx_n}{l}}. \quad (20)$$

在 $L - l < x \leq L$ 范围内的解为

$$C_n(x_n) = C_n(x_n = L - l) \left(\frac{L - x_n}{l} \right)^{k-1}. \quad (21)$$

考虑(17)式，由(20)与(21)式得出

$$C_1(x_1) = kC_H e^{-\frac{kx_1}{l}} \quad (0 \leq x_1 \leq L - l),$$

$$C_1(x_1) = kC_H e^{-\frac{k}{l}(L-l)} \left(\frac{L - x_1}{l} \right)^{k-1} \quad (L - l < x_1 \leq L).$$

注意 $x_2 = L - x_1$ ，由上式得出

$$C_1(x_2) = kC_H e^{-\frac{k}{l}(L-l)} \left(\frac{x_2}{l} \right)^{k-1}. \quad (22)$$

将(22)式代入(18)式，得

$$C_2(x_2 = 0) = kC_H + kC_H e^{-\frac{k}{l}(L-l)}. \quad (18a)$$

应用(18a)式定出(20)式通解中的积分常数，得

$$C_1(a) = C_2(a) = kC_H e^{-k(A-a)} + \frac{kC_H}{2} e^{-k(A-1)} \{ e^{k(A-a)} + e^{-k(A-a)} \}. \quad (23)$$

考虑算子 η 的线性性质，由(23)式不难得出

$$C_N(a) = \frac{kC_H}{2} e^{-k(A-1)} [\eta^{N-1} e^{k(A-a)}] + k \left(1 + \frac{1}{2} e^{-k(A-1)} \right) [\eta^{N-1} e^{-k(A-a)}]. \quad (24)$$

由(14)，(16)，(15)，(24)式进行一次计算，可得 N 次循环后的杂质浓度分布。

利用表 1—4 给出的数据，得到了相应情况的二次与三次区域致匀循环后杂质浓度分布曲线，如图 3，4 所示。

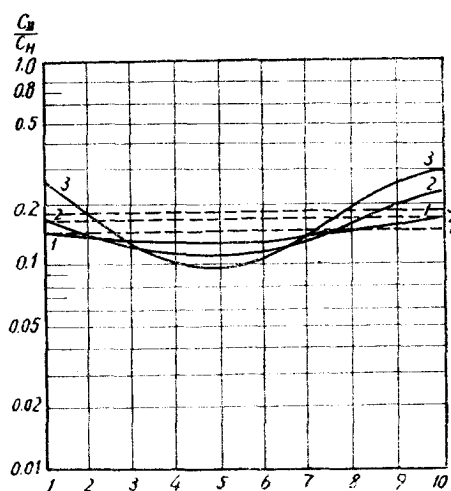


图3 二次循环浓度分布

1— $k = 0.25$;
2— $k = 0.40$;
3— $k = 0.60$

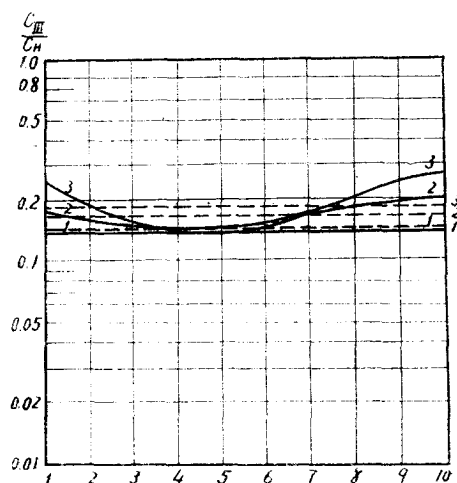


图4 三次循环浓度分布

1— $k = 0.25$;
2— $k = 0.40$;
3— $k = 0.60$

图上虚线仍表示杂质浓度的极限分布。由上述方法不难求出

$$C_{\infty} = 2C_H \frac{k}{1 + k(A - 1)}.$$

由图 3, 4 看出, 随着 k 值增大, 杂质浓度分布同极限分布的偏离也增大, 但比一端掺杂情况有一定的改进。

五、结 束 语

B. H. Романенко 仿照 Lord 的提纯算子 θ 提出了致匀循环算子 η , 建立了区域致匀后杂质浓度分布的计算方法。此法适用范围很广, 它适用于杂质平均地均匀原始分布、一端掺杂, 同样也适用于两端掺杂以及一般形式的原始分布。因此这个方法是目前计算区域致匀后杂质浓度分布比较好的方法。

我们的计算结果表明, 对 $k = 0.25$ 以下的杂质 (即对小的 k 值的杂质) 不论是一端掺杂还是两端掺杂, 经三次致匀循环后, 杂质浓度分布实际上均达到了极限分布, 因此对这种情况, 一端掺杂与两端掺杂的致匀效果是不相上下。但对于大的 k 值的杂质浓度分布, 两端掺杂比一端掺杂有一定的改进, 对这种情况, 两端掺杂的致匀效果优于一端掺杂。

由现有的计算方法得到的杂质浓度分布同极限分布比较, 均有较大的偏离 (尤其是对大的 k 值), 其原因我们认为主要有二, 一是应用了 Pfann 的近似假设, 如果较多地考虑实际情况, 预计偏离一定会变小的; 二是与掺杂方法有关。对于大的 k 值, 两端掺杂比一端掺杂致匀效果好一些, 由此可以进一步设想中部掺杂或等距离掺杂致匀效果会更好一些。当然计算这些情况一定会更困难些, 不过对于大的 k 值来说, 这种研究还是有价值的。

在本文计算过程中曾与王季中副教授进行过有益的讨论, 在此表示衷心的感谢。

参 考 文 献

- [1] Pfann, W. G., *Trans. AIME*, **194** (1952), 747.
- [2] Pfann, W. G. and Olsen, K. M., *Phys. Rev.*, **89** (1953), 322.
- [3] Романенко, В. Н., *ФТТ*, **1** (1959), 1679.
- [4] Lord, N. W., *Trans. AIME*, **197** (1953), 1931.
- [5] Braun, I. and Wang, E. Y., *Solid-State Electronics*, **3** (1961), 79.
- [6] 王季中、成万英, 关于“区域致匀后锭中浓度分布”的若干推导(尚未发表).
- [7] 成万英, 山东工学院学报, **1** (1963), 60.

РАСЧЁТ КОНЦЕНТРАЦИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСЕЙ ПРИ ЗОННОМ ВЫРАВНИВАНИИ

Чэн Вань-ин

(Шаньдунский политехнический институт)

Резюме

В настоящей работе использован метод В. Н. Романенко и рассчитана кривая концентрационного распределения примесей при введении примесей в первую зону, также и в первую и последнюю зону чистых растворителей, после двух и трёх циклов зонного выравнивания.