第 49 卷第 4 期
2021 年 4 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 4
April，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200826

综 合 评 述

直拉法单晶硅中位错影响因素研究进展

苏文佳，李九龙，杨 伟，李 琛，王军锋

(江苏大学能源与动力工程学院，江苏 镇江 212013)

摘 要：在介绍了直拉法单晶硅中位错形成及运动机理的基础上，归纳了其生长过程中籽晶热冲击、固液界面、晶体直径和杂质等因素对位错的影响，分析了硼、锗、氮、磷、砷掺杂元素和氧杂质对单晶硅位错行为的影响。籽晶热冲击会引起位错，而通过缩颈、回熔、籽晶预热以及采用掺杂的籽晶等方式可以使其得到抑制。凸向熔体的固液界面引起较大的边缘切应力产生边缘位错，当形状为平面时，可抑制位错形成；在重掺 *n* 型单晶硅中，固液界面的演变和{111}边缘面的形成可能促进过冷区域产生并中断顶锥生长，进而引发位错，并且边缘面的长度与熔融等温线的曲率有关；引晶时籽晶的不完全引晶，会产生位错且无法排出晶体，进而延伸至硅棒中；单晶硅直径增大和长晶过程中的直径波动都会增加位错的形成风险。掺杂是抑制位错形成与运动的有效方法，硼、锗、氮、磷、砷以及氧杂质对位错都起着不同程度的抑制作用，主要原因在于杂质原子对位错的钉扎效应。最后，针对缩颈工艺、热场设计、掺杂工艺和理论建模等方面，对未来的研究工作做出了展望。

关键词：直拉法；单晶硅；位错；固液界面；籽晶热冲击；晶体直径
中图分类号：TB321；O77+2　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)04–0723–13
网络出版时间：2021–04–01



Research Progress on Influencing Factors of Dislocation in Czochralski Silicon

SU Wenjia, *LI Jiulong*, *YANG Wei*, *LI Chen*, *WANG Junfeng*

(School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: Based on the introduction of the dislocation formation and movement mechanism in Czochralski silicon, the effects of seed crystal thermal shock, solid–liquid interface, crystal diameter, and impurities on the dislocations during the crystal growth process were summarized. The effects of boron, germanium, nitrogen, phosphorus, arsenic doping elements and oxygen impurities on the dislocation behavior of the Czochralski silicon were analyzed. The thermal shock of the seed crystal can lead to the dislocations, which can be suppressed by some methods such as necking, melting back, seed crystal preheating, and the use of doped seed crystal. The solid–liquid interface convex to the melt causes a large edge shear stress to produce the edge dislocations. The formation of dislocations can be suppressed when the shape is flat. In heavily *n*–type doped single crystal silicon, the evolution of solid–liquid interface and the formation of {111} edge surface may promote the generation of supercooling region and interrupt the growth of top cone, thereby causing the dislocations, and the length of the edge surface is related to the curvature of the melting isotherm. Incomplete seeding of the seed crystal will produce the dislocations that cannot be discharged from the crystal, and then extend to the silicon rod. The increase in the diameter of single crystal silicon and the fluctuation of the diameter during the crystal growth process will increase the risk of dislocation formation. Doping is an effective method to inhibit the formation and movement of dislocations. Boron, germanium, nitrogen, phosphorus, arsenic and oxygen impurities all have different degrees of inhibition on the dislocations mainly due to the pinning effect of impurity atoms on the dislocations. Finally, some future research aspects on necking process, thermal field design, doping process and theoretical modeling were prospected.

Keywords: Czochralski method; monocrystalline silicon; dislocation; solid–liquid interface; seed thermal shock; crystal diameter

收稿日期：2020–11–02。　修订日期：2021–01–04。
基金项目：江苏省产业前瞻与关键核心技术-重点项目(BE2019009-003)；无锡尚德太阳能电力有限公司产学研项目(20200158)；国家自然科学基金青年基金(51206069)；镇江仁德新能源科技有限公司与江苏大学共建产学研基地(1851130034)。
第一作者：苏文佳(1982—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–11–02.　**Revised date:** 2021–01–04.
First author: SU Wenjia (1982–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: wjsu@ujs.edu.cn

单晶硅的主要制备方法为直拉法或称提拉法(Cz)，为波兰科学家 Czochralski 在 1916 年发明。其工艺流程包括引晶、缩颈、放肩、转肩、等径、收尾等几个阶段。直拉法单晶硅(Cz—Si)由于其纯度高、晶体缺陷少等优点，广泛应用于高效太阳能电池和半导体工业[1–3]。为了降本增效，Cz—Si 尺寸越来越大，由此带来了诸多问题。其中，位错被认为是硅中最有害且常见的缺陷之一，它会成为复合中心降低少子寿命，位错线会聚集金属杂质造成额外的漏电流，同时位错过多会导致单晶变多晶引起“结构损失”[4]。目前，高性能芯片的研发受制于人，关键技术亟待突破，而其对硅材料的要求更是严苛，若位错处于器件沟槽关键位点，会严重损害芯片的性能。深入了解位错缺陷的产生和增殖机制，并找到有效方法抑制位错，对于提高 Cz—Si 在太阳能光伏和半导体中的性能至关重要。

人们对位错在高温下的运动规律已经进行了深入研究，在工业长达几十年的晶体生长工艺中，Dash[5–6]提出的用 3~5 mm 的缩颈工艺来消除位错，是公认的标准方法，也是无位错 Cz—Si 生长的一个关键步骤。然而随着连续加料技术的普及以及硅棒正朝超重大尺寸化发展，直径为 3~5 mm 的传统颈部不足以支撑更大和更重的 Cz—Si。无位错大直径 Cz—Si 的生长需要研发新工艺和新技术，通过控制长晶工艺、调节生长速率、最小化温度波动[7–9]、利用掺杂抑制位错[10–12]等，许多学者已在无位错或低位错密度的半导体晶体生长方面做了大量研究工作。

本工作在总结位错的形成及运动机理的基础上，综述了国内外对 Cz—Si 中位错的研究状况，归纳了 Cz—Si 中位错的影响因素，进而提出抑制位错的解决方案。除了籽晶热冲击、晶体直径、固液界面等因素会对 Cz—Si 位错产生影响外，杂质对位错的钉扎效应可有效抑制位错的产生和增殖，并着重针对杂质的影响进行了总结与讨论。最后，对 Cz—Si 位错的研究做了展望，以期对未来的研究提供参考。

1 位错的形成与运动

1.1 位错的形成

位错是一种线缺陷，其产生和演化机制与晶体内部行为有着密切关系。晶体内常见的位错类型有刃型位错、螺型位错以及两者结合的混合型位错。在 Cz—Si 中主要为螺型位错和 60°位错(混合型)，这些位错位于{111}面上[13]。Cz—Si 中诱发位错形成的因素主要有两方面：1) 内应力导致的位错，包括晶体内温度分布不均造成的热应力而引发的位错、杂质和沉淀物在 Cz—Si 内由于热膨胀系数和导热系数不同产生的内应力而引发的位错、晶格应力造成的失配位错等；2) 外应力导致的位错，包括在晶片加工(如切片、磨片、抛光)和器件制造过程中产生的表面损伤、经高温处理后产生的位错。另外，在氧化、扩散时的高温热处理过程中也会产生位错。

1.2 位错的运动

位错的运动分为保守运动和非保守运动，保守运动为不引起晶体体积变化的运动，非保守运动伴随着晶体体积变化。位错运动扫过的面的两侧相对移动 b，单位长度位错 t 向任意方向移动了 dd，位错线扫过的面积 ds 为：ds=t·dd=nds，n 为面的法线，位错运动引起的体积变化为：ΔV=b·ds=b·nds，当位错线在 t 与 b 共面的面运动时，b·n=0，则 ΔV=0，称保守运动，t 和 b 共面的面称为位错的滑移面。当位错不在滑移面上运动时，$\Delta V\neq 0$，称非保守运动。非保守运动可分解为在滑移面上运动(滑移)和垂直于滑移面运动(攀移)的合成。刃位错的柏氏矢量与位错线垂直，其滑移面是唯一的，所以刃位错既可滑移，又可攀移。攀移引起位错的半原子面缩小(正攀移)和扩大(负攀移)，因此攀移总是伴随着点缺陷的输运。螺型位错的柏氏矢量与位错线平行，其滑移面是与位错线平行的多个滑移面，所以螺型位错只能滑移，并可改变滑移面，但不能攀移。位错需要通过扭折对克服 Peierls 势垒实现滑移。

Cz—Si 中存在一种位错芯结构，位错芯可能会发生重构从而导致位错芯位置上的大量悬挂键因位错芯的重构而消失，使位错不具电活性。电活性杂质则会给位错芯重构增大阻力，可能形成钉扎效应，位错芯重构的成键需要先破坏位错才能运动，因此位错芯重构会降低位错运动速率[14]。位错应力场与杂质的相互作用，使杂质优先沿位错线沉积，特别是在硅中溶解度小、扩散快的重金属杂质(铜、铁、金等)，更容易沉积在位错线上，这就将形成大量的深能级复合中心，甚至引起导电通道。如果有一定量的氧或氮等原子沉积在位错线上(实际上是处于某种键合状态)，可以“钉”住位错，使位错不易滑移和攀移[15]。

