

DOI: [10.7242/1999-6691/2019.12.1.10](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2019.12.1.10)

УДК 536.24: 621.746

## ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТ РЕЖИМА ТЕПЛООБМЕНА В МЕТОДЕ БРИДЖМЕНА–СТОКБАРГЕРА

К.А. Митин<sup>1,2</sup>, В.С. Бердников<sup>1,2</sup>, С.А. Кислицын<sup>1,2</sup><sup>1</sup> *Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Российская Федерация*<sup>2</sup> *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Российская Федерация*

Численно, методом конечных элементов, в осесимметричной постановке исследован процесс роста слитка кремния в методе Бриджмена–Стокбаргера в системе «кристалл–расплав–тигель», подобной используемой в реальной технологии. Моделирование осуществлено с учетом теплоты фазового перехода в режимах нестационарной теплопроводности и термогравитационной конвекции при начальном перегреве расплава в 40 К и двух скоростях опускания тигля. Градиент температуры вдоль нижней части боковой стенки тигля линейный, равный 35 или 70 К/см. Проведено сравнение процессов кристаллизации в режимах нестационарной теплопроводности и свободной конвекции. Исследована зависимость формы фронта кристаллизации от режима теплообмена. Установлено, что во всех рассмотренных режимах теплопроводности на протяжении всего процесса кристаллизации формируется фронт кристаллизации выпуклой формы. При этом форма фронта в исследованном диапазоне параметров процесса слабо зависит от скорости опускания тигля, но на нее существенно влияет градиент температуры на стенках тигля. В режиме термогравитационной конвекции на форме фронта кристаллизации заметно сказываются скорость опускания тигля и градиент температуры на боковых стенках тигля. При некоторых параметрах в ходе процесса кристаллизации над кристаллом может образовываться вторичный конвективный вихрь. В зависимости от комбинации градиента температуры на боковых стенках и от скорости опускания тигля форма фронта кристаллизации может быть как вогнутой, так и выпуклой.

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

## THE DEPENDENCE OF THE CRYSTALLIZATION FRONT SHAPE ON THE HEAT EXCHANGE REGIME IN THE BRIDGMAN–STOCKBARGER METHOD

K.A. Mitin<sup>1,2</sup>, V.S. Berdnikov<sup>1,2</sup> and S.A. Kislitsin<sup>1,2</sup><sup>1</sup> *Institute of Thermal Physics SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation*<sup>2</sup> *Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russian Federation*

The growth of a silicon ingot in the Bridgman–Stockbarger crystal–melt–crucible system, similar to that used in real technology is studied numerically in the axisymmetric formulation by the finite element method. The simulation was carried out taking into account the heat of phase transition under conditions of unsteady thermal conductivity and natural convection at the initial heating of the melt up to 40 K and two rates of crucible lowering. The temperature gradient along the lower part of the side wall of the crucible is linear and equal to 35 K/cm or 70 K/cm. A comparison between the crystallization processes in the unsteady heat conduction regime and the natural convection regime is carried out. The dependence of the shape of the crystallization front on the heat transfer modes is investigated. It has been shown that in all heat conduction modes being considered, the crystallization front has a convex shape during the entire crystallization process. Moreover, the shape of the crystallization front in the examined range of parameters weakly depends on the crucible lowering rate, but is drastically influenced by the temperature gradient on the crucible walls. Under conditions of hermogavitational convection the shape of the crystallization front strongly depends on the crucible lowering rate and temperature gradient on the side walls of the crucible. At some parameters, a secondary convective vortex can be generated over the crystal during the crystallization process. Depending on the combinations of temperature gradient on the side walls and the lowering rate of the crucible, the shape of the crystallization front can be either concave or convex.

*Keywords:* crystal growth from the melt, the Bridgman–Stockbarger method, conjugate convective heat transfer, the phase transition heat, numerical simulation, the finite element method.

### 1. Введение

Метод Бриджмена–Стокбаргера — один из наиболее часто применяемых методов выращивания монокристаллов из расплавов [1]. Суть метода заключается в том, что наполненный шихтой тигель разогревается в верхней части трубчатой печи. После расплавления шихты и выдержки для гомогенизации расплава тигель плавно опускается в холодную зону, где в условиях заданного градиента температуры от охлаждаемого дна вверх идет процесс кристаллизации. Традиционно при реализации метода Бриджмена–Стокбаргера используют вертикальное перемещение тигля в печи с неравномерным распределением температуры по вертикали. При выращивании монокристаллов подбирается форма дна тигля, при которой происходит отбор одного кристалла. Метод относительно прост и экономичен в реализации. Основными недостатками являются: контакт расплава и растущего кристалла со стенками тигля, вследствие чего в кристалл могут попадать примеси; появление механических напряжений из-за разности коэффициентов теплового расширения кристаллов и материалов тиглей. Метод позволяет

выращивать кристаллы широкой номенклатуры: полупроводниковые материалы, фторид бария и другие (фторид бария находит широкое применение в инфракрасной оптике, лазерной технике и в качестве сцинтилляторов). В последние годы метод используется для кристаллизации кремния солнечного качества (мультикремния) в плоскодонных тиглях цилиндрической и прямоугольной формы [2–5]. Основным потребителем кремния солнечного качества является солнечная энергетика — один из наиболее активно развивающихся видов альтернативной энергетики [6]. Вследствие этого создание оптимальных технологий выращивания высококачественных кристаллов кремния, обеспечивающих радикальное снижение его стоимости, необходимо и актуально. Один из возможных вариантов новой технологии основан на глубокой очистке (рафинировании) металлургического кремния и получения из него слитков мультикремния достаточно высокого качества в плоскодонных тиглях [2–5].

