

УДК 536.24: 621.746

ЗАВИСИМОСТИ ФОРМЫ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И СКОРОСТИ РОСТА СЛИТКА КРЕМНИЯ ОТ РЕЖИМА ТЕПЛООБМЕНА В МЕТОДЕ БРИДЖМЕНА — СТОКБАРГЕРА

П. В. Антонов, В. С. Бердников

Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск
E-mail: berdnikov@itp.nsc.ru

Численно исследован сопряженный теплообмен при выращивании кристаллов мультикремния в плоскодонных тиглях по методу Бриджмена — Стокбаргера. С учетом теплоты фазового перехода решены нестационарные уравнения конвективного теплообмена в области, занятой расплавом кремния, а также уравнения теплопроводности в массиве затвердевшего кремния и в стенках графитового тигля правильной цилиндрической формы. Проведено сравнение процессов кристаллизации в режиме нестационарной теплопроводности и режиме термогравитационной конвекции.

Ключевые слова: кремний, рост кристаллов из расплава, метод Бриджмена — Стокбаргера, сопряженный конвективный теплообмен, учет теплоты фазового перехода, численное моделирование, метод конечных элементов.

Введение. Солнечная энергетика — одно из активно развиваемых направлений альтернативной энергетики — имеет перспективы стать основой крупномасштабной электроэнергетики будущего [1, 2]. В настоящее время главными ограничениями на пути развития солнечной энергетики являются дефицит кремния на мировом рынке и высокая цена моно- и мультикремния, который является основным материалом для изготовления фотоэлектрических преобразователей [1, 2]. Вследствие этого для организации массового производства и применения систем, использующих энергию солнца, необходимо создание оптимальных технологий получения кремния солнечного качества, обеспечивающих очень существенное снижение его стоимости и стоимости фотоэлектрических модулей. Один из возможных вариантов новой технологии основан на глубокой очистке (рафинировании) металлургического кремния и получении из него слитков мультикремния достаточно высокого качества в плоскодонных тиглях по методу Бриджмена — Стокбаргера [3–5]. Для этого необходимо добиться приемлемого КПД преобразования при достаточно низкой стоимости слитков и пластин мультикремния [3].

Технология, в основу которой положен метод Бриджмена, разрабатывалась в предположении, что при охлаждении контейнера с расплавом со дна можно подавить свободную конвекцию и обеспечить условия роста кристалла в диффузионном режиме (в режиме нестационарной теплопроводности) с плоским фронтом кристаллизации и высокой одно-

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 12-08-00487), а также в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 34-2009 и проекта СО РАН № П.7.5.10.

© Антонов П. В., Бердников В. С., 2012

родностью радиального распределения электрофизических свойств кристалла. Практика показывает, что во всех методах направленной кристаллизации рост кристаллов с плоским фронтом обеспечивает наиболее однородное радиально-азимутальное распределение электрофизических свойств в плоскости, нормальной к направлению роста [6]. Однако вследствие различия теплопроводностей расплава кремния и материала тигля в системе с донным охлаждением неизбежно возникают радиальные градиенты температуры, вызывающие появление конвективных течений в расплаве [4]. В то же время хорошо известно, что в зависимости от значений числа Рэлея равномерное вращение неизотермической гидродинамической системы, находящейся в поле силы тяжести, приводит либо к снижению интенсивности конвективного течения, либо к повышению порогов ее устойчивости [7]. Согласно работе [5] при равномерном вращении тигля можно добиться того, чтобы рассматриваемая система находилась в режиме, близком к режиму теплопроводности.

По мере развития технологии становится ясно, что конвективный тепло- и массообмен не только оказывает влияние на радиальную неоднородность электрофизических свойств в кристаллах, но и способствует уносу отторгаемых от фронта кристаллизации примесей и, следовательно, дополнительной очистке исходного материала. Это необходимо учитывать при использовании исходного расплава с низкой степенью очистки, поэтому основными задачами фундаментальных исследований являются изучение основных свойств конвективного течения в условиях сопряженного теплообмена, оценка роли гидродинамики расплава в формировании формы фронта на различных стадиях роста кристалла и в процессах массообмена вблизи фронта кристаллизации; поиск технологически приемлемых способов управления гидродинамикой и конвективным тепло- и массообменом на различных стадиях процесса получения слитка. Для оптимизации процесса необходимо обоснованно подобрать начальный перегрев расплава относительно температуры кристаллизации, при заданной геометрии теплового узла подобрать или регулировать продольный градиент температуры в печи и на внешней поверхности стенок тигля, подобрать скорость опускания тигля. Дополнительным способом управления является подбор скорости вращения тигля.

Поскольку вследствие характерных для данного процесса высоких температур (температура кристаллизации кремния равна $1410\text{ }^{\circ}\text{C}$, перегрев расплава в начале процесса может достигать $50\text{ }^{\circ}\text{C}$) прямые экспериментальные исследования являются трудоемкими и дорогостоящими, процессы теплообмена, протекающие в системе, целесообразно исследовать численно.

Цель настоящей работы — установить зависимости формы фронта кристаллизации и скорости роста кристалла кремния от режима теплообмена (режима нестационарной теплопроводности или режима термогравитационной конвекции), а также выяснить, какой из этих режимов технологически более предпочтителен. Работа является продолжением и развитием работы [4], в которой численно исследована начальная стадия процесса кристаллизации. С использованием усовершенствованной методики расчеты проводились до стадии полного затвердевания всего расплава в тигле. Расчеты выполнены для геометрии, близкой к используемой в Институте геохимии СО РАН в технологических экспериментах, при заданных радиусе и толщине стенок тигля, а также при фиксированной начальной толщине слоя расплава [2–4].