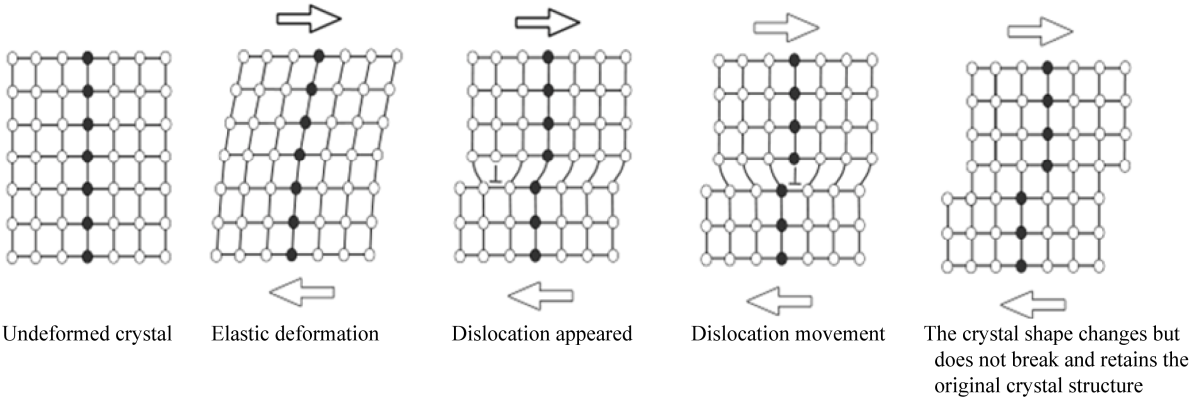


图 1　晶体中的逐步滑移
Fig. 1　Gradual slip in a crystal

2　Cz—Si 中位错的影响因素

2.1　籽晶热冲击对位错的影响

在 Cz—Si 生长初期，当籽晶浸入硅熔体表面时，可能会由于热冲击在籽晶中产生位错，如图 2 所示，这是最常见的一种位错形成方式。籽晶中的位错会延伸到生长的晶体中，对生长后晶体的位错密度可能有重要影响，然而这种影响的程度又与温度边界条件有关[16]。Huang 等[17]认为热冲击在籽晶中产生的应力取决于炉子的温度分布以及籽晶的大小或形状。Taishi 等[18]发现籽晶浸入熔体前后较大的温差会对籽晶造成较大的热冲击，进而引发位错的形成。在未掺杂硼的籽晶中，这种位错传播速度超过了籽晶的熔化速度时，即使浸入后将其融化，位错仍会随着籽晶浸入立即开始传播[19]。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。然而对于尺寸逐渐增大的 Cz—Si，可能导致细颈无法支撑其重量，因此，如图 3 所示，本课题组提出了一种 Cz—Si 夹持提拉机构，在长晶后期时夹持臂从侧壁套筒伸出，对硅棒进行夹持以协助提拉线提拉，减小细颈载荷，3 根旋转臂在炉内可旋转上升，在提拉硅棒的同时不影响其旋转，以解决大重量 Cz—Si 的细颈难以承重的难题，有利于保留缩颈工艺排出位错；另外在长晶前对籽晶进行足够长度的回熔[8]、引晶前对籽晶进行预热、采用掺硼的籽晶等方式同样可以使位错得到抑制。

2.2　固液界面对位错的影响

根据热弹性理论，固液界面附近晶体的临界剪切应力很低，而在此处产生的应力较高，这将导致大量位错的产生。在直拉法生长系统中，固液界面处晶体更容易产生塑性变形，由此引起的位错增殖十分迅速，位错密度在界面附近很小的距离内即达到最大值[16]。通常，晶体和熔体之间的固液界面形状由熔体、晶体和环境中的温度分布确定。界面形状还取决于生长条件，例如提拉速度、晶体旋转、熔体对流、环境气体对流及压力等各种因素的影响[8–9, 20–21]。

朝向熔体凸出的固液界面附近的切应力大于平坦固液界面的切应力，特别是边缘的切应力比中心的切应力大几倍[22]。图 4 为当界面形状朝向熔体凸出时，在界面附近产生位错，而当形状为平面时，抑制了位错的产生，说明具有凸界面的籽晶承受的

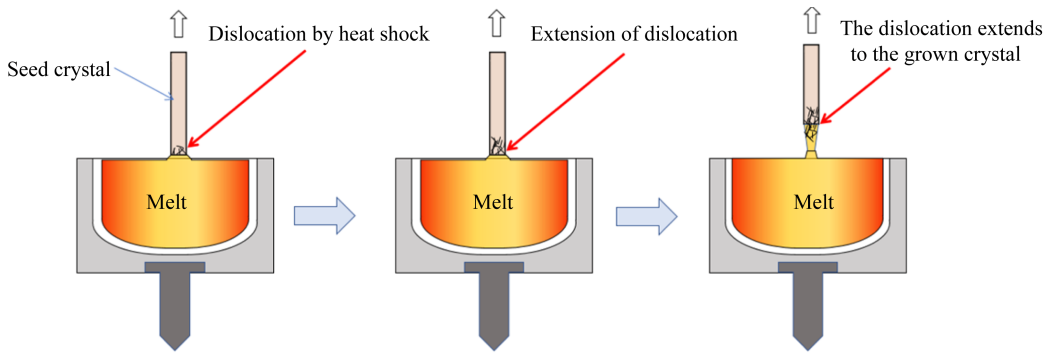
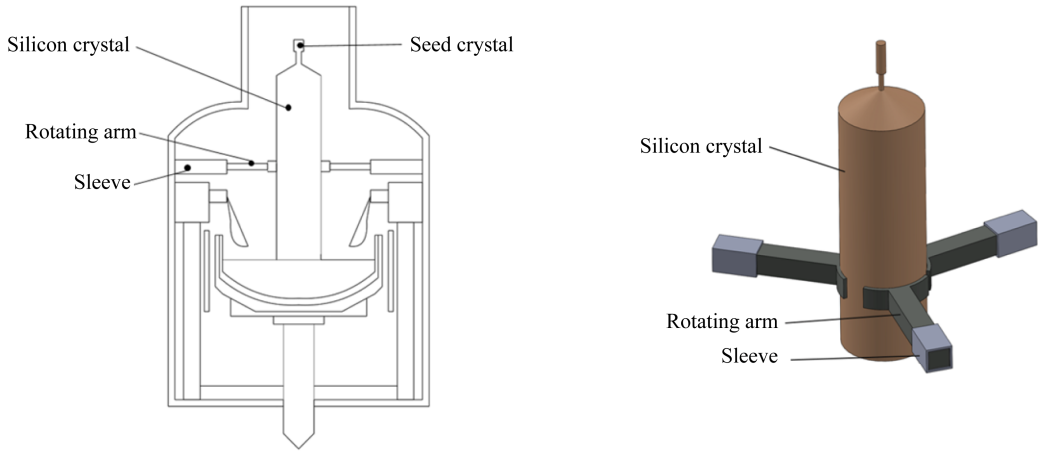


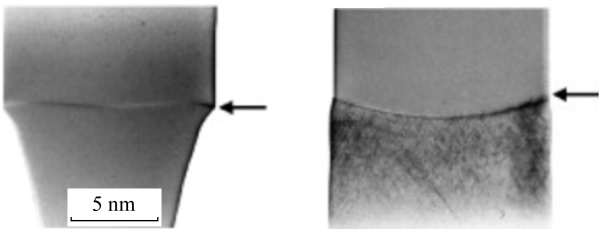
图 2　由于热冲击产生的位错示意图
Fig. 2　Diagram of the dislocation caused by a heat shock



(a) Cz furnace with lifting and clamping mechanism (b) Lifting and clamping mechanism for Cz—Si

图 3 单晶硅提拉夹持机构结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of structure of Cz—Si lifting and clamping mechanism



(a) Interface shape is planar (b) Interface shape is convex toward the melt

Grown crystal is unintentionally doped; concentrations of B and Ge in the seed are 1.7×10^{19} and 1.1×10^{20} atoms/cm^3, respectively.