Изначально метод Бриджмена разрабатывался исходя из предположения, что при донном охлаждении тигля с расплавом можно подавить свободную конвекцию и тем самым обеспечить рост кристалла в диффузионном режиме. Это должно было обеспечить рост кристалла с плоским фронтом кристаллизации и высокой однородностью радиального распределения его кристаллографических свойств. Технологическая практика показывает, что во всех методах направленной кристаллизации при росте кристаллов с плоским фронтом достигается наиболее однородное радиально-азимутальное распределение электрофизических свойств в плоскости, нормальной к направлению роста [7]. Однако вследствие возникновения радиальных градиентов температуры, вызванных различием теплопроводности расплава и стенок тигля, в расплаве неизбежно появляются конвективные течения [8]. В то же время хорошо известно [9], что равномерное вращение неизотермической гидродинамической системы, находящейся в поле силы тяжести, приводит к снижению интенсивности конвективного течения или к повышению порогов ее устойчивости в зависимости от скорости вращения и значений числа Рэлея. Таким образом, согласно [4, 5], при равномерном вращении тигля можно добиться того, чтобы рассматриваемая система находилась в режиме, близком к режиму теплопроводности. При реализации этого режима, вследствие различия коэффициентов теплопроводности стенок тигля и расплава, фронт кристаллизации все равно не будет плоским. Но это обстоятельство можно использовать для создания условий зарождения затравочного кристалла на плоском дне тигля [4, 5, 10]. В свою очередь, подбирая режим конвективного теплообмена, можно скорректировать форму фронта кристаллизации и организовать унос отторгаемых от фронта кристаллизации примесей [5, 10–12]. В [12] численно в нестационарной осесимметричной постановке задачи исследовано влияние термогравитационной конвекции на процессы массообмена в расплаве германия с низкой концентрацией легирующей примеси — галлия. Расчеты проведены при фиксированных значениях чисел Прандтля (равнялось 0,015) и Шмидта (равнялось 10), коэффициенте сегрегации примеси 0,087 и при дискретном наборе значений числа Грасгофа: 0; 2500; 5000;  $5 \times 10^5$ ;  $10^6$ . Задавался постоянный градиент температуры на внутренней стороне стенок тигля, то есть задачи решались без учета сопряженного теплообмена между расплавом и стенками тигля. Исследовано влияние термодиффузии на распределение легирующей примеси в расплаве и в растущем кристалле. Изучено влияние величины и знака параметра Соре. Показано, что с ростом интенсивности конвективного течения влияние эффектов, вызванных термодиффузией, снижается. Но данных о гидродинамике расплава не приводится. Представлены только поля концентрации и профили осевых и радиальных распределений концентрации примеси. Кроме конкретных результатов, в этой работе сделан важный вывод, что, несмотря на большое количество экспериментальных и численных исследований процессов кристаллизации в классическом методе Бриджмена вследствие нелинейности взаимодействия различных механизмов генерации течения, ответов на многие вопросы нет. Более того, необходимо расширять области управляющих параметров, в которых требуется проводить параметрические исследования, используя модели разного уровня сложности. При этом открываются все новые неожиданные эффекты, которые необходимо объяснять, чтобы создавать основы современных технологий. Вывод сделан на основе собственных результатов и анализа обширного списка предыдущих публикаций.

Поскольку термогравитационной конвекцией управлять сложно, то для расплавов со свойствами жидких металлов отрабатываются методы с применением электромагнитных полей. В этом направлении, несмотря на большое количество работ, также идет поиск методов экспериментальных исследований, которые позволили бы получить результаты, пригодные для проверки результатов численного моделирования [13]. В [13] в качестве модельных веществ рассматриваются легкоплавкие эвтектический сплав GaInSn и чистый галлий с температурами плавления 283,5 К и 302,8 К, соответственно. Сплав GaInSn использовался для исследований гидродинамики в изотермическом расплаве в переменных магнитных полях. Отработана методика ультразвуковой доплеровской велосимметрии с достаточно высокой пространственно-временной разрешающей способностью. Проведены эксперименты с кристаллизацией галлия в режимах донного охлаждения в контейнере квадратного сечения. Измерение положения фронта кристаллизации осуществляется с помощью ультразвуковой методики.

Таким образом, основными задачами фундаментальных исследований в данной области технологий являются: изучение основных свойств конвективного течения в условиях сопряженного теплообмена; оценка роли гидродинамики расплава в формировании формы фронта на разных 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 следующие его параметры: начальный перегрев расплава относительно температуры кристаллизации при заданной геометрии теплового узла; продольные градиенты температуры в печи и на внешней поверхности стенок тигля или условия их регулирования; скорость опускания тигля. Дополнительными способами управления служат подбор скорости и режима вращения тигля [5, 14], а также постоянные или переменные магнитные поля. Метод Бриджмена–Стокбаргера — процесс высокотемпературный. Прямые экспериментальные исследования являются дорогостоящими и трудоемкими. Для понимания сути необходимо иметь исчерпывающую информацию о нестационарных полях температуры в расплавах, кристаллах и стенках тигля. Экспериментально измерить характеристики нестационарных полей температуры во всей сложной составной области тигель–расплав–кристалл почти невозможно. Поэтому целесообразно численно исследовать протекающие в системе сопряженные процессы тепло- и массообмена. Данная работа продолжает исследование, начатые в Институте теплофизики СО РАН и Институте геохимии СО РАН [2–5, 8, 10, 11, 14]. Расчеты проведены в режимах нестационарной теплопроводности и термогравитационной конвекции при большей высоте графитового тигля, с учетом измененных скоростей опускания тигля и других градиентах температуры

## 2. Постановка задачи

Задача решалась в осесимметричной постановке в составной расчетной области  $\Omega = \Omega_1 \cup \Omega_2 \cup \Omega_3$ , схема которой представлена на рисунке 1. В начальный момент времени  $t = 0$  графитовый тигель ( $\Omega_1$ ) считается заполненным перегретым расплавом кремния ( $\Omega_2$ ). На внешней стороне стенок тигля устанавливается профиль температуры  $T$ , состоящий из участка с постоянной температурой и участка ее линейного распределения. Опускание тигля из горячей зоны в холодную имитируется скоростью перемещения точки излома температуры на внешней границе тигля. Постоянная температура в верхней части тигля имеет значения начальной температуры перегретого расплава. Процесс кристаллизации

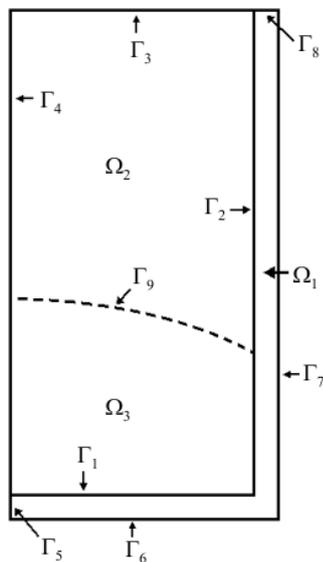


Рис. 1. Схема расчетной области

начинается в придонной части расплава при охлаждении внутренней поверхности дна до температуры кристаллизации. Процессы выхолаживания внешней поверхности и роста кристалла продолжают до тех пор, пока область кристалла ( $\Omega_3$ ) не займет все внутреннее пространство тигля. Верхняя свободная граница расплава задается плоской и недеформируемой. Изменения плотности материала при переходе из одного агрегатного состояния в другое не рассматриваются, как часто принято при решении задачи Стефана в первом приближении [15, 16]. Совокупный объем закристаллизовавшегося вещества и расплава полагается постоянным.