Постановка задачи и метод решения. При выращивании кристаллов мультикремния методом Бриджмена в технологических условиях тигель с расплавом кремния сначала выдерживается в верхней части печи (стадия плавления шихты и гомогенизации расплава), имеющей цилиндрическую форму, затем медленно опускается из зоны с постоянной температурой стенок печи в зону, где температура стенок уменьшается по линейному закону. При этом начинается выхолаживание дна тигля, и при достижении

на его внутренней поверхности температуры, чуть меньшей температуры кристаллизации кремния, начинается зарождение кристалла. Тигель — контейнер из графита марки МПГ-6-1, имеющий форму цилиндра с одинаковой толщиной стенок и дна. Расплав кремния заполняет тигель до заданного уровня H . Свободное пространство в тигле — между его крышкой и свободной поверхностью расплава кремния — заполнено газом аргоном.

Задача рассматривается в осесимметричной постановке. Границу раздела расплав — газ задаем плоской и недеформируемой. Изменением плотности кремния при переходе из одного агрегатного состояния в другое пренебрегаем, как часто принято в качестве первого приближения при решении задачи Стефана [8, 9]. Совокупный объем закристаллизованного кремния и расплава полагаем постоянным, а область, занятую кремнием, — не меняющей своей геометрии. Будем считать, что теплообмен через газовую прослойку над свободной поверхностью расплава происходит только за счет теплопроводности. Задача решается в приближении Буссинеска в системе координат, связанной с тиглем. В этом случае процесс опускания тигля заменяется равноценным процессом выхолаживания дна при движении с постоянной скоростью вдоль внешней поверхности стенки тигля точки излома профиля температуры, т. е. точки перехода от участка с линейным распределением температуры (в придонной области) к участку с постоянным значением температуры в верхней части стенки тигля. Задача решается в составной расчетной области $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2 \cup \Omega_3 \cup \Omega_4$, схема которой представлена на рис. 1. Физические характеристики материалов представлены в таблице [9–14].

В стенках тигля, в кристалле и в газовой прослойке перенос тепла осуществляется за счет теплопроводности. Соответственно в областях Ω_i ($i = 1, 3, 4$) решается уравнение теплопроводности

$$c_i \rho_i \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda_i \text{grad } T),$$

где c_i, ρ_i, λ_i — теплоемкость, плотность и теплопроводность материала, соответствующего конкретной области.

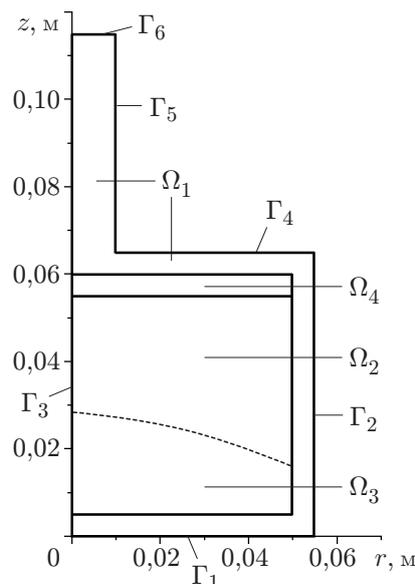


Рис. 1. Схема расчетной области:

штриховая линия — граница раздела расплав — кристалл кремния; Ω_1 — стенки тигля (графит); Ω_2 — область, занятая расплавом кремния; Ω_3 — область, занятая закристаллизовавшимся кремнием; Ω_4 — область, занятая аргоном

Физические свойства материалов

Материал	λ , Дж/(м·с·К)	ρ , кг/м ³	c_p , Дж/(кг·К)	ν , м ² /с	β , К ⁻¹	L , Дж/кг
Аргон	0,055	1,57	521,8	—	—	—
Графит	95	1820	710	—	—	—
Кремний (расплав)	42,9	2550	1099,95	$3,48 \cdot 10^{-7}$	$6,68 \cdot 10^{-5}$	$1,105 \cdot 10^6$
Кремний (кристалл)	30,15	2550	714	—	—	—

Примечание. λ — теплопроводность, ρ — плотность, c_p — удельная теплоемкость, ν — кинематическая вязкость, β — коэффициент объемного расширения, L — теплота кристаллизации.

Конвективный теплообмен в расплаве описывается системой уравнений Навье — Стокса, энергии и неразрывности, которые в переменных температура — функция тока — вихрь сводятся к системе

$$\begin{aligned} \frac{d\omega}{dt} + \frac{\omega}{r} \frac{\partial\psi}{\partial z} &= \nu \left(\frac{\partial^2\omega}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\omega}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\omega}{\partial r} - \frac{\omega}{r^2} \right) - \beta g \frac{\partial T}{\partial r}, \\ \frac{\partial^2\psi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} + \omega &= 0, \\ c_p \rho \frac{dT}{dt} &= \text{div} (\lambda \text{grad } T), \end{aligned} \quad (1)$$

где функция тока и вихрь связаны с компонентами скорости следующими соотношениями:

$$\omega = \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial r}, \quad v_r = -\frac{\partial\psi}{\partial z}, \quad v_z = \frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi)}{\partial r}.$$

Границу между подобластями Ω_i и Ω_j обозначим через Γ_{ij} , если рассматриваем ее как границу области Ω_i , и через Γ_{ji} , если рассматриваем ее как границу области Ω_j . Тогда краевые условия задачи можно записать следующим образом.

1. На границах раздела сред тигель — расплав, тигель — кристалл, тигель — газ, расплав — газ, кристалл — газ задаются условия идеального теплового контакта, т. е. на указанных границах температура и тепловой поток являются неразрывными:

$$\begin{aligned} T|_{\Gamma_{i1}} &= T|_{\Gamma_{1i}}, \quad \lambda_i \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{i1}} = \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{1i}}, \quad i = 2, 3, 4, \\ T|_{\Gamma_{24}} &= T|_{\Gamma_{42}}, \quad \lambda_2 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{24}} = \lambda_4 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{42}}. \end{aligned}$$

2. На границе раздела расплав — кристалл задаются условия Стефана

$$T|_{\Gamma_{32}} = T|_{\Gamma_{23}}, \quad -\lambda_3 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{32}} = -\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{23}} + \rho Lv, \quad (2)$$

где v — скорость перемещения точки, лежащей на границе раздела фаз, в направлении нормали к фронту кристаллизации; L — скрытая теплота фазового перехода.