图 4 在硼锗共掺的籽晶与无掺杂的生长晶体之间界面附近的 X 射线形貌图像[22]

Fig. 4 X-ray topographic images near the interface between a heavily B and Ge co-doped seed and the grown crystal[22]

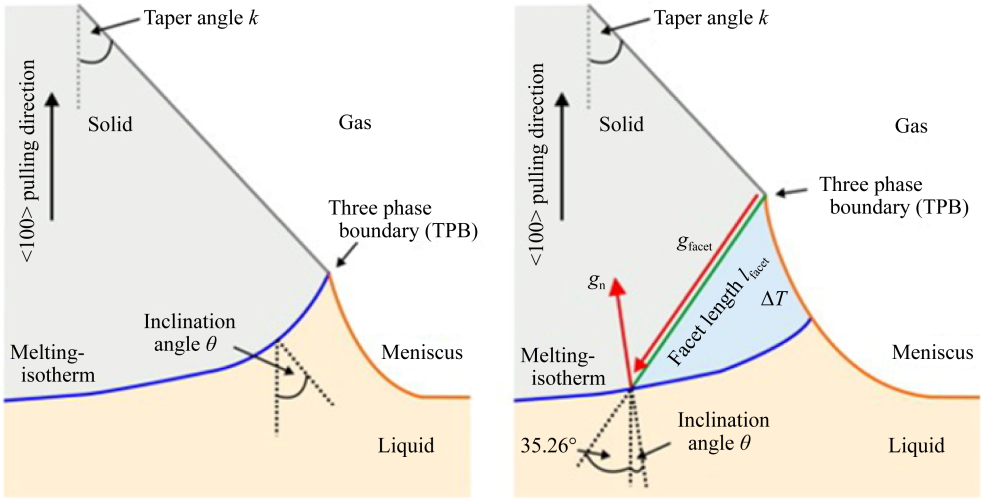
剪切应力要大于具有平面界面的籽晶。然而在工业生产中，相对较高的拉速通常使固液界面微凸，保持平坦界面意味着减小拉速即降低了生产效率，并且平坦界面还难以控制。Cz—Si 的固液界面是形成位错的敏感区域，其界面形状是多种现象相互作用的结果，特别是熔体对流起着关键作用，因为它影响熔体内部的热质传递。界面形状可以出现凹形，凸形或平面甚至演变成 W 形等，Noghabi 等[20]发现 W 形固液界面可以缓解晶体中心的压缩应力，降低位错形成的概率。Stockmeier 等[4]通过对 X 射线衍射形貌技术(XRT)和同步加速器 X 射线形貌技术(SXRT)的测量结果分析，表明重掺 *n* 型 Cz—Si 的顶锥中位错起源于由{111}面组成的生长脊附近，并非先前认为的由组分过冷引发固液界面形态不稳定所致[23]。当位错在生长脊形成时，可以在指定的滑移系统上传播至原本无位错的晶体中。

图 5 为无和有边缘面的顶锥处固液界面示意图，他们还进一步在微观尺度上分析了粗糙固液界面的演变和{111}边缘面的形成，发现{111}边缘面长度与界面曲率之间具有一定的相关性[7]，对于凸出的熔融等温线，倾斜角越大，则边缘面越长，而对于凹状，则边缘面越短。边缘面的存在促进过冷区域的产生并中断顶锥的生长，增加了在{111}边缘面和粗糙固液界面之间的边界处形成位错的可能性。

不同的固液界面形态对位错的影响不同，过大的界面挠度还会导致过冷区域的出现。而通过控制拉速、熔体对流等因素控制固液界面曲率，减少固液界面波动有利于抑制位错形成。本课题组设计了一种移动式热屏提拉机构[24]，如图 6 所示，针对晶体生长的不同阶段分别控制，使晶体和熔体的温度梯度控制更加方便，并且我们通过数值模拟对带有移动热屏提拉机构的新炉型与原炉型的固液界面进行对比，如图 7 所示，发现经改进后在提升提拉速率时，不会造成固液界面曲率过大和应力的增加，有利于减小位错形成的概率。另外，解决由于高浓度掺杂而导致的界面处组分过冷现象，同样是降低位错形成风险的必经之路。

2.3 晶体直径对位错的影响

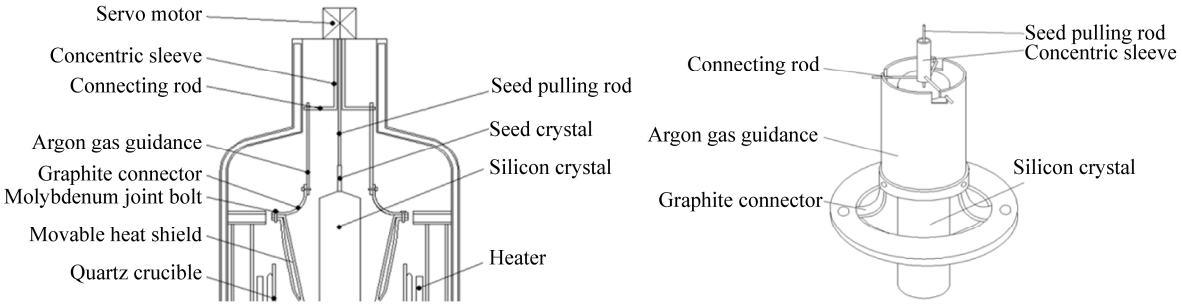
在晶体生长过程中，导致位错形成的应力来源之一就是温度变化及其不均匀分布形成的热应力。随着 Cz—Si 直径的不断增大，在冷却过程中，外层降温快，而内层降温慢，使其径向温度梯度随之增大，导致较高的热应力。Cz—Si 棒拉制完成后，由于热应力作用，尾部产生大量位错，沿 Cz—Si 向上延伸，延伸的长



(a) Without {111} edge facets　　(b) With {111} edge facets

图 5　无和有边缘面带有锥角 k 的晶体生长的三相边界附近固液界面示意图[7]

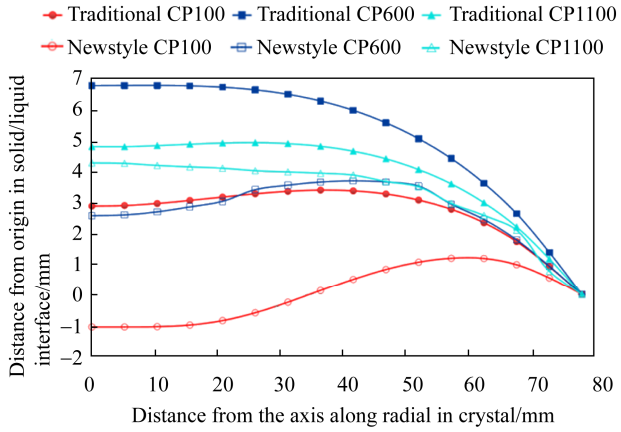
Fig. 5　Sketch of the solid–liquid interface in the vicinity of the three-phase-boundary (TPB) for the growth of a top cone of a crystal with a taper angle k without and with {111} edge facets, respectively[7]



(a) A Cz furnace with mobile heat shield lifting mechanism　　(b) Mobile heat shield lifting mechanism

图 6　移动热屏提拉机构示意图[24]

Fig. 6　Schematic diagram of mobile heat shield lifting mechanism[24]



CP is crystal position.

图 7　传统炉型和带有移动热屏提拉机构的新炉型在不同长晶阶段的固液界面对比

Fig. 7　Comparison of the solid–liquid interface between traditional and new style for different crystal growth stage

度约等于单晶硅尾部的直径[25]。Noghabi 等[26]研究了晶体直径波动对应力场的影响，发现生长过程中晶体直径的波动会导致出现多个局部应力最大值，进而成为位错的起源。同时他们基于 3D 各向异性模型数值研究了 3 种取向(<100>，<110>，<111>)的 Cz—Si 在生长过程中由直径波动引起的热应力，发现在<111>取向上的应力水平最低，位错形成的风险也最小[27]。但由于生产设备的灵敏度以及一些不可避免的因素，想要生长出标准圆柱型的单晶硅在目前难以实现，并且<111>取向的单晶硅在工业应用不多，其研究结果难以推广。如图 8 所示，Taishi 等[28]发现当界面下方的生长晶体直径大于籽晶直径时，在生长晶体中会从界面边缘产生位错并认为位错不是由于热冲击或晶格失配所引起，而是由于不完全引晶造成的。相反，当生长晶体直径小于籽晶的直径时，在界面附近没有

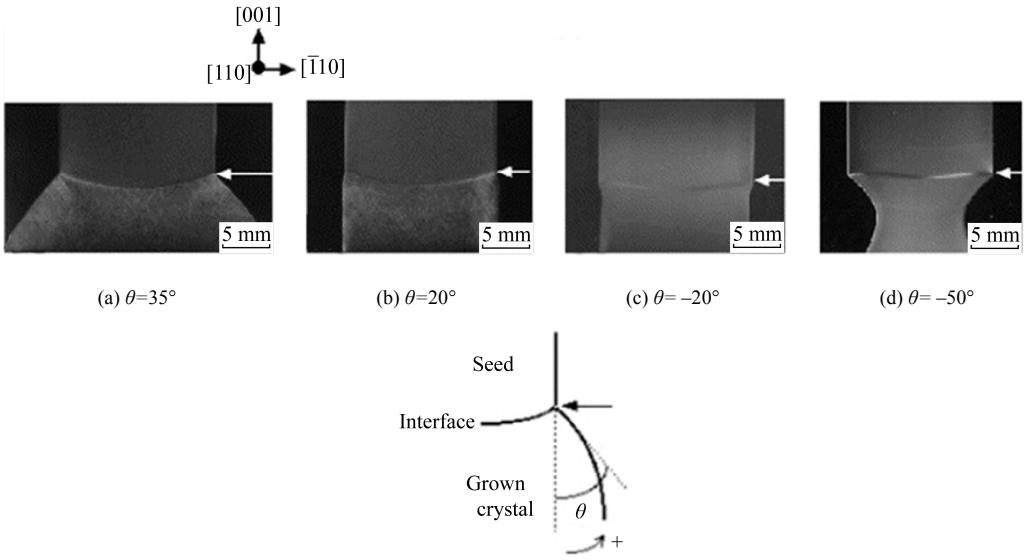


图 8 籽晶和生长晶体界面附近的 X 射线形貌图[28]