В стенках тигля и кристалле перенос тепла осуществляется за счет теплопроводности. Соответственно в областях  $\Omega_i$  ( $i = 1, 3$ ) решается уравнение теплопроводности:

$$C_i \rho_i \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_i \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right),$$

где  $C_i$ ,  $\rho_i$ ,  $\lambda_i$  — теплоемкость, плотность и теплопроводность материала, соответствующего конкретной области (см. Табл.). Конвективный теплообмен в расплаве описывается системой, состоящей из уравнения Навье–Стокса в приближении Буссинеска, уравнений энергии и неразрывности, которые представляются в переменных

«температура, векторный потенциал поля скорости, вихрь скорости» и в цилиндрической координатной системе  $(r, z)$  имеют вид:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \cdot \psi)}{\partial r} \frac{\partial \omega}{\partial z} + \frac{\omega}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z} = \nu \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} - \frac{\omega}{r^2} \right) - \beta g \frac{\partial T}{\partial r},$$

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{\psi}{r^2} + \omega = 0,$$

$$C_p \rho \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial (r \cdot \psi)}{\partial r} \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right),$$

где  $\beta$  — коэффициент объемного теплового расширения,  $g$  — ускорение свободного падения. Функция тока и вихрь скорости связаны с компонентами скорости следующими соотношениями:

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

Таблица. Физические параметры материалов

Название	Обозначение, размерность	графит (тигель)	кремний (расплав)	кремний (кристалл)
Теплопроводность	$\lambda$ , Дж/(м·с·К)	50	67	22
Плотность	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	1800	2530	2530
Удельная теплоемкость	$c$ , Дж/(кг·К)	2100	1000	1000
Кинематическая вязкость	$\nu$ , м <sup>2</sup> /с	–	$3,4 \cdot 10^{-7}$	–
Коэффициент объемного расширения	$\beta$ , 1/К	–	$1,4 \cdot 10^{-4}$	–
Теплота кристаллизации	$L$ , Дж/кг	–	$1,8 \cdot 10^6$	–

Задача решается при следующих краевых условиях:

– на границах раздела «тигель–расплав», «тигель–кристалл» выполняются условия идеального теплового контакта, то есть температура и тепловой поток являются неразрывными:

$$\lambda_j \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{i+}} = \lambda_1 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{i-}}, \quad T \Big|_{\Gamma_{i+}} = T \Big|_{\Gamma_{i-}} \quad (i = 1, 2, 9, \text{ см. Рис. 1});$$

– на границе раздела «расплав–кристалл» действует условие Стефана:

$$\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_9} = \lambda_3 \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_9} + \rho L v,$$

где  $v$  — скорость перемещения точки на межфазной границе в направлении нормали к фронту кристаллизации,  $L$  — скрытая теплота фазового перехода;

– на недеформируемых границах области расплава имеют место условия непротекания:

$$\psi \Big|_{\Gamma_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3);$$

– аналогичные условия устанавливаются и на границе «кристалл–расплав»:

$$\psi \Big|_{\Gamma_9} = 0;$$

– на внутренних жестких поверхностях стенок тигля и на границе «кристалл–расплав» выполняются условия прилипания, вследствие чего условие для вихря скорости представляется в виде:

$$\omega \Big|_{\Gamma_i} = -\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial (r \cdot \psi)}{\partial r} \right) \quad (i = 1, 2, 4, 9);$$

– на верхней свободной границе расплава действует условие проскальзывания:

$$\omega \Big|_{\Gamma_3} = 0;$$

– температура на внешних границах тигля ( $\Gamma_6, \Gamma_7$ ) изменяется со временем:

$$T|_{\Gamma_{6,7}} = T^* - v^* \frac{dT}{dz} t,$$

при этом если  $T|_{\Gamma_{6,7}} < T_{\min}$ , то  $T|_{\Gamma_{6,7}} = T_{\min}$ , если  $T|_{\Gamma_{6,7}} > T^*$ , то  $T|_{\Gamma_{6,7}} = T^*$ , где  $T^*$  — температура в горячей зоне печи,  $T_{\min}$  — фиксированная минимальная температура охлаждения,  $v^*$  — скорость опускания тигля,  $\frac{dT}{dz}$  — заданный градиент температуры;

– на оси симметрии задаются условия:

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

– верхняя горизонтальная граница расчетной области является адиабатической:

$$\frac{\partial T}{\partial z}|_{\Gamma_{3,8}} = 0;$$

– в начальный момент времени считается, что температура во всей системе постоянна и равна температуре в горячей зоне печи, конвективные течения отсутствуют:

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

При решении задачи учитывалась скрытая теплота фазового перехода. Для этого уравнение энергии в зоне кристаллизации модифицировалось следующим образом:

$$\rho(c_p + L \cdot \delta(T - T_s)) \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial \psi}{\partial z} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r \cdot \psi)}{\partial r} \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \left( \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right),$$

где  $T_s$  — температура фазового перехода. Положение и форма фронта кристаллизации определялись изотермой, отвечающей температуре кристаллизации. Для аппроксимации  $\delta$ -функции использовалось выражение:

$$\delta(T - T_s) = \begin{cases} \frac{1}{2\Delta}, & |T - T_s| \leq \Delta, \\ 0, & |T - T_s| > \Delta, \end{cases}$$

где значение параметра  $\Delta$  подбиралось индивидуально на каждом временном шаге процесса вычислений в зависимости от объема вещества, которое должно закристаллизоваться на этом шаге.

Задача решалась численно, методом конечных элементов, на сетке из треугольных элементов. Представление системы уравнений в переменных «температура, векторный потенциал поля скорости, вихрь скорости» позволяет применить для аппроксимации линейные функции. Расчеты проведены с применением адаптивной сетки. Сетка генерировалась на базе прямого метода построения триангуляции Делоне по наибольшему углу с клеточным ускорением [22] и формировалась индивидуально для каждого шага по времени таким образом, чтобы было возможно отследить форму фронта кристаллизации как на текущем, так и на следующем шаге и автоматически определить объем закристаллизовавшегося вещества. Кроме того, производилось сгущение сетки к фронтам кристаллизации (текущему и будущему) с обеих сторон, к твердым границам и угловым областям расчетной области. На практике использовалась сетка с примерно 17 тысячами узлов; количество узлов могло меняться в зависимости от конкретного шага по времени. Фрагменты сетки на разных временных слоях приведены на рисунке 2.