3. На внутренней поверхности стенок тигля задаются условия непротекания и прилипания, т. е. равенство нулю всех компонент скорости. Следовательно,

$$\psi|_{\Gamma_{21}} = 0, \quad \frac{\partial\psi}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{21}} = 0.$$

Аналогичные условия задаются на границе кристалл — расплав:

$$\psi|_{\Gamma_{23}} = 0, \quad \frac{\partial\psi}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{23}} = 0.$$

4. На внутренней поверхности стенок тигля задаются следующие условия для вихря:

$$\omega|_{S_1} = \frac{\partial v_r}{\partial z}, \quad S_1 = \{0 \leq r \leq R_c - L_c, \quad z = L_c\},$$

$$\omega|_{S_2} = -\frac{\partial v_z}{\partial r}, \quad S_2 = \{r = R_c - L_c, \quad L_c \leq z \leq H\},$$

где R_c — внешний радиус тигля; L_c — толщина стенок и дна тигля; H — высота, до которой тигель заполнен расплавом. На границе кристалл — расплав условия для вихря имеют вид

$$\omega|_{\Gamma_{23}} = \frac{\partial v_r}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial r}.$$

5. В предположении, что на свободной границе расплав — газ трение отсутствует, а граница является плоской и недеформируемой, имеем

$$\omega|_S = 0, \quad \psi|_S = 0, \quad S = \{0 \leq r \leq R_c - L_c, \quad z = H\}.$$

6. На верхней части штока, на дне тигля и на его боковой стенке температура считается известной. На верхней части штока температура является постоянной, а на дне тигля она линейно уменьшается со временем:

$$T|_{\Gamma_6} = T^*, \quad T|_{\Gamma_1} = T^* - v^* \nabla T^* t$$

(T^* — температура в горячей зоне печи; v^* — скорость опускания тигля; ∇T^* — градиент температуры в печи). На внешней поверхности боковой стенки тигля имеют место смещение излома профиля температуры и увеличение длины участка с линейным распределением температуры во времени:

$$T|_{S_1} = \nabla T^* z + T^* - v^* \nabla T^* t, \quad S_1 = \{r = R_c, \quad 0 \leq z \leq v^* t\},$$

$$T|_{S_2} = T^*, \quad S_2 = \{r = R_c, \quad v^* t \leq z \leq H_c\}$$

(H_c — высота тигля).

7. На оси симметрии задаются условия

$$\omega|_{r=0} = 0, \quad \psi|_{r=0} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial r}|_{r=0} = 0.$$

8. Боковая стенка штока и внешняя часть крышки тигля являются теплоизолированными:

$$\frac{\partial T}{\partial n}|_{\Gamma_4 \cup \Gamma_5} = 0.$$

9. В начальный момент времени температура во всей системе постоянна и равна температуре в горячей зоне печи, конвективные течения отсутствуют:

$$T|_{t=0} = T^*, \quad \psi|_{t=0} = 0, \quad \omega|_{t=0} = 0.$$

При решении задачи использовалась обобщенная формулировка задачи Стефана, в которой условия (2) включаются в уравнение теплопроводности, а граница раздела фаз явно не присутствует и при необходимости идентифицируется как изотерма, температура вдоль которой равна температуре фазового перехода. В этом случае последнее уравнение в системе (1) (уравнение теплопроводности) принимает вид

$$\rho(C_p + L\delta(T - T_S)) \frac{dT}{dt} = \operatorname{div}(\lambda \operatorname{grad} T),$$

где T_S — температура фазового перехода [8]. Для аппроксимации δ -функции использовалось выражение

$$\delta(T - T_S) = \begin{cases} (2\Delta)^{-1}, & |T - T_S| \leq \Delta, \\ 0, & |T - T_S| > \Delta, \end{cases} \quad \Delta = 0,05,$$

где значение параметра Δ подбиралось эмпирически [8] путем последовательного уменьшения начального значения параметра в два раза. Это уменьшение выполнялось до тех пор, пока значение Δ не переставало оказывать влияние на решение задачи.

Для решения поставленной задачи использовался метод конечных элементов. В качестве базисных функций были выбраны линейные функции на треугольниках. Поскольку метод конечных элементов требует, чтобы каждому конечному элементу соответствовало только одно агрегатное состояние, по мере продвижения фронта кристаллизации, а следовательно, изменения геометрии областей, соответствующих слитку кремния и расплаву, сетка перестраивалась таким образом, чтобы границы, разделяющие области с различными агрегатными состояниями, всегда проходили по ребрам треугольников. Среднее число элементов в сетке — 20 200, среднее число узлов — 10 500. На данном этапе исследований параметры алгоритма подбирались эмпирически таким образом, чтобы полученные треугольники по форме были максимально близки к равносторонним треугольникам.

Результаты. Проведено численное моделирование роста слитка кремния в режимах нестационарной теплопроводности и термогравитационной конвекции при фиксированной скорости опускания тигля — 1,4 см/ч и начальных перегревах расплава относительно температуры кристаллизации $\Delta T = 15, 40, 65$ К. Изучено влияние режима теплообмена и величины начального перегрева расплава на форму фронта кристаллизации и скорость роста слитка.