Fig. 8 X-ray topographic images near the interface of seed and grown crystal[28]

产生位错，而籽晶和生长晶体的直径相同时(θ=0°)处于位错形成的临界情况。对于 Cz—Si 来说，功率、提拉速率和熔体液位等生长系统的波动都影响着晶体的直径变化。采用较高的熔体温度尽管可减小引晶时晶体的直径，但同时也要结合足够时间的籽晶预热才能抑制位错形成，生长无细颈的晶体。如今单晶硅尺寸已能达到 18 英寸，越来越大的直径势必会对抑制位错提出挑战，而针对这方面的研究还比较少。如图 9 所示，若在晶体周围添加隔热罩适度减少侧壁散热量以降低硅棒尺寸扩大引起的更大温度梯度，可减小热应力，降低位错形成的概率。因此研究单晶硅直径变化对位错的影响以及从优化热场入手降低位错形成的风险具有重要意义。

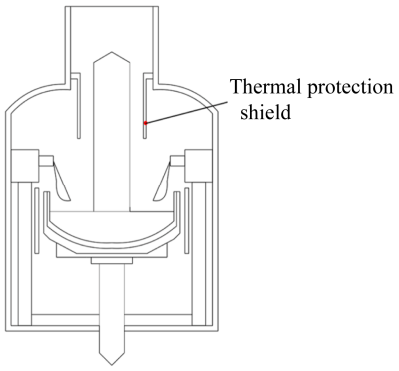


图 9 Cz 炉中隔热保护罩结构示意图

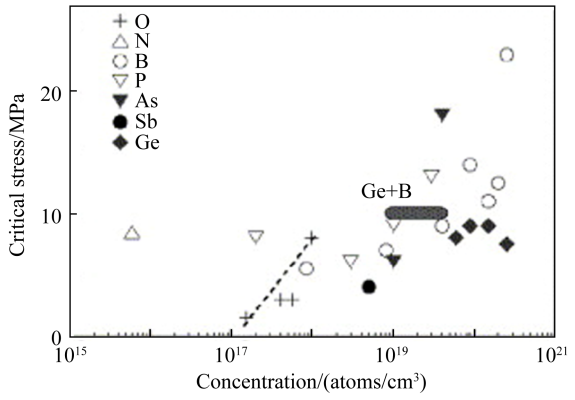
Fig. 9 Schematic diagram of thermal protection shield in Cz furnace

2.4 杂质对位错的影响

掺杂是为了提高 Cz—Si 的性能，该方法在薄膜晶体和器件制造上已得到广泛应用。并且杂质对 Cz—Si 中的位错有着重要影响[29]，在 Cz—Si 中硼、锗、氮、磷、砷、氧均对位错有不同程度的影响，有研究者利用重掺硼成功生长出无位错 Cz—Si[30]。Yonenaga[11]发现硼、磷、砷在浓度大于 10^{19} atoms/cm^3 时位错被有效抑制，而锗无法强烈的抑制位错。在 650~950 ℃温度范围内，掺杂电活性杂质的 Cz—Si 中，随着施主(磷、锑、砷)和受主(硼)杂质浓度的增加，位错运动速度也在增加，而氮和锗杂质对位错的运动速率几乎没有影响。如图 10 所示，通过掺杂可在不同程度上提升位错的临界应力。在掺杂的 Cz—Si 中，杂质不同程度的“钉扎”了位错，这种效应归因于杂质偏析引起的位错固定[17, 31]。杂质易在位错线处偏析，一方面会增大位错滑移启动的临界应力，另一方面会降低位错的运动速率[32]。随着温度升高，杂质的扩散速率增加，杂质在位错线处会迅速聚集使位错固定。然而，如果温度过高，位错的解锁过程也会因热激活而增强，在位错核的杂质状态会随着温度的升高而变得不稳定，导致固定位错的能力变弱。

2.4.1 硼　硼的熔点和沸点高于硅，不易在硅熔体中蒸发，且分凝系数接近 1 以及固溶度也大，故硼是硅中理想的 p 型掺杂元素。由 Vegard 法则[33]可知，硼掺杂 Cz—Si 的晶格常数随硼浓度的增加

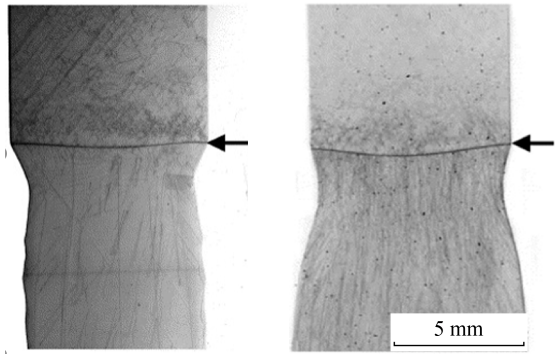
而降低。当籽晶和生长晶体之间的硼浓度差异较大时，晶格常数差异也较大从而出现晶格失配。在固液界面附近的晶体具有很大的应力，为了释放应力在界面处会产生失配位错，并且这些失配位错的密度随着晶格常数差异的增加而增加。当差异大时，沿生长方向传播的位错密度增加。如果硼浓度不存在差异，则不会因晶格失配而产生位错[17]。Yonenaga[30]和 Taishi 等[34]发现浓度高于 1×10^{18} atoms/cm^3 的硼掺杂有效地抑制了在引晶过程中引起的位错，但在晶体内不因晶格失配引起位错的条件下，所允许籽晶和生长晶体内的最大硼浓度差分别为 8×10^{18} atoms/cm^3 和 7×10^{18} atoms/cm^3。尽管两者报道的所允许的最大硼浓度差存在着差异，但仍反映出在适当浓度的重硼掺杂下位错可以得到有效抑制。Cz—Si 中刃型位错的形成取决于籽晶和生长晶体之间晶格常数的差异以及生长晶体中硼的浓度[18]。如图 11 所示，当使用未掺杂的籽晶生长重掺杂硼的晶体硅时，在界面附近产生了刃型位错并沿与生长界面垂直的方向传播到生长晶体中。然而，当使用重掺杂的籽晶生长未掺杂的晶体时，在晶体中没有产生沿生长方向传播的刃型位错[19]。Huang 等[17]还发现在籽晶和新生长的晶体中，同时加入等量的硼掺杂，当硼浓度达到 10^{18} atoms/cm^3 数量级时，无缩颈即可将位错密度降到很低。可以看出，重掺硼的籽晶可以有效抑制由于热冲击而产生的位错。随着籽晶中硼浓度的增加，抑制位错能力增强且位错传播能力减弱[18–19]。



Ellipse denotes the critical stress in Ge and B co-doped Si at concentrations of 4×10^{19} and 9×10^{18} atoms/cm^3, respectively.

图 10　900 ℃时 Cz—Si 晶体中 N、B、P、As、Sb、Ge 和 O 杂质浓度与产生 60°位错的临界应力变化关系曲线[11]

Fig. 10　Variation in the critical stress for generation of 60° dislocations at 900 ℃ against the concentration of N, B, P, As, Sb, Ge and O impurities in Cz—Si crystals[11]



(a) B concentrations in the grown crystals are 8×10^{18} atoms/cm^3　(b) B concentrations in the grown crystals are 2×10^{19} atoms/cm^3

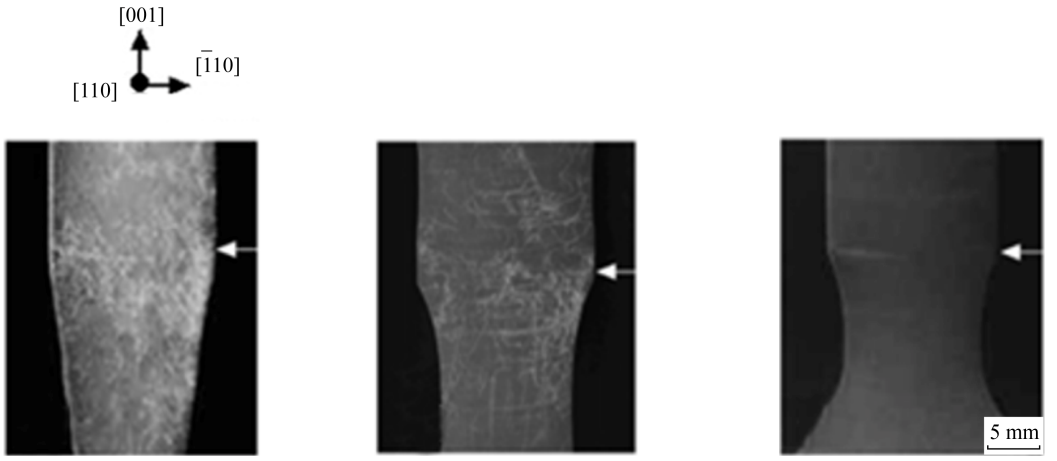
图 11　未掺杂的硅籽晶和重掺杂硼的硅晶体之间界面附近的 X 射线形貌图像[8]