Генерация сетки обладала особенностью: исключалось попадание фронтов кристаллизации, как текущего, так и следующего, в пространство между ребрами конечных элементов. Это позволило отказаться от методики сквозного счета, примененной в работе [8], либо ее модификации (см. [10, 11]). На каждом временном шаге для каждого конечного элемента стало возможно определить его состояние, то есть понять, где он находится или будет находиться (в жидкой фазе, в твердой фазе), должен закристаллизоваться на текущем шаге с учетом выделения скрытой теплоты кристаллизации или

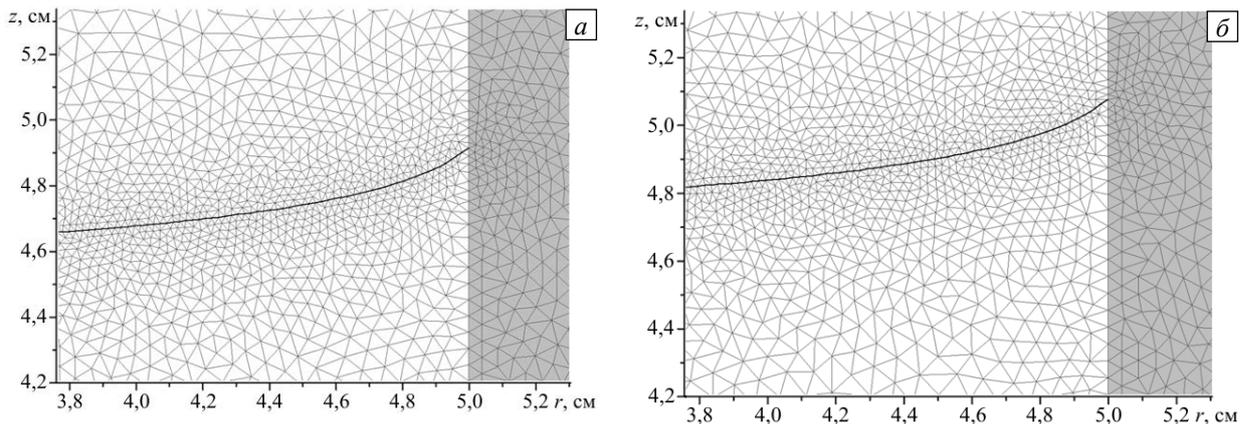


Рис. 2. Фрагмент сетки в режиме термогравитационной конвекции при скорости опускания тигля 2,81 см/ч и градиенте температуры на внешней поверхности тигля 35 К/см в моменты времени  $t$ , с: 7878 (а), 8076 (б)

расплавится на текущем шаге с поглощением скрытой теплоты кристаллизации. То есть появилась возможность учитывать скрытую теплоту кристаллизации естественным образом на уровне отдельных конечных элементов.

Расчеты проводились при значениях теплофизических параметров, характерных для кристаллизации кремния в графитовых тиглях [16–21] (см. Табл.).

### 3. Обсуждение результатов

При выращивании слитков кремния существенное влияние на итоговое качество кристалла имеет форма фронта кристаллизации. Исследовано влияние скорости опускания тигля на процессы роста слитка кремния при начальном перегреве расплава на 40 К и заданном градиенте температуры на внешней стороне боковых стенок тигля. Градиент температуры на боковых стенках тигля имел линейный характер в нижней части после точки излома и составлял 35 К/см. В режимах нестационарной теплопроводности и сопряженного конвективного теплообмена расчеты проведены при двух скоростях опускания тигля: 2,81 и 1 см/ч — это скорости продвижения точки излома профиля температуры вверх по внешней поверхности боковой стенки. В верхней части стенки температура была постоянной и на 40 К превышала температуру кристаллизации кремния  $T_s = 1683$  К. Также расчеты были проведены при градиенте температуры на боковых стенках тигля, равном 70 К/см.

На рисунке 3 представлены положения и формы фронтов кристаллизации в зависимости от режима теплообмена и скорости опускания тигля при градиенте температуры на внешней поверхности тигля

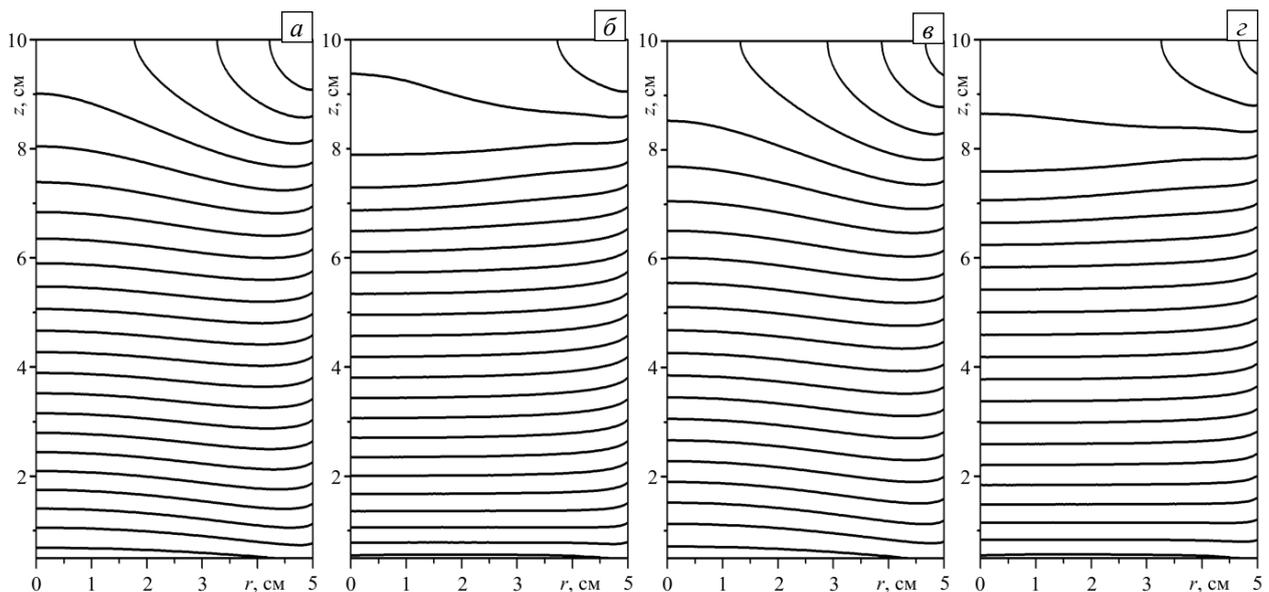


Рис. 3. Положение и форма фронта кристаллизации в режиме теплопроводности (а, б) и термогравитационной конвекции (в, г) через каждые 500 с при скорости опускания тигля 2,81 см/ч (а, б) и через 1500 с при скорости 1 см/ч (в, г)