В методах направленной кристаллизации, используемых для получения совершенных монокристаллов, важна начальная стадия процесса — формирование затравочного кристалла. При выращивании слитков мультикремния проблема формирования затравочного монокристалла не является настолько острой, как в случаях получения монокристаллов электронного качества. Однако для получения наиболее однородных слитков целесообразно организовать условия их роста из одного зародыша. Исходя из этого сравниваются результаты исследований режимов теплопроводности и конвекции при получении слитков кремния в плоскостных тиглях по методу Бриджмена — Стокбаргера. На рис. 2 приведены поля температуры в расчетной области в режимах теплопроводности и конвекции в моменты времени, соответствующие выходу изотерм кристаллизации T_S на верхнюю границу дна тигля. В режиме теплопроводности, если бы его можно было реализовать при данных параметрах процесса, кристаллизация началась бы на дне тигля в приосевой области, имеющей существенно меньшие радиальные размеры, чем в конвективных режимах. Однако радиальная неоднородность поля температуры в расплаве делает режим теплопроводности принципиально нереализуемым в наземных условиях при наличии силы тяжести (если не использовать равномерное вращение или однородное магнитное поле [5, 7]). Это обусловлено тем, что теплопроводность графита приблизительно в два раза больше теплопроводности кремния. Поэтому одновременно с отводом тепла из расплава через охлаждаемое дно тигля в его приосевой области от перегретой изотермической верхней части боковой стенки происходит более эффективный подвод тепла по стенкам тигля к периферийной части его дна в осевом направлении. В результате в системе возникают радиальные градиенты температуры, порождающие в расплаве конвективные течения, пространственная форма которых показана на рис. 3,а (приведена только правая часть поля изолиний функции тока осесимметричного торообразного течения, которое с момента возникновения захватывает весь объем расплава). Интенсивность течения можно оценить

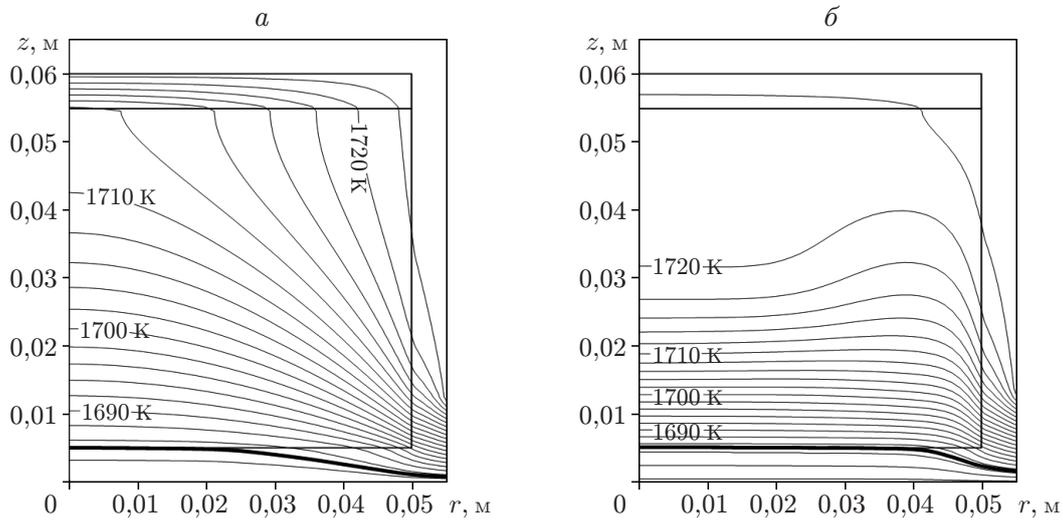


Рис. 2. Поля температуры в расчетной области приблизительно в момент зарождения кристалла при начальном перегреве расплава $\Delta T = 40$ К:
a — режим нестационарной теплопроводности ($t = 52,25$ мин), *б* — режим термогравитационной конвекции ($t = 57$ мин)

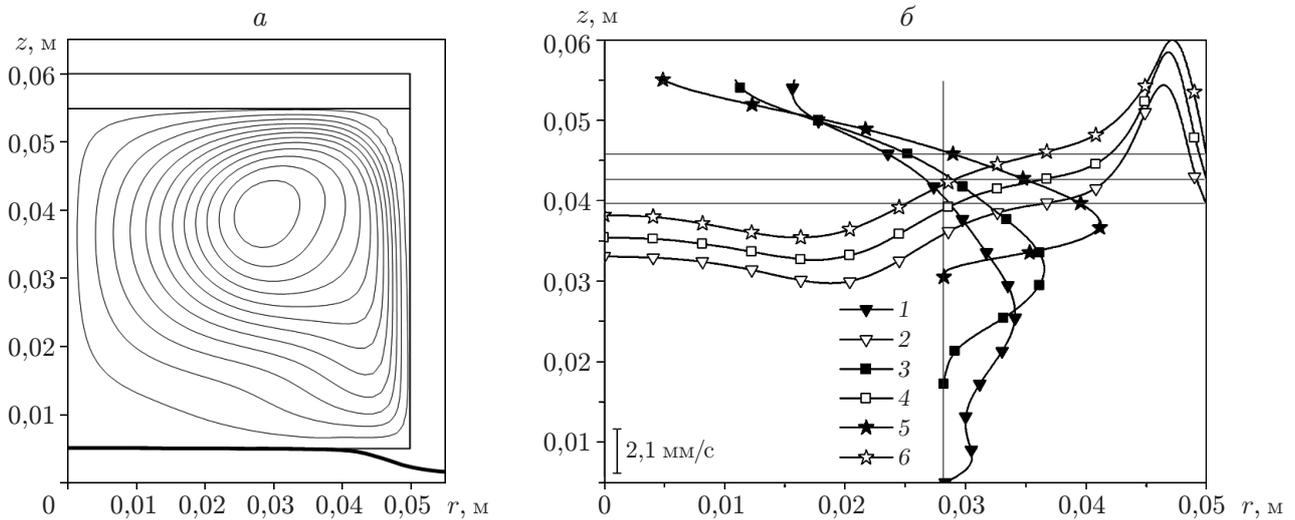


Рис. 3. Изолинии функции тока при $t = 57$ мин (момент зарождения кристалла) (*a*) и профили радиальной (1, 3, 5) и осевой (2, 4, 6) компонент скорости (*б*) при начальном перегреве расплава $\Delta T = 40$ К:
 1, 2 — в момент зарождения кристалла, 3, 4 — при кристаллизации приблизительно 25 % объема расплава, 5, 6 — при кристаллизации приблизительно 50 % объема расплава