Fig. 11　Typical X-ray topographic images near the interface between an undoped Si seed and a heavily B-doped Si crystal[8]

赵泽刚等[13]研究发现单晶硅片在 900 ℃热处理时，由于重掺硼对位错产生钉扎作用使位错的滑移需要更大的应力驱动，从而表现出轻掺硼硅片上的压痕位错发生了显著的滑移，重掺硼硅片上的压痕位错几乎不发生滑移。Yonenaga 等[31]的研究结果表明在重掺硼浓度高于 1×10^{19} atoms/cm^3 时可明显提高位错滑移的临界应力，且随着晶体硅中硼浓度的增加，Cz—Si 中的位错传播速率降低[30]，但掺杂浓度为 9×10^{19} atoms/cm^3 的重掺硼 Cz—Si 的位错运动速率高于轻掺硼 Cz—Si[35]。在 p 型硅中，掺硼硅在抑制位错方面表现良好。硼相对于镓和铟等受主杂质，不仅容易控制掺杂数量、准确获得目标电阻率、且纵向电阻率均匀性较好，还能得到极低的电阻率，是一种理想的掺杂剂。

2.4.2　锗　　锗在周期表中与硅是同族，锗掺杂有利于在不改变电阻率的情况下提高 Cz—Si 的强度。但锗杂质对位错的产生没有强烈的抑制作用[11–12, 36–37]。曾徵丹[38]发现浓度为 10^{20} atoms/cm^3 的锗掺杂并不会改变 Cz—Si 中 60°位错的运动方式，可能会使其运动速率提高，但是位错运动速率的变化非常小。此外，浓度为 10^{20} atoms/cm^3 的锗掺杂对 Cz—Si 中位错运动的临界应力也没有明显的影响。在其研究中，掺杂浓度为 10^{20} atoms/cm^3 的 Cz—Si 中位错运动的行为和普通 Cz—Si 非常类似，掺锗引入的晶格应力对位错运动的影响很小。Taishi 等[36]用重掺锗的籽晶生长 Cz—Si，如图 12 所示，发现当籽晶中的锗浓度超过 9×10^{19} atoms/cm^3 时，热冲击引起的位错得到抑制。而在图 13 中生长的晶体中锗浓度为

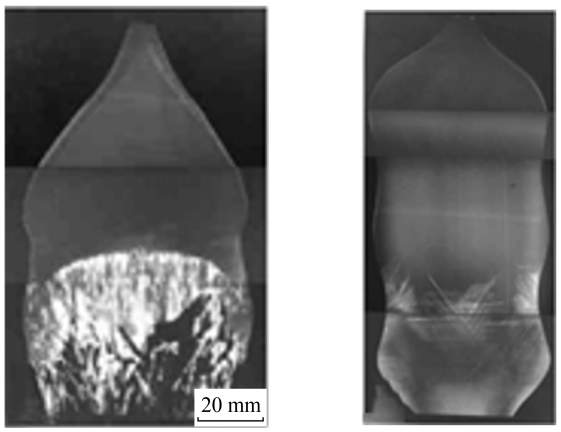
5.7×10^{20} atoms/cm^3 时，出现了晶胞生长。当锗浓度超过 2×10^{20} atoms/cm^3 时会发生滑移现象，而这与曾徵丹等[38]所报道的研究结果不同，但仍可以发现锗相对于硼，其对位错的作用较弱，需要更大的浓度才可能起到对位错的抑制作用，而更高的掺杂浓度会带来组分过冷和晶胞生长等一系列的问题，掺杂浓度较低又会对位错的作用不明显，这是因为在锗原子与位错之间的相互作用能较低，并且锗在硅中的扩散系数比氧的扩散系数低几个数量级[12]。



(a) Undoped (b) Ge concentrations in the seeds and grown crystals are 6×10^{19} atoms/cm^3 (c) Ge concentrations in the seeds and grown crystals are 9×10^{19} atoms/cm^3

图 12 在籽晶和生长晶体界面处不同浓度重掺锗的硅晶体的 X 射线形貌图[36]

Fig. 12 X-ray topographic images of heavily Ge-doped Si crystals at the interface of seed and grown crystal[36]



(a) Cellular growth due to constitutional supercooling occurred in the crystal with a Ge concentration of 5.7×10^{20} atoms/cm^3 (b) Slip generated in the crystal with a Ge concentration of 2.5×10^{20} atoms/cm^3

图 13 锗浓度超过 2×10^{20} atoms/cm^3 的重掺锗硅晶体的 X 射线形貌图[36]

Fig. 13 X-ray topographic images of heavily Ge-doped Si crystals with Ge concentration exceeded 2×10^{20} atoms/cm^3[36]

由 2.4.1 节可知，硼杂质对位错的钉扎作用显著，硼原子半径小于硅原子半径，锗原子半径大于硅原子半径。硼原子和锗原子分别在膨胀和压缩性质的基体中引入应变场以相互补偿它们的应变，从而在基体中形成稳定的复合物。有学者认为硅中的 Ge_4B 是稳定的[39]，这种稳定的复合物可以在基体中充当位错运动的强屏障[40]。Yonenaga[31]发现锗硼共掺的 Cz—Si 中位错的产生受到强烈抑制，掺锗的 Cz—Si 中位错的产生受到微弱抑制，也证明了硼掺杂以及锗和硼共掺杂对抑制位错滑移是有效的。另外，锗和硼共掺杂的 Cz—Si 的位错滑移速度低于掺硼、掺锗和未掺锗的 Cz—Si[40]。硼和锗共掺杂既能增强杂质对位错的钉扎作用，又能相互补偿晶格应变，因此将锗与硼的共掺杂可能会起到更好的抑制位错作用。

2.4.3 氮　氮杂质引起的位错固定可以通过解锁应力的增加直接证明，解锁应力是指位错运动的临界应力。事实证明，氮含量较高的单晶硅具有更大的解锁应力[41]，这意味着氮浓度的增加会导致更强的钉扎效果。李东升等[29]研究了掺氮 Cz—Si 中氮杂质对位错的影响，结果表明氮杂质对位错有着较强的钉扎作用。掺氮 Cz—Si 的位错激活能比未掺氮 Cz—Si 的要高。在同一温度下热处理时，掺氮 Cz—Si 中的位错的滑移距离均小于未掺氮 Cz—Si。Yonenaga[42]曾报道在高达 900 ℃的温度下，随着掺氮浓度的增加，位错产生的临界应力增大，而温度超过 900 ℃时，掺氮 Cz—Si 对位错产生的抑制作用

弱于未掺氮的Cz—Si。氮杂质会在位错处迅速偏析，位错同样也是 Cz—Si 中高浓度氧杂质的优先偏析点，会引起氮–氧络合物形成和位错的固定。Mezhennyi 等[43]提出氮掺杂晶体的强化是由氮在 Cz—Si 生长过程中对过饱和氧固溶体分解的影响引起的。因此，许多分散的氧化沉淀物在晶体中产生，阻碍位错的产生和传播。图 14 中每 1 点都对应 1 个位错在一定剪切应力值下的速率，可以看出重掺氮的 Cz—Si 的起始应力值大于未掺杂氮的 Cz—Si[44]。

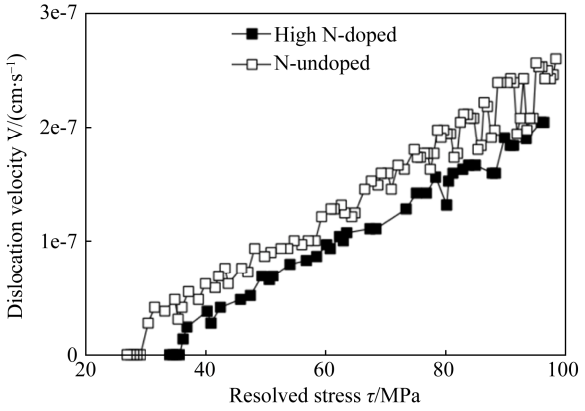


图 14　500℃条件下 Cz—Si 中单个 60°位错运动速率与应力的关系[44]

Fig. 14　Stress dependences of velocity of individual 60°-dislocations in Cz—Si at 500 ℃[44]