35 К/см. Сравнительный анализ показывает, что скорость опускания тигля в режиме нестационарной теплопроводности (Рис. 3а, в) не оказывает заметного влияния на форму фронта кристаллизации. Фронт в ходе всего процесса остается выпуклым в расплав в приосевой области. Существенно то, что в режиме теплопроводности сначала центральная часть дна тигля и расплав над фронтом кристаллизации в приосевой области имеют температуру ниже, чем на периферии. Поэтому в гидродинамическом смысле система абсолютно неустойчива и в реальных условиях (в поле силы тяжести) на всех стадиях процесса будет зарождаться течение расплава термогравитационной природы.

Радиальные градиенты температуры в расплаве, вызывающие появление термогравитационной конвекции, возникают вследствие разных значений коэффициентов теплопроводности стенок тигля и расплава. Вдоль нагретой боковой стенки тигля формируется восходящий поток расплава. В результате в центре тигля образуется нисходящий поток нагретого расплава, который замедляет скорость роста кристалла. На рисунках 3б, з, 4б хорошо видно, что термогравитационная конвекция оказывает заметное влияние на форму фронта кристаллизации. Форма фронта кристаллизации меняется с выпуклой на слегка вогнутую, в центральной части фронт становится практически плоским. В конвективных режимах изотерма, отвечающая температуре кристаллизации, в момент выхода на границу раздела дно–расплав почти параллельна дну. И в режиме термогравитационной конвекции снижение скорости опускания тигля мало сказывается на форме фронта кристаллизации на всех стадиях процесса роста кристалла (Рис. 3б, з).

На рисунках 3–5 видно, что в режиме теплопроводности более эффективно работает донный теплоотвод, а в конвективном режиме — теплоотвод по стенкам тигля в направлении дна. В результате в конвективном режиме фронт кристаллизации в изученном диапазоне управляющих параметров слегка вогнут в кристалл.

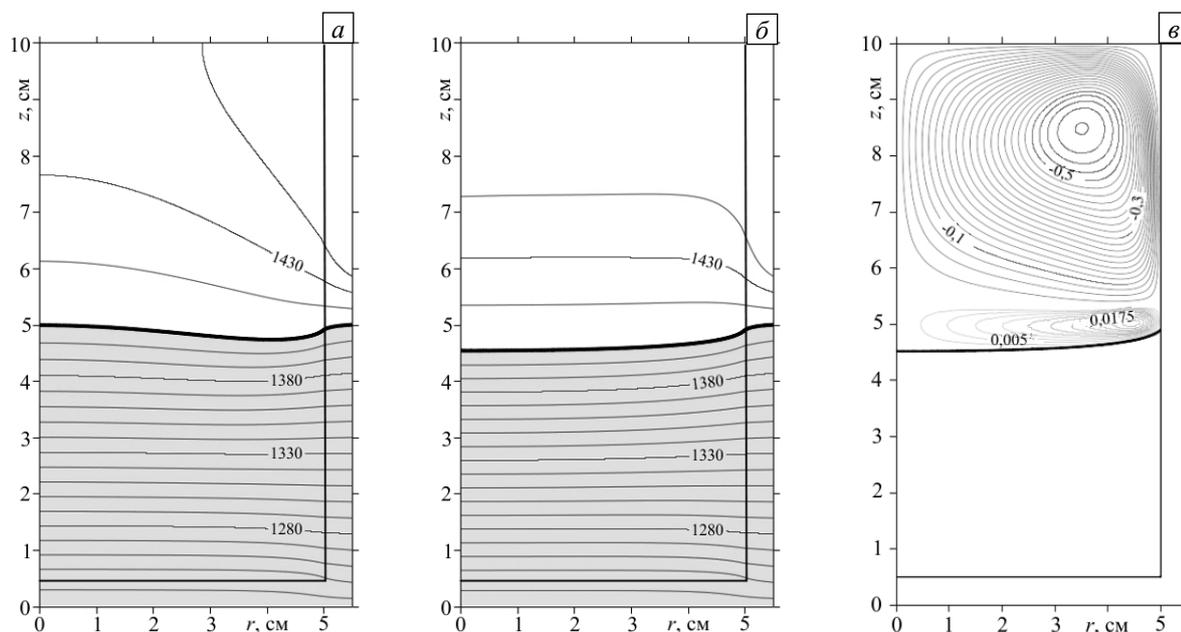


Рис. 4. Изотермы в режимах теплопроводности (а) и термогравитационной конвекции (б) и изолинии функции тока (е) в момент времени  $t = 7878$  с при скорости опускания тигля 2,81 см/ч и градиенте температуры на внешней поверхности тигля 35 К/см

На рисунках 4 и 5 представлены поля изотерм и изолиний функции тока на промежуточной стадии процесса при скорости опускания тигля 2,81 см/ч в момент времени  $t = 7878$  с и при скорости опускания 1 см/ч в момент времени  $t = 22116$  с в режимах теплопроводности и термогравитационной конвекции. Моменты времени выбраны такими, при которых изотерма, соответствующая температуре, равной  $T_s$ , на внешней поверхности боковой стенки находится на уровне  $z = 5$  см.