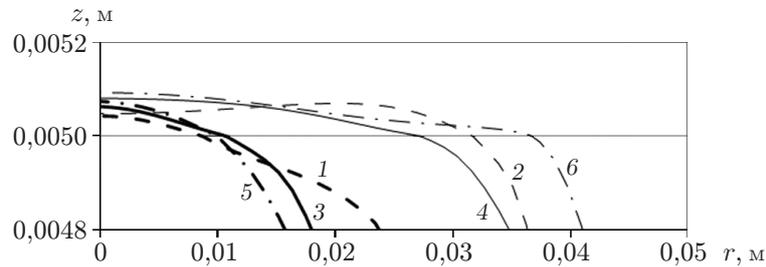


Рис. 4. Формы фронта на начальном этапе формирования слитка при различных режимах теплообмена и начальных перегревах расплава:

1, 3, 5 — режим теплопроводности, 2, 4, 6 — режим термогравитационной конвекции;
1, 2 — $\Delta T \approx 15$ К, 3, 4 — $\Delta T \approx 40$ К, 5, 6 — $\Delta T \approx 65$ К

по профилям осевой и радиальной компонент скорости (рис. 3, б) в сечениях, проходящих через центр вращения жидкости (кривые 1, 2, соответствующие времени выхода изотермы кристаллизации на внутреннюю поверхность дна тигля).

Таким образом, из рис. 2 следует, что радиальная неоднородность поля температуры в дне тигля обусловлена достаточно эффективным охлаждением центральной части дна и подогревом его периферийной части. Потоки тепла по стенкам графитового тигля к периферии дна и в радиальном направлении к слоям расплава, прилегающим к боковым стенкам, существенны в обоих рассматриваемых режимах. Однако при возникновении конвекции вследствие формирования компактного восходящего потока расплава вблизи боковых стенок относительно перегретый расплав смещается сверху к центру придонной области. Нисходящий поток нагретого расплава равномерно распределен по радиусу в центральной части (см. рис. 3). Относительно слабого конвективного течения расплава кремния, обладающего свойствами высокотеплопроводного расплавленного металла (см. таблицу), с амплитудой осевой компоненты скорости, приблизительно равной $3 \div 4$ мм/с, достаточно, чтобы в центральной части придонной области радиальное распределение теплового потока стало практически однородным.

Время выхода изотермы T_S на границу раздела дно — расплав (это время можно считать моментом начала кристаллизации) зависит от начального перегрева расплава, однако в режиме конвекции в отличие от режима теплопроводности всегда существенно увеличивается: при $\Delta T = 15$ К — с $t_{0T} \approx 18$ мин до $t_{0K} \approx 19,5$ мин; при $\Delta T = 40$ К — с $t_{0T} \approx 51$ мин до $t_{0K} \approx 55,25$ мин; при $\Delta T = 65$ К — с $t_{0T} \approx 83$ мин до $t_{0K} \approx 90$ мин. Соответственно изменяются время и скорость продвижения фронта кристаллизации в расплав на начальном этапе формирования твердого тела (рис. 4) и в течение всего процесса кристаллизации (рис. 5–7). На рис. 4 представлены формы фронта кристаллизации в момент зарождения кристалла кремния. Видно, что на начальном этапе радиальные размеры, время формирования и формы фронта существенно зависят от режима теплообмена и начального перегрева расплава. В режимах нестационарной теплопроводности (кривые 1, 3, 5) зародыш кристалла более локализован в приосевой области тигля, поэтому на начальном этапе, при зарождении кристалла, режим теплопроводности был бы предпочтительнее. Однако после завершения формирования затравочного кристалла и его разращивания уже плоский или слегка выпуклый в расплав фронт кристаллизации является предпочтительным с технологической точки зрения. В конвективном режиме при перегреве $\Delta T = 65$ К (см. рис. 4) зарождающийся фронт кристаллизации может иметь кольцевую форму, при которой однородность слитка заведомо низкая, так как он будет формироваться из множества затравочных кристаллов. Поэтому на начальной стадии процесса необходим поиск способов управления интенсивностью конвекции вплоть до ее полного подавления [5, 7].