在温度升高时，分散的氮原子会在运动的位错处偏析，发展成柯氏气团或形成复合体。这些氮原子气团或复合体与位错具有很高的相互作用能，可以把位错紧紧钉扎。另外，分子动力学模型表明，氮与位错的结合能(16.6 eV/nm)略低于氧的结合能(18 eV/nm)[45]，也就是说氮杂质在含量较氧低 2 个数量级的情况下就能使激活能有所提高。尽管氮杂质本身对位错的固定化有很强的影响，但由于在硅晶体中的溶解度较低，这种影响是十分有限的。

2.4.4　磷与砷　　磷、砷均是常用的 *n* 型掺杂元素。浓度大于 10^{19} atoms/cm^3 的磷、砷掺杂，对 Cz—Si 表面刮痕引起的位错有抑制作用[11]，而且重掺砷比重掺磷 Cz—Si 表现出更低的位错滑移激活能[46]。Yuan 等[47]根据密度泛函理论(DFT)计算得出 Si—P 键的键能(328 KJ/mol)比 Si–As 键的键能(296 KJ/mol)更高，重掺磷比重掺砷的 Cz—Si 需要更高的临界应力才能使位错运动。曾徵丹[38]也在压痕实验中发现重掺磷 Cz—Si 中位错运动的临界应力明显增加而重掺砷则没有明显的影响。由于位错滑移过程中杂质原子的钉扎作用，重掺磷和重掺砷都减小了压痕诱生位错的滑移距离。如图 15 所示，重掺磷有效的提高了位错运动的临界应力，但随着温度的升高显示出降低的趋势，而重掺砷与轻掺磷 Cz—Si 的临界应力十分接近。在理论上，磷和砷同氧一样对位错具有较强的钉扎作用[48]，而且砷几乎不引起晶格应变[38]，但相较于氧原子，它们的扩散系数很低，所以对位错的钉扎作用并没有十分强烈[49]。并且 *n* 型重掺可能会导致 Cz—Si Fermi 能级发生变化，增加位错扭折对的形成，促进位错的滑移。所以掺杂磷、砷的 Cz—Si 中位错运动受到抑制也有可能和重掺 Cz—Si 中更高密度的原生沉淀有关，另外硅内的复合沉淀同样可能会与发展的位错相遇从而阻挡了位错的运动。

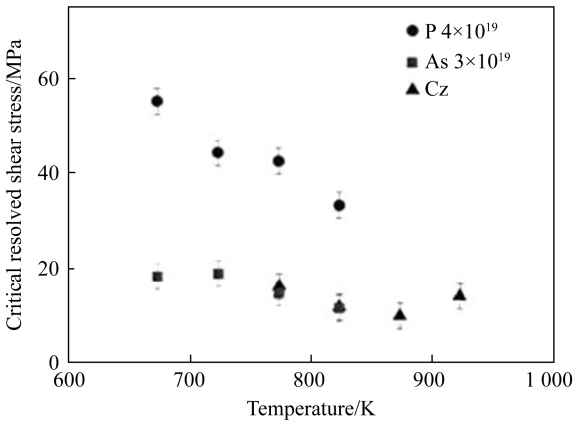


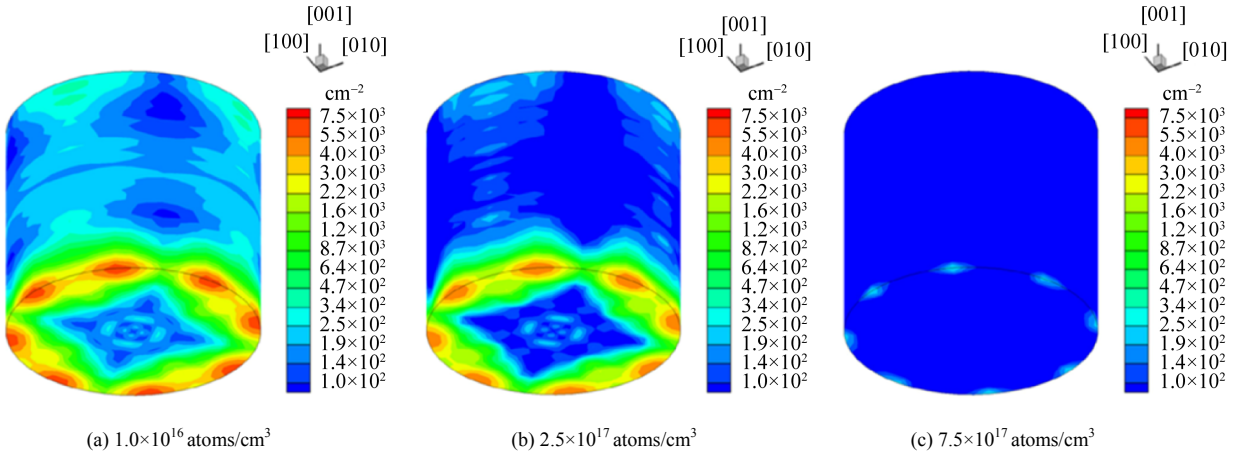
图 15　重掺磷(圆点)、重掺砷(方块)和轻掺磷(三角形) Cz—Si 中 60°位错滑移的临界应力随温度变化关系[38]

Fig. 15　Dependence of critical resolved shear stress for 60° dislocation motion on temperature for heavily *P*-doped (circle), As-doped (square) and Cz (triangle) silicon[38]

2.4.5　氧　　氧在 Cz—Si 中并非人为掺杂的杂质，硅中的氧主要来自坩埚的污染。在集成电路制造的热处理过程中，过饱和的间隙氧原子会聚集成氧沉淀[12]，通常，Cz—Si 在经历热处理时硅片的翘曲较小，这是由于 Cz—Si 中的间隙氧原子对位错的钉扎效应抑制了位错的产生和增殖。在晶体生长过程中一旦有位错生成，位错将很快发生滑移并增殖，而位错的移动会加速氧原子聚集的速度形成氧沉淀。因此，在 Cz—Si 生长过程中，由于位错产生的氧沉淀数量相比于单纯由于热历史产生的氧沉淀会有大量的增加[50]。被氧原子钉扎的位错滑动所需的解锁应力不仅取决于温度，还取决于扩散到位错核心的间隙氧原子的数量[51]。Fukushima 等[52]

基于 Alexander–Haasen–Sumino 模型，通过数值分析来阐明氧对 Cz—Si 中位错增殖的影响。结果表明退火后 Cz—Si 中的位错密度随着氧原子浓度的增加而降低，如图 16 所示。这可由间隙氧原子与解锁应力的关系得到解释：位错的固定在很大程度上取决于氧沉淀的大小和密度[53–54]，随着氧浓度的增加，解锁应力也随之增加，因此位错运动速度降低了。曾徵丹[38]通过对压痕诱生滑移位错的研究表明，高密度氧沉淀对 Cz—Si 中位错的滑移有明显的抑制作用，并且氧沉淀密度越高，尺寸越大，对位错滑移的抑制作用越强。同时从分散和沉淀强化机理的角度定量研究了位错尺寸与氧沉淀密度和尺寸的相关性，发现与分散强化机制相比，沉淀强化机制更适合说明氧沉淀对位错的固定作用[55]。

氧原子在硅中聚集所形成的氧沉淀，增强了 Cz—Si 的机械性能，但同时氧原子也会形成热施主，使硅片的电阻率严重不稳定。另外，在具有不同掺杂的 Cz—Si 中，对位错的固定都可能含有氧原子对位错的钉扎，氮杂质的存在就会导致更多的氧沉淀生成[50]，可能包含了氧原子和其他杂质原子同时对位错产生的钉扎作用。然而在掺杂的 Cz—Si 中，杂质原子对氧扩散行为的影响及机理尚未被很好的理解，很多研究结果甚至相互矛盾，影响了掺杂原子与氧原子对位错钉扎作用的解释。这就为 Cz—Si 中位错与其他掺杂元素关系的研究增添了很大的不确定性。只有实现在研究掺杂元素过程中尽量去除或者弱化其他杂质的影响，例如借助吸杂工艺等，才有可能实现对杂质与位错相互作用的进一步认知。



(a) 1.0×10^{16} atoms/cm^3 (b) 2.5×10^{17} atoms/cm^3 (c) 7.5×10^{17} atoms/cm^3

图 16 不同氧浓度下硅晶体退火后位错的三维分布[52]

Fig. 16 Three-dimensional distributions of dislocations in silicon crystals at different oxygen concentrations after the start of the annealing process[52]