Области с температурой ниже  $T_s$  и с закристаллизовавшимся веществом закрашены серым цветом. На рисунках 4в и 5в видна не обнаруженная ранее в [5, 10, 11] особенность пространственной формы конвективного течения. Это стало возможно в силу использования уточненных данных по свойствам графита [21], применения более подробной сетки и изменения геометрии расчетной области (высота области увеличена вдвое). На промежуточных стадиях процесса роста кристалла наблюдается формирование слабоинтенсивного вторичного вихря (с циркуляцией расплава по часовой стрелке), расположенного между фронтом кристаллизации и нижней границей верхнего конвективного вихря, в котором расплав циркулирует против часовой стрелки. Момент возникновения вторичного вихря зависит

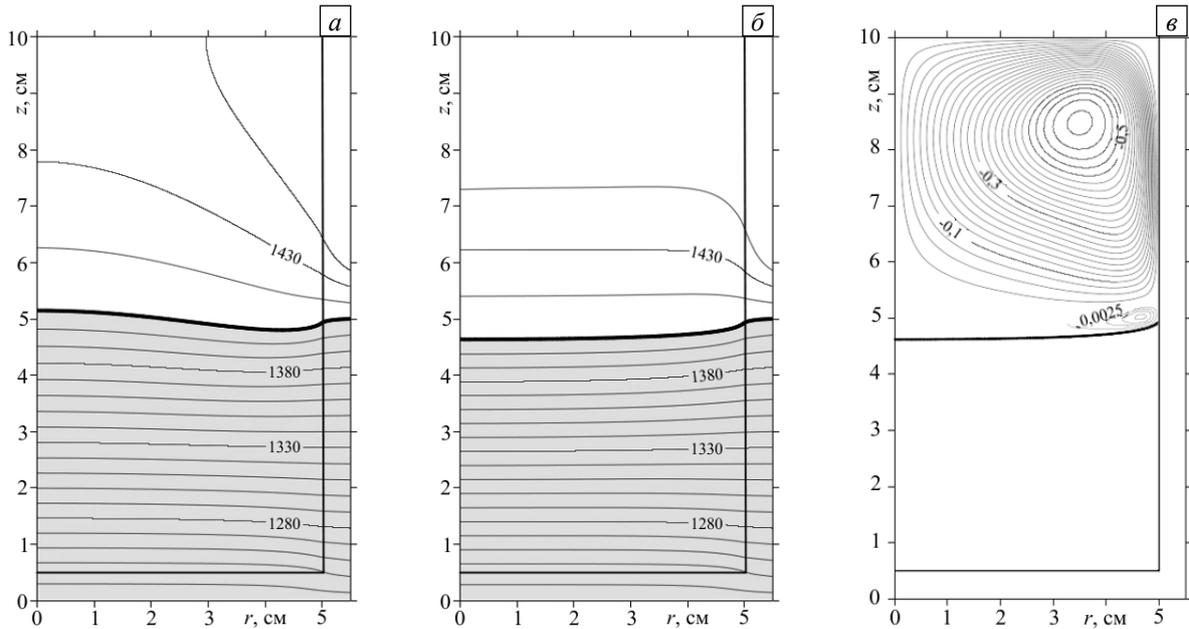


Рис. 5. Изотермы в режиме теплопроводности (а) и термогравитационной конвекции (б) и изолинии функции тока (в) в момент времени  $t = 22116$  с при скорости опускания тигля 1 см/ч и градиенте температуры на внешней поверхности тигля 35 К/см

от скорости опускания тигля: при скорости 2,81 см/ч время зарождения 3216 с при скорости 1 см/ч — 10818 с. Время существования вторичных вихрей также связано со скоростью опускания вихря. На форму фронта кристаллизации появление вторичных вихрей существенно не влияет.

Причины образования вторичных вихрей заключаются, с одной стороны, в боковом охлаждении расплава у стенок тигля и в прогибе фронта кристаллизации, все более заметного с некоторого момента времени. Это видно по форме изотерм и фронтов кристаллизации на рисунках 3–5. При определенной — критической — высоте холодной «боковой стенки чаши», образующейся у все более эффективно охлаждаемой стенки тигля, создаются условия для формирования потока охлаждаемого сбоку расплава. Более эффективное охлаждение стенки тигля связано с тем, что сокращается длина верхнего нагретого участка стенки и растет длина охлажденного участка. Образование все более вогнутого фронта кристаллизации обусловлено изменением направления локальных тепловых потоков у стенок тигля. С другой стороны, на образование вторичных вихрей, возможно, влияет выделение теплоты кристаллизации в центральной части области. Но на профилях температуры  $T(z)$ , построенных в сечениях по радиусу там, где вертикальный размер вторичных вихрей максимален, особенностей не видно (Рис. б). Профили имеют форму, типичную для теплового пограничного слоя в жидком металле. Интенсивность циркуляции расплава в основном вихре (Рис. 4в, 5в) существенно выше, чем во вторичном вихре. Об этом свидетельствуют рисунки 7, 8, на которых показаны амплитуды течения в основном верхнем вихре и

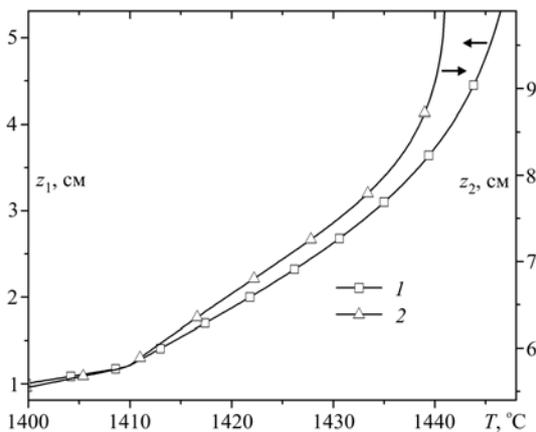
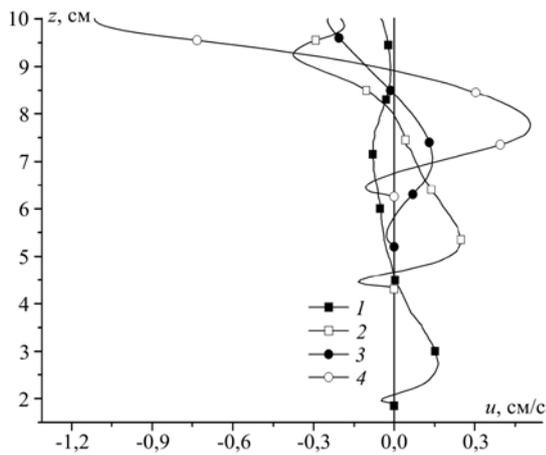


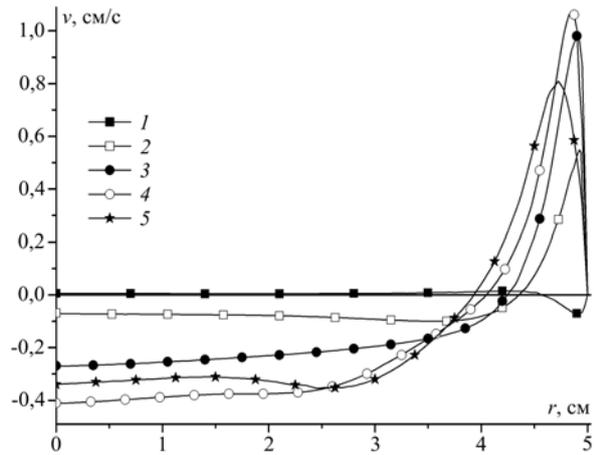
Рис. 6. Распределения температуры в сечении  $r = 2$  см при скорости опускания тигля 2,81 см/ч и значении градиента температуры на внешней поверхности тигля 35 К/см в моменты времени  $t$ , с: 3220 (кривая 1), 9520 (2)

возвратного течения во вторичном вихре. Направление циркуляции во вторичном вихре противоположено наблюдаемой в основном вихре (см. на рисунке 7 нижние части кривых 1–4). На рисунке 8 виден слабый нисходящий поток вдоль стенки тигля во вторичном вихре (см. кривую 1).