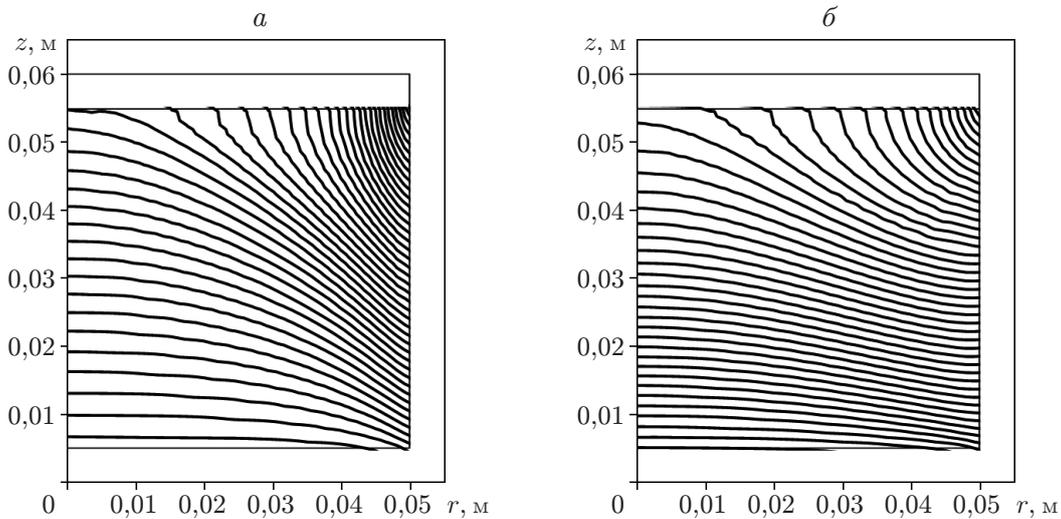


Рис. 5. Эволюция формы фронта кристаллизации во времени в режиме нестационарной теплопроводности при различных значениях начального перегрева расплава ΔT , времени начала кристаллизации t_0 и времени выхода кристалла на свободную поверхность расплава t_1 :
 а — $\Delta T = 15$ К, $t_0 \approx 18$ мин, $t_1 \approx 116$ мин; б — $\Delta T = 40$ К, $t_0 = 51$ мин, $t_1 = 182$ мин

На рис. 5, 6 показано движение фронта кристаллизации снизу вверх с равномерным шагом по времени $\Delta t = 5$ мин с момента зарождения кристалла до момента полного затвердевания всего расплава. На рис. 5 видно, что в режиме теплопроводности во всем диапазоне исследованных начальных перегревов расплава фронт кристаллизации с момента зарождения до момента полного затвердевания имеет ярко выраженную выпуклую в расплав форму. С увеличением начального перегрева расплава наблюдается лишь незначительное сглаживание фронта.

С увеличением начального перегрева характерные стадии процесса кристаллизации происходят при все большей задержке во времени. Ясно, что на ход процесса существенное влияние оказывает тепловая инерция перегретого расплава. Кроме того, при бóльших начальных перегревах температура в верхней части тигля остается более высокой, поэтому плотность тепловых потоков к дну тигля через фронт кристаллизации и затвердевающий материал также будет более высокой. В частности, это проявляется в том, что для начала кристаллизации при заданной скорости опускания тигля с увеличением перегрева тигель должен находиться во все более охлажденной зоне печи. В этот момент в режиме теплопроводности при $\Delta T = 15$ К точка излома профиля температуры на внешней поверхности стенки тигля находится на уровне $z_0 \approx 0,005$ м, что совпадает с уровнем внутренней поверхности дна тигля; при $\Delta T = 40$ К $z_0 \approx 0,012$ м; при $\Delta T = 65$ К $z_0 \approx 0,019$ м. В конвективных режимах $z_0 \approx 0,005$ м при $\Delta T = 15$ К; $z_0 \approx 0,0135$ м при $\Delta T = 40$ К; $z_0 \approx 0,022$ м при $\Delta T = 65$ К. С увеличением начального перегрева расплава охлаждение расплава вблизи дна тигля до температуры фазового перехода происходит через больший промежуток времени, т. е. тигель должен в течение более длительного времени опускаться в зону печи с линейным распределением температуры. Влияние подвода тепла по стенке тигля на поле температуры в дне увеличивается.

В конвективных режимах от начального перегрева расплава существенно зависит эволюция во времени формы и локальной кривизны фронта кристаллизации (см. рис. 6). Если при $\Delta T = 15$ К (см. рис. 6, а) фронт от плоского в центральной части эволюционирует (по-

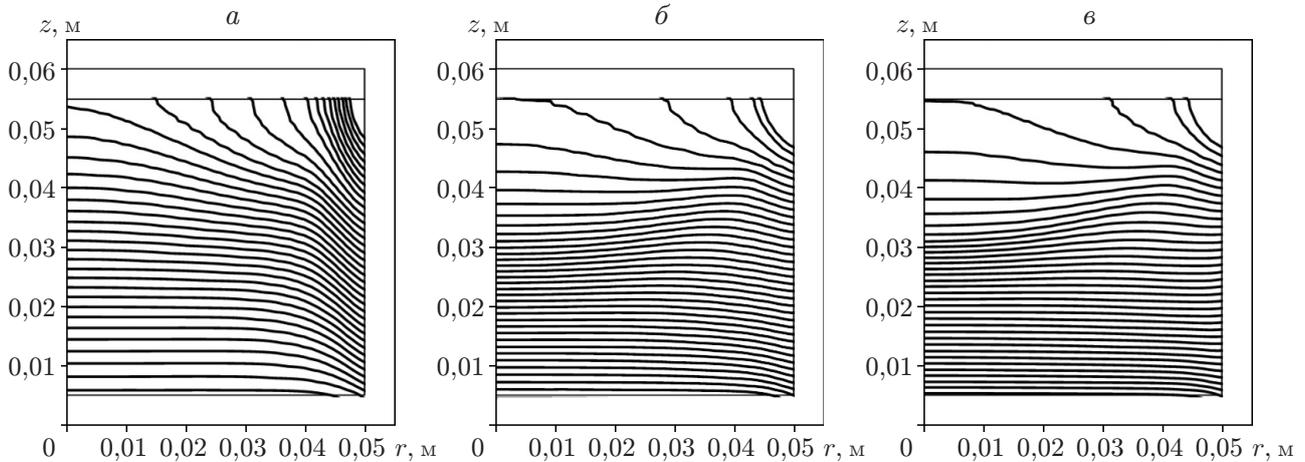


Рис. 6. Эволюция формы фронта кристаллизации во времени в режиме нестационарной конвекции при различных значениях начального перегрева расплава ΔT , времени начала кристаллизации t_0 и времени выхода кристалла на свободную поверхность расплава t_1 :

a — $\Delta T = 15$ К, $t_0 \approx 19,5$ мин, $t_1 \approx 151$ мин; *б* — $\Delta T = 40$ К, $t_0 = 55,25$ мин, $t_1 = 225,5$ мин; *в* — $\Delta T = 65$ К, $t_0 = 90$ мин, $t_1 = 262,25$ мин

сле затвердевания примерно $1/2$ объема расплава) к выпуклому в расплав, то при $\Delta T = 40, 65$ К в центральной части слитка из плоского он превращается в вогнутый в твердое тело при затвердевании примерно $1/3$ объема расплава. При затвердевании более $1/2$ объема расплава фронт становится вогнуто-выпуклым. С увеличением ΔT это качественное различие становится все более значительным (ср. рис. 6, *б*, 6, *в*).