表 1 比较了几种杂质抑制位错的能力以及它们对位错产生抑制作用时的浓度量级。由表 1 可见，硼、氮、磷、砷、氧具有显著的钉扎位错能力，氮浓度为 10^{15} atoms/cm^3 时的钉扎作用与硼浓度为 10^{18} atoms/cm^3 相当。氮比氧具有更强的钉扎位错能力，磷和砷的钉扎效应也比氧强，不过磷的扩散系数很小，比氧的扩散系数小 3 个数量级，而砷的扩散系数比磷更小，因此它们在 Cz—Si 中对位错抑制程度不是很理想。磷和硅原子的原子半径差异要大于砷和硅的原子半径差异。砷掺杂引起的晶格畸变微乎其微，相比之下，磷掺杂引起的晶格畸变则较显著。硼对位错的钉扎能力要大于氧、磷和砷杂质，锗已被诸多研究证明[36–37, 49, 56]，其对位错的抑制作用并不明显。在硼锗共掺中锗可以起到与硼相互补偿晶格应变的作用，因此硼锗共掺可有效抑制位错且有利于防止硼掺杂带来的晶格失配。从杂质浓度与位错抑制能力的关系进行分析，杂质对位错的钉扎可能不是来源于单个杂质原子沿位错的弥散，有可能是来源于杂质原子团与位错之间的交互作用，而这还有待大量的研究来验证。

这些杂质元素通过与位错的相互作用对 Cz—Si 的性能会产生重要影响。氧杂质能提升抗热应力引起的滑移和翘曲能力是熟知的事实。此外，掺氮、锗、锗硼共掺等可以提高硅材料的机械性能，掺入的电活性杂质如硼、磷、砷可以实现控制电阻率的需要，也可能影响硅材料的力学性能。这对于确保外延硅片的质量乃至器件制造来说都具有十分重要的意义。

表 1　不同杂质对位错抑制程度以及对应浓度的比较

Table 1　Comparison of different impurities on suppression of the dislocation and corresponding concentration

Impurity	Type	Concentration/(atoms/cm^3)	Ability of suppress dislocation
Boron	*p*-type doping	10^{18}	Strong
Germanium		10^{19}–10^{20}	Weak
Boron and Germanium	*p*-type doping	Boron: 10^{18} Germanium: 10^{19}	Strong
Phosphorus	*n*-type doping	10^{19}	Relatively weak
Arsenic	*n*-type doping	10^{19}	Relatively weak
Nitrogen	*n*-type doping	10^{15}	Strong
Oxygen		10^{17}	Relatively strong

3　总结与展望

Cz—Si 正朝着超重大尺寸的方向发展，因而形成位错的风险也在增大。位错会降低太阳电池的光电转换效率，劣化单晶硅的机械性能，降低大规模集成电路器件的成品率。无论是半导体工艺还是太阳电池的应用，对 Cz—Si 质量的要求越来越高，而位错的影响因素众多，是一种难以避免且十分常见的缺陷。本工作介绍了位错的形成及运动机理，对 Cz—Si 中籽晶热冲击、固液界面、晶体直径以及杂质对位错的影响在国内外的研究现状进行了综述。结果表明：1) 热冲击引起的位错若不能以超过位错传播速度进行回熔，则会延伸至生长的晶体中，采用缩颈技术可使位错排出生长晶体，对于无缩颈大尺寸 Cz—Si，通过预热籽晶减小接触时的温差或通过掺杂等方式可抑制热冲击引起的位错；2) 固液界面受到多种因素的影响易形成位错，生长过程中固液界面不同形状对位错的影响不同，固液界面的演变和{111}边缘面的形成，可能促进过冷区域产生并中断顶锥生长，从而增加了在{111}边缘面和粗糙固液界面之间的边界处形成位错的概率；3) 大直径单晶硅具有更大的温度梯度，带来了更高的热应力，晶体直径的波动也会增大局部热应力导致位错产生，而这种波动无法避免，通过减小生长过程中晶体直径的波动频率和振幅，控制侧壁散热，有利于降低位错形成的风险，而这依赖于生长设备稳定性的提升；4) 掺杂是抑制位错的形成与运动的有效方法，硼、锗、氮、磷、砷和氧杂质对位错都起着不同程度的抑制作用，其主要原因在于杂质原子对位错的钉扎效应，但不少研究报道的结果或数据存在争议与矛盾，杂质原子相互作用以及产生的沉淀物影响位错形成与运动的确切机理仍不完全清楚，过去开发的不同理论仍无法解释所有实验结果。

面对尺寸逐渐增大的 Cz—Si，无位错生长将成为高质量高产率单晶硅生长的重要挑战，探寻除缩颈以外的新方法或结合传统缩颈工艺与新技术互补，将会成为研究单晶硅位错的新增长点。为了更完善的解决 Cz—Si 中位错缺陷对单晶硅质量的影响，仍需进行以下探索研究：1) 缩颈工艺在未来仍会是消除位错的重要手段，但细颈难以支撑更大更重的 Cz—Si，因此针对增大细颈强度的研究十分必要；2) 对热场结构进行优化设计同样是减少位错的一种重要手段，针对大尺寸 Cz—Si，在硅棒上部设置保温罩以减小硅棒内的温度梯度，有利于解决高热应力引发的位错问题；3) 杂质对位错影响的研究仍有较大局限，一方面研究范围小，集中在少数使硅片形成特殊性能的杂质元素，杂质的研究范围仍需拓广，另一方面研究结果推广性差，目前的研究多集中在实验室规模，缺乏与工业规模大尺寸 Cz—Si 的结合，其应用性会大打折扣，且 Cz—Si 中杂质与位错所表现的特征可能会存在偏差，对于杂质对位错影响的研究还有赖于大量工业规模的实验与检测；4) 已有研究指出，在一定温度条件下，重掺锑的 Cz—Si 提升了位错的临界应力[11, 46]，锑位于第五主族，为电活性杂质，锡位于第四主族，为非电活性杂质，他们的原子半径相近且化学性质相似，然而研究锑、锡杂质对位错影响的报道较少，它们对位错的影响以及和氧共同作用于位错的机理尚不完善，此外，由于 Cz—Si 中会存在原生沉淀以及杂质与氧或其他元素形成的复合物，因此研究同时掺杂两种及以上的杂质与位错的相互作用，或在减小其他杂质的影响下，研究单一杂质对位错影响具有重要意义；5) 建立包含杂质、位错并考虑分凝现象对浓度场影响的全耦合模型，通过数值模拟更准确的预测 Cz—Si 中位错的解锁应力，有助于为实际研究应用提供有力指导；6) 建立从宏观到微观的连续模型，从模拟到实验，在动力学和热力学等方

面进行综合分析，有助于深入、全面系统的认识杂质与位错的相互作用。

参考文献:

[1] WANG P, CUI C, YANG D R, et al. Seed–assisted growth of cast–Mono silicon for photovoltaic application: Challenges and Strategies[J]. Sol RRL, 2020, 4(5): 1900486.

[2] VORONKOV V V. Fundamentals and engineering of the Czochralski growth of semiconductor silicon crystals[J]. Compr Semicon Sci Technol, 2011, 3: 81–169.

[3] POLMAN A, KNIGHT M, GARNETT E C, et al. Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges[J]. Science, 2016, 352(6283): aad4424.

[4] STOCKMEIER L, LEHMANN L, MILLER A, et al. Dislocation formation in heavily As–doped Czochralski grown silicon[J]. Cryst Res Technol, 2017, 46(8): 1600373.

[5] DASH W C. Growth of silicon crystals free from dislocations[J]. J Appl Phys, 1959, 30(4): 459–474.

[6] DASH W C. Gold–Induced climb of dislocations in silicon[J]. J Appl Phys, 1960, 31(12): 2275–2283.

[7] STOCKMEIER L, KRANERT C, RAMING G, et al. Edge facet dynamics during the growth of heavily doped *n*-type silicon by the Czochralski-method[J]. J Cryst Growth, 2018, 491(1): 57–65.

[8] TAISHI T, HUANG X M, YONENAGA I, et al. Behavior of the edge dislocation propagating along the growth direction in Czochralski Si crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2005, 275(1/2): e2147–e2153.

[9] CHAO C K, HUNG S Y. Stress analysis in the vertical Bridgman growth with the modified thermal boundary condition[J]. J Cryst Growth, 2003, 256(1/2): 107–115.

[10] SUMINO K, YONENAGA I. Interactions of impurities with dislocations: mechanical effects[J]. Solid State Phenom, 2002, 85/86: 145–176.

[11] YONENAGA I. Dislocation–impurity interaction in Si[J]. Mater Sci Eng B, 2005, 124–125(5): 293–296.

[12] YU X G, CHEN J H, MA X Y, et al. Impurity engineering of Czochralski silicon[J]. Mater Sci Eng R, 2013, 74(1): 1–33.

[13] 赵泽钢. 直拉硅单晶压痕位错的运动[D]. 浙江: 浙江大学, 2015.
ZHAO Zegang. Motion of indentation dislocations in Czochralski silicon (in Chinese, dissertation). Zhejiang: Zhejiang University, 2015.

[14] JONES R. Do we really understand dislocations in semiconductors?[J]. Mater Sci Eng B, 2000, 71(1): 24–29.

[15] 刘恩科, 朱秉生. 半导体物理学[M]. 北京: 电子工业出版社, 2011.