Таким образом, в режиме термогравитационной конвекции на разных стадиях процесса в расплаве формируется одновихревое или двухвихревое течение. Над кристаллом при возникновении фронта кристаллизации вогнутой формы и достижении критического значения радиального градиента температуры может образовываться вторичный конвективный вихрь. В области, примыкающей к стенкам тигля, начинается более быстрая кристаллизация, и появляется относительно слабый опускной поток расплава, который может распространяться до центра кристалла, где образуется восходящий поток. При скорости 2,81 см/ч вторичный вихрь начинает зарождаться



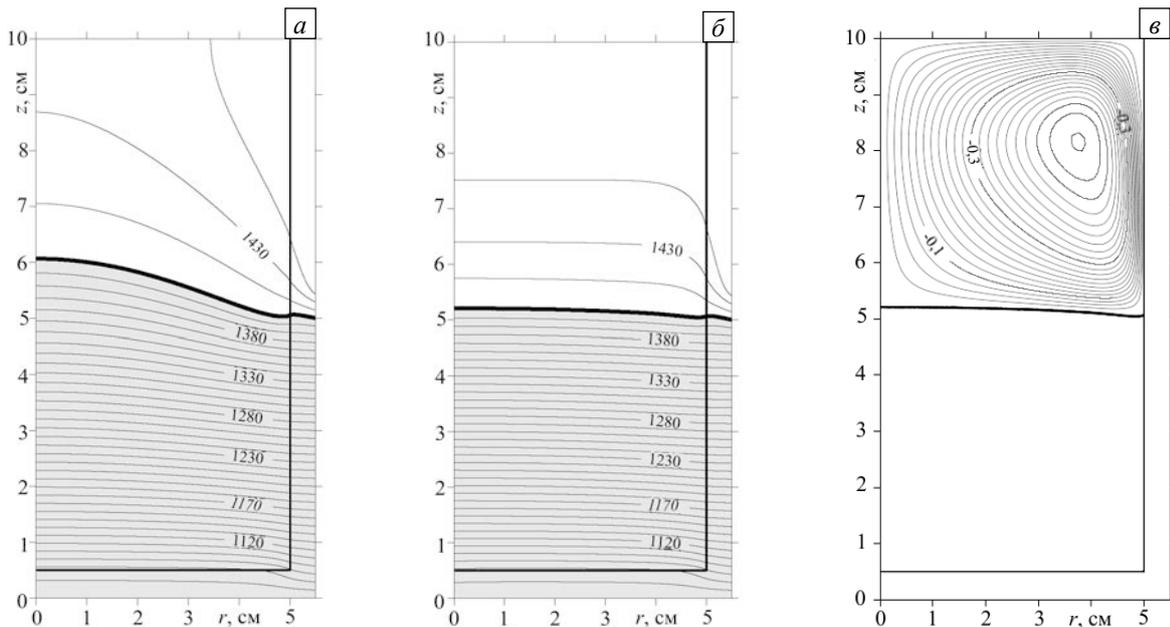
**Рис. 7.** Профили горизонтальной компоненты скорости в сечениях по радиусу в различные моменты времени при скорости опускания тигля 2,81 см/ч и градиенте температуры на боковой стенке 35 К/см:  $r = 4,75$  см и  $t = 4116$  с (кривая 1);  $r = 4,5$  см и  $t = 7416$  с (2);  $r = 3,0$  см и  $t = 8820$  с (3);  $r = 3,5$  см и  $t = 10020$  с (4)



**Рис. 8.** Профили осевой компоненты скорости в момент времени  $t = 7878$  с при скорости опускания тигля 2,81 см/ч и градиенте температуры на боковой стенке 35 К/см на уровнях  $z$ , см: 1 (кривая 1); 6 (2); 7 (3); 8 (4); 9 (5)

в момент времени  $t = 3320$  с, приобретает максимальный размер при  $t = 9320$  с, затем его размер монотонно уменьшается, и при  $t = 11420$  с вихрь исчезает. При этом кромка фронта кристаллизации у стенки тигля находится на уровне  $z = 7,5$  см. При скорости 1 см/ч вторичный вихрь начинает наблюдаться в момент времени  $t = 10818$  с и при  $t = 30600$  с исчезает. Но наличие слабоинтенсивного вторичного течения не влияет на профили температуры над фронтом кристаллизации в расплаве кремния, имеющего свойства жидкого металла, и, следовательно, на конвективный теплообмен. В большей степени профили температуры зависят от перераспределения тепловых потоков через кристалл и по боковым стенкам тигля ко дну по мере опускания тигля в холодную зону.

С увеличением градиента температуры вдоль боковой стенки тигля (Рис. 9) в режиме теплопроводности заметно растет степень выпуклости фронта кристаллизации в расплав за счет более эффективного отвода тепла через дно тигля. В режиме термогравитационной конвекции форма фронта кристаллизации меняется с вогнутой на слегка выпуклую, опять же за счет более интенсивного донного отвода тепла, и приближается к плоской. При этом над кристаллом вторичный вихрь не образуется (Рис. 9б). Таким образом, градиент температуры вдоль боковой стенки тигля является существенным управляющим параметром, влияющим на форму фронта кристаллизации.