Возникающее на ранних стадиях течение сохраняет торообразную структуру и охватывает всю область расплава кремния до окончания процесса кристаллизации (см. рис. 3). О сохранении пространственной формы течения и его интенсивности свидетельствует форма профилей осевой компоненты скорости (кривые 2, 4, 6 на рис. 3, *б*). Анализ кривых на рис. 3, *б* показывает, что в приосевой области профиль скорости сохраняет свою форму при кристаллизации практически $1/2$ объема расплава. Вблизи боковых стенок тигля сохраняется восходящий поток расплава с практически постоянной амплитудой течения. Форма соответствующих профилей горизонтальной компоненты скорости в сечениях, проходящих через центры вращения (кривые на рис. 3, *б*), меняется существенно. Центры вращения расплава по мере движения фронта кристаллизации вверх смещаются по вертикали, однако не смещаются в радиальном направлении. Конвективные течения оказывают значительное влияние на поле температуры в системе тигель — расплав (до момента выхода твердого тела на свободную поверхность расплава) и как следствие на форму фронта кристаллизации. До момента достижения фронтом кристаллизации уровня 0,045 м пространственная форма на качественном уровне и интенсивность конвективного течения на количественном уровне практически не меняются. Скорость движения фронта практически постоянная. После достижения уровня 0,045 м скорость движения фронта в центральной части резко возрастает. При указанных выше изменениях кривизны фронта в результате изменения относительных объемов расплава и затвердевшего кремния меняются соотношения потоков тепла за счет конвекции и теплопроводности.

При сравнении рис. 5, 6 видно, что конвективные течения сглаживают фронт кристаллизации, делая его более плоским. При малых значениях начального перегрева расплава (см. рис. 5, *а*, 6, *а*) эффект сглаживания проявляется в меньшей степени. На начальных

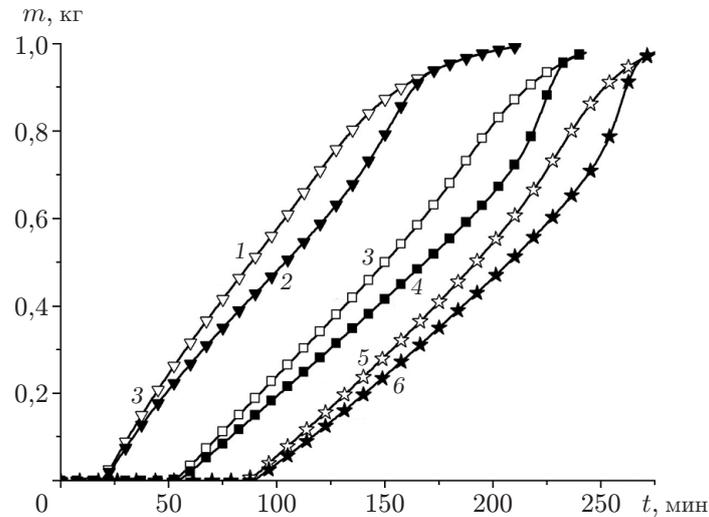


Рис. 7. Зависимости массы кристалла от времени при различных режимах теплообмена и значениях начального перегрева:

1, 3, 5 — режим теплопроводности, 2, 4, 6 — режим термогравитационной конвекции;
1, 2 — $\Delta T \approx 15$ К, 3, 4 — $\Delta T \approx 40$ К, 5, 6 — $\Delta T \approx 65$ К

этапах роста слитка наблюдается существенное влияние подвода тепла с периферийной области на форму фронта в узкой кольцевой зоне вблизи боковой стенки тигля, несмотря на то что в центре фронт имеет достаточно плоскую форму. В финальной стадии роста кристалла интенсивность конвективных течений снижается, поэтому на данной стадии роста конвекция не способна оказывать существенное влияние на температурное поле в расплаве, и кривизна фронта резко меняется. Фронт становится выпуклым, подобным фронту в режиме нестационарной теплопроводности. На периферии фронта в пристенной области запаздывание процесса кристаллизации обусловлено тем, что точка излома профиля температуры на боковой стенке тигля находится в непосредственной близости от фронта кристаллизации и от перегретой верхней части боковой стенки тигля осуществляется подвод тепла к расплаву.

На рис. 7 приведены зависимости массы кристалла от времени при различных значениях начального перегрева расплава в режимах теплопроводности и свободной конвекции. На протяжении большей части процесса кристаллизации в режиме термогравитационной конвекции рост кристалла несколько замедляется по сравнению с режимом нестационарной теплопроводности. Это обусловлено более эффективным подводом тепла конвективными течениями за счет переноса (подтягивания) перегретого расплава из верхней области тигля к фронту. Перераспределение тепла за счет конвективного теплообмена приводит также к тому, что в режиме термогравитационной конвекции кристаллизация начинается позднее по сравнению с режимом нестационарной теплопроводности. Однако это различие достаточно мало (2–5 мин) и в масштабах всего процесса несущественно. На заключительной стадии процесса скорость кристаллизации в конвективном режиме резко возрастает, и полная кристаллизация расплава происходит за тот же промежуток времени. При данной геометрии расчетной области после достижения фронтом кристаллизации уровня $z_i \approx 0,3$ скорость движения фронта меняется с почти постоянной на резко возрастающую. Это характерно для всех значений перегрева расплава, но с увеличением перегрева на данной стадии все более существенно увеличивается скорость движения фронта кристаллизации вследствие смены механизмов, оказывающих основное влияние на процесс фазового перехода. На протяжении большей части процесса основными факторами, определяющими