[16] 张国栋, 翟慎秋, 崔红卫, 等. 半导体单晶生长过程中的位错研究[J]. 人工晶体学报, 2007, 36(2): 61–67.
ZHANG Guodong, ZHAI Shenqiu, CUI Hongwei, et al. J Synth Cryst (in Chinese), 2007, 36(2): 61–67.

[17] HUANG X M, TAISHI T, YONENAGA I, et al. Dislocation-free B-doped Si crystal growth without dash necking in Czochralski method: influence of B concentration[J]. J Cryst Growth, 2000, 213(3/4): 283–287.

[18] TAISHI T, HOSHIKAWA K, OHNO Y, et al. Behavior of dislocations due to thermal shock and critical shear stress of Si in Czochralski crystal growth[J]. Phys B, 2009, 404(23/24): 4612–4615.

[19] TAISHI T, HUANG X M, WANG T F, et al. Behavior of dislocations due to thermal shock in B-doped Si seed in Czochralski Si crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2002, 241: 277–282.

[20] NOGHABI O A, JOMâA M, M'HAMDI M. Analysis of W–shape melt/crystal interface formation in Czochralski silicon crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2013, 362: 77–82.

[21] FRIEDRICH J, JUNG T, TREMPA M, et al. Considerations on the limitations of the growth rate during pulling of silicon crystals by the Czochralski technique for PV applications[J]. J Cryst Growth, 2019, 524: 125168.

[22] TAISHI T, OHNO Y, YONENAGA I, et al. Influence of seed/crystal interface shape on dislocation generation in Czochralski Si crystal growth[J]. Phys B, 2007, 401–402(15): 560–563.

[23] TAISHI T, OHNO Y, YONENAGA I. Constitutional supercooling in heavily As-doped Czochralski Si crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2014, 393(1): 42–44.

[24] 苏文佳, 左然. 双加热器移动热屏式直拉单晶炉. CN Patent, 102162123A [P]. 2011–08–24.
SU Wenjia, ZUO Ran. A CZ furnace with a moving heat shield and two heaters. CN Patent, 102162123A (in Chinese). 2011–08–24.

[25] 张学强, 方丽霞, 郭云鹏. 太阳能单晶硅位错密度<3000 个/cm^2 的检测方法研究[J]. 科技资讯, 2014, 12(35): 75.
ZHANG Xueqiang, FANG Lixia, GUO Yunpeng. Sci Technol Info (in Chinese), 2014, 12(35): 75.

[26] NOGHABI O A, M'HAMDI M, JOMâA M. Impact of diameter fluctuations on thermal stresses during Czochralski silicon growth[J]. J Cryst Growth, 2013, 362: 312–318.

[27] NOGHABI O A, M'HAMDI M. Anisotropic study of thermal stresses induced by diameter fluctuation during Czochralski silicon single crystal growth[J]. J Cryst Growth, 2014, 400: 1–6.

[28] TAISHI T, HUANG X M, YONENAGA I, et al. Dislocation-free Czochralski Si crystal growth without a thin neck: dislocation behavior due to incomplete seeding[J]. J Cryst Growth, 2003, 258(1/2): 58–64.

[29] 李东升, 杨德仁, 朱爱平, 等. 氮杂质对直拉单晶硅中位错的作用[J]. 半导体学报, 2001, 22(11): 1401–1405.
LI Dongsheng, YANG Deren, ZHU Aiping, et al. Chin J Semicond (in Chinese), 2001, 22(11): 1401–1405.

[30] YONENAGA I, TAISHI T, HUANG X M, et al. X–ray topographic observation of dislocation generation at the seed/crystal interface of Czochralski-grown Si highly doped with B impurity[J]. Mater Sci Eng B, 2002, 91/92(30): 192–195.

[31] YONENAGA I. Dislocation behavior in heavily impurity doped Si[J]. Scr Mater, 2001, 45(11): 1267–1272.

[32] SUMINO K, YONENAGA I. Interactions of impurities with dislocations: mechanical effects[J]. Solid State Phenom, 2001, 85/86: 145–176.

[33] VEGARD L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atom[J]. Zeitschrift für Physik, 1921, 5: 17–26.

[34] TAISHI T, HUANG X M, FUKAMI T, et al. Dislocation–free Czochralski Si crystal growth without the Dash-necking process: growth from undoped Si melt[J]. J Appl Phys, 2000, 39(3 A/B): L191–L194.

[35] 赵泽钢, 赵剑, 马向阳, 等. 重掺硼对直拉单晶硅片上压痕位错运动的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(3): 345–347+361.
ZHAO Zegang, ZHAO Jian, MA Xiangyang, et al. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2016, 34(3): 345–347+361.

[36] TAISHI T, HUANG X M, YONENAGA I, et al. Dislocation behavior in heavily germanium-doped silicon crystal[J]. Mater Sci Semicond Process, 2002, 5(4/5): 409–412.

[37] YONENAGA I, TAISHI T, HUANG X M, et al. Dislocation–impurity interaction in Czochralski-grown Si heavily doped with B and Ge[J]. J Cryst Growth, 2005, 275(1/2): e501–e505.

[38] 曾徽丹. 杂质对直拉硅单晶力学性能的影响[D]. 浙江: 浙江大学, 2011.
Effects of impurities on the mechanical properties of Czochralski silicon (in Chinese, dissertation). Zhejiang: Zhejiang University, 2011.

[39] KAWASAKI T, KATAYAMA–YOSHIDA H. Valence control method of co-doping for the fabrication of metallic silicon from the first-principles calculations[J]. Phys B, 2001, 302/303: 163–165.

[40] YONENAGA I, TAISHI T, HUANG X M, et al. Dynamic characteristics of dislocations in highly boron-doped silicon[J]. J Appl Phys, 2001, 89(10): 5788.

[41] MURPHY J D, ALPASS C R, GIANNATTASIO A, et al. Nitrogen in silicon: Transport and mechanical properties[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B, 2006, 253(1): 113–117.

[42] YONENAGA I. Nitrogen effects on generation and velocity of dislocations in Czochralski-grown silicon[J]. J Appl Phys, 2005, 98(2): 023517.

[43] MEZHENNYI M V, MILVIDSKI M G, REZNIK V Y, et al. Generation and motion of dislocations in nitrogen-doped silicon single crystals[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(48): 12903–12908.

[44] ORLOV V I, IUNIN Y L, BADYLEVICH M, et al. Influence of Nitrogen on Dislocation Mobility in Czochralski Silicon[J]. Solid State Phenom, 2003, 95/96: 465–472.

[45] SUMINO K, YONENAGA I, IMAI M, et al. Effects of nitrogen on dislocation behavior and mechanical strength in silicon crystals[J]. J Appl Phys, 1983, 54(9): 5016–5020.

[46] 袁康. 重掺杂对直拉硅单晶机械性能的影响[D]. 浙江: 浙江大学, 2018.
YUAN Kang. Effects of heavy doping on the mechanical properties of Czochralski silicon wafers (in Chinese, dissertation). Zhejiang: Zhejiang University, 2018.

[47] YUAN K, SUN Y X, LU Y H, et al. Comparison on mechanical properties of heavily phosphorus– and arsenic-doped Czochralski silicon wafers[J]. AIP Adv, 2018, 8(4): 045301.

[48] YONENAGA I. Impurity effects on dislocation activities in Si[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14(48): 13179.

[49] YONENAGA I. Dislocation behavior in highly impurity-doped Si[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2001, 12(4/6): 285–288.

[50] 李东升, 杨德仁, S.PIZZINI. 直拉硅单晶中位错的光致发光[J]. 半导体学报, 2004, 25(9): 1104–1108.
LI Dongsheng, YANG Deren, S.Pizzini. Chin J Semicond (in Chinese), 2004, 25(9): 1104–1108.

[51] GIANNATTASIO A, SENKADER S, AZAM S, et al. The use of numerical simulation to predict the unlocking stress of dislocations in Cz—silicon wafers[J]. Microelectron Eng, 2003, 70(1): 125–130.

[52] FUKUSHIMA W, HARADA H, MIYAMURA Y, et al. Effect of oxygen on dislocation multiplication in silicon crystals[J]. J Cryst Growth, 2018, 486(15): 45–49.

[53] ONO T, SUGIMURA W, KIHARA T, et al. Wafer strengthening and slip generation behavior in 300 mm wafers[J]. ECS Trans, 2006, 2(2): 109–122.

[54] ZENG Z D, MA X Y, CHEN J H, et al. Effect of oxygen precipitates on dislocation motion in Czochralski silicon[J]. J Cryst Growth, 2010, 312(2): 169–173.

[55] ZENG Z D, CHEN J H, ZENG Y H, et al. Immobilization of dislocations by oxygen precipitates in Czochralski silicon: Feasibility of precipitation strengthening mechanism[J]. J Cryst Growth, 2011, 324(1): 93–97.

[56] WU J N, STANDLEY R W, FLORES K M. Impact of germanium doping on the mechanical strength of low oxygen concentration Czochralski silicon wafers[J]. Philos Mag, 2020: 1–16.