скорость движения фронта, являются донное выхолаживание расплава и конвективный подвод тепла к фронту. На заключительной стадии процесса профиль осевой компоненты скорости (опускного потока) в центральной части области начинает резко меняться от практически однородного в радиальном направлении до неоднородного вследствие уменьшения амплитуды скорости в центре. Скорость движения фронта резко возрастает, так как, кроме изменения конвективного течения и уменьшения влияния конвективного теплообмена большое значение имеет то, что тигель находится в области с более низкой температурой. В финальной стадии процесса, когда расплав кремния занимает лишь небольшую пристенную область, основным фактором, лимитирующим движение фронта, становится боковой подогрев расплава. Независимо от времени кристаллизации основной части расплава весь расплав закристаллизуется только тогда, когда тигель полностью опустится в нижнюю зону печи и его стенки достаточно охладятся.

Заключение. При фиксированной скорости опускания тигля проведены численные исследования эволюции формы фронта кристаллизации и скорости роста слитков мультикремния в плоскодонных тиглях по методу Бриджмена — Стокбаргера в режимах теплопроводности и свободноконвективного теплообмена при трех значениях начального перегрева расплава. Установлено, что форма фронта существенно зависит от режима теплообмена. В режиме нестационарной теплопроводности на протяжении всего процесса кристаллизации фронт имеет сильновыпуклую форму. В режиме термогравитационной конвекции на начальных этапах процесса при любом значении начального перегрева расплава устанавливается практически плоский фронт. После затвердевания примерно 1/3 объема расплава эволюция формы фронта существенно зависит от начального перегрева. При малых значениях перегрева фронт из плоского эволюционирует в выпуклый в расплав. При перегревах $\Delta T \geq 40$ К фронт сначала приобретает вогнуто-выпуклую форму, а на последней стадии процесса становится выпуклым.

Таким образом, регулирование интенсивности конвекции позволяет управлять кривизной фронта кристаллизации. Необходимо находить способы управления конвективным движением, для того чтобы регулировать распределение температуры в расчетной области на всех стадиях процесса. Отсюда, в частности, вытекает постановка задачи для исследований тепловой гравитационно-центробежной конвекции. Характерной особенностью конвекции в режиме равномерного вращения тигля является переход в режим твердотельного вращения, т. е. в режим нестационарной теплопроводности, при котором на дне тигля возможно зарождение единственного кристалла.

В режиме термогравитационной конвекции зарождение кристалла происходит позднее и на протяжении большей части процесса скорость кристаллизации ниже, чем в режиме нестационарной теплопроводности. Однако, несмотря на различия между режимом теплопроводности и режимом термогравитационной конвекции, вследствие технологических особенностей метода полная кристаллизация расплава в этих режимах достигается одновременно.

Следующим этапом исследования должно стать изучение влияния пространственно-временной структуры конвекции и ее интенсивности на массообмен вблизи фронта кристаллизации и процессы переноса обогащенного примесями расплава от фронта в объем расплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алферов Ж. И., Андреев В. М., Румянцев В. Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38, вып. 8. С. 937–948.

2. **Васильева И. Е., Елисеев И. А., Еремин В. П. и др.** Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2002. № 2. С. 16–24.
3. **Красин Б. А., Непомнящих А. И., Токарев А. С. и др.** Структура и электрофизические свойства мультикристаллического кремния // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2005. № 1. С. 28–34.
4. **Бердников В. С., Филиппова М. В., Красин Б. А., Непомнящих А. И.** Численное моделирование теплофизических процессов при выращивании кристаллов мультикремния методом Бриджмена — Стокбаргера // Теплофизика и аэромеханика. 2006. Т. 13, № 2. С. 275–293.
5. **Бердников В. С., Кудрявцева М. А., Хомутова И. В.** Теплообмен в режимах гравитационно-центробежной конвекции в методе Бриджмена // Тез. докл. 6-й Междунар. конф. по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе “Кремний-2009”, Новосибирск, 7–10 июля 2009 г. Новосибирск: Ин-т неорган. химии СО РАН, 2009. С. 42–43.
6. **Анфимов И. М., Бердников В. С., Выговская Е. А. и др.** Однородность распределения удельного электросопротивления в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2007. № 4. С. 40–44.
7. **Chandrasekhar S.** Hydrodynamic and hydromagnetic stability. Oxford: Clarendon Press, 1961.
8. **Самарский А. А.** Вычислительная теплопередача / А. А. Самарский, П. Н. Вабищевич. М.: Едиториал УРСС, 2003.
9. **Mühlbauer A., Erdmann W., Keller W.** Electrodynamic convection in silicon floating zones // J. Crystal Growth. 1983. V. 64. P. 529–545.
10. **Yaws C. L., Dickens L. L., Lutwak R., Hsu G.** Semiconductor industry silicon: physical and thermodynamic properties // Solid State Technol. 1981. V. 24, N 1. P. 87–92.
11. **Свойства элементов:** Справ. изд. В 2 кн. Кн. 1 / Под ред. М. Е. Дрица. М.: Металлургия: ГУП «Журнал “Цветные металлы”», 1997.
12. **Станкус С. В., Хайрулин Р. А., Тягельский П. В.** Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии // Теплофизика высоких температур. 1999. Т. 37, № 4. С. 559–564.
13. **Раскатов В. М.** Машиностроительные материалы: Крат. справ. / В. М. Раскатов, В. С. Чуенков, Н. Ф. Бессонова, Д. А. Вейс. М.: Машиностроение, 1980.
14. **Варгафтик Н. Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.

*Поступила в редакцию 14/І 2011 г.,
в окончательном варианте — 16/ІІ 2012 г.*