**Рис. 9.** Изотермы в режимах теплопроводности (а) и термогравитационной конвекции (б), а также изолинии функции тока (в) в момент времени  $t = 7176$  с при скорости опускания тигля 2,81 см/ч и градиенте температуры на внешней поверхности тигля 70 К/см

#### 4. Заключение

Проведено численное моделирование процесса роста слитка кремния в методе Бриджмена–Стокбаргера в режимах нестационарной теплопроводности и термогравитационной конвекции при начальном перегреве расплава на 40 К и двух скоростях опускания тигля и двух градиентах температуры вдоль нижней части боковой стенки тигля с линейным характером изменения 35 и 70 К/см. Показано, что во всех рассмотренных режимах теплопроводности на протяжении всего процесса кристаллизации формируется фронт кристаллизации выпуклой формы. При этом форма фронта в исследованном диапазоне параметров слабо связана со скоростью опускания тигля, но существенно зависит от градиента температуры на стенках тигля. Этот режим практически не реализуем в реальном технологическом процессе, так как при наличии радиального градиента температуры неизбежно возникает термогравитационная конвекция. Однако режим теплопроводности может быть полезен на начальных стадиях роста кристалла. В данном режиме возможно зарождение только одного центра кристаллизации в центре дна тигля, что положительно сказывается на итоговом качестве кристалла.

Показано, что термогравитационная конвекция в значительной степени обуславливает форму фронта кристаллизации. При этом в режиме термогравитационной конвекции на форму фронта кристаллизации заметно влияет скорость опускания тигля и градиент температуры на боковых стенках тигля. При некоторых параметрах в ходе процесса кристаллизации над кристаллом может формироваться вторичный конвективный вихрь. В зависимости от комбинации градиента температуры на боковых стенках и скорости опускания тигля форма фронта кристаллизации может быть как вогнутой, так и выпуклой. Требуется дополнительные исследования связи скорости опускания тигля и начального перегрева расплава с интенсивностью конвективного течения и формой фронта кристаллизации. Обобщение дополнительных данных позволит выбрать режимы с переменными (регулируемыми) продольными градиентами температуры и скоростями опускания тиглей, оптимальными с технологической точки зрения. Постоянные скорости опускания и постоянные заданные продольные градиенты температуры не позволяют гибко управлять процессом кристаллизации и оптимизировать технологические процессы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 18-38-00790-мол\_а).

#### Литература

1. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
2. Васильева И.Е., Елисеев И.А., Еремин В.П., Золотайко А.В., Красин Б.А., Непомнящих А.И., Попов С.И., Синицкий В.В. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики // ИВУЗ. МЭТ. 2002. № 2. С. 16-24.
3. Красин Б.А., Непомнящих А.И., Токарев А.С., Шамирзаев Т.С., Пресняков Р.В., Максиков А.П. Структура и электрофизические свойства мультикристаллического кремния // ИВУЗ. МЭТ. 2005. № 1. С. 28-34.
4. Бердников В.С., Кудряцева М.А., Хомутова И.В. Теплообмен в режимах гравитационно-центральной конвекции в методе Бриджмена // Кремний-2009: тез. докл. VI Междунар. конф. и V Школы молодых специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе, 7-10 июля 2009, Новосибирск. С. 42-43.
5. Непомнящих А.И., Пресняков Р.В., Антонов П.В., Бердников В.С. Влияние скорости вращения тигля на рост и макроструктуру мультикристаллического кремния // Неорган. материалы. 2014. Т. 50, № 12. С. 1281-1286. [DOI](#)
6. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // ФТП. 2004. Т. 38, вып. 8. С. 937-948. (English version [DOI](#))
7. Анфимов И.М., Бердников В.С., Выговская Е.А., Кобелева С.П., Смирнов А.А., Осипов Ю.В., Торопова О.В., Мурашев В.Н. Однородность распределения удельного электросопротивления в монокристаллическом кремнии, выращенном методом Чохральского // ИВУЗ. МЭТ. 2007. № 4. С. 40-44.
8. Бердников В.С., Филиппова М.В., Красин Б.А., Непомнящих А.И. Численное моделирование теплофизических процессов при выращивании кристаллов мультикремния методом Бриджмена–Стокбаргера // ТиА. 2006. Т. 13, № 2. С. 275-293. (English version [DOI](#))
9. Chandrasekhar S. Hydrodynamic and hydromagnetic stability. Oxford: Clarendon Press, 1961. 704 p.
10. Антонов П.В., Бердников В.С. Зависимость формы фронта кристаллизации и скорости роста слитка кремния от режима теплообмена в методе Бриджмена–Стокбаргера // ПМТФ. 2012. Т. 53, № 6. С. 65-77. (English version [DOI](#))
11. Антонов П.В., Бердников В.С. Влияние формы дна тиглей на сопряженный конвективный теплообмен в методе Бриджмена // ИВУЗ. МЭТ. 2011. № 4. С. 21-28.
12. Ben Sassi M., Kaddeche S., Lappa M., Millet S., Henry D., Ben Hadid H. On the effect of thermodiffusion on solute segregation during the growth of semiconductor materials by the vertical Bridgman method // J. Cryst. Growth. 2017. Vol. 458. P. 154-165. [DOI](#)
13. Meier D., Lukin G., Thieme N., Bönisch P., Dadzis K., Büttner L., Pätzold O., Czarske J., Stelter M. Design of model experiments for melt flow and solidification in a square container under time-dependent magnetic fields // J. Cryst. Growth. 2017. Vol. 461. P. 30-37. [DOI](#)
14. Непомнящих А.И., Пресняков Р.В., Антонов П.В., Бердников В.С. Монокристаллический рост кремния на плоском дне тигля // Изв. ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 1(12). С. 11-17.
15. Самарский А.А., Вабищевич П.Н. Вычислительная теплопередача. М.: Едиториал УРСС, 2003. 784 с.
16. Mühlbauer A., Muiznikes A., Virbulis J., Lüdge A., Riemann H. Interface shape, heat transfer and fluid flow in the floating zone growth of large silicon crystals with the needle-eye technique // J. Cryst. Growth. 1995. Vol. 151. P. 66-79. [DOI](#)

17. Yaws C.L., Dickens L.L., Lutwak R., Hsu G. Semiconductor industry silicon: Physical and thermodynamic properties // *Solid State Technol.* 1981. Vol. 24, no. 1. P. 87-92.
18. Свойства элементов / Под общ. ред. М.Е. Дрица. М.: Журн. «Цв. металлы», 1997. Кн. 1. 446 с.
19. Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Тягельский П.В. Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии // ТВТ. 1999. Т. 37, № 4. С. 559-564.
20. Машиностроительные материалы: Краткий справочник / Под ред. В.М. Раскатова. М.: Машиностроение, 1980. 511 с.
21. Станкус С.В., Савченко И.В., Агаджанов А.Ш., Яцук О.С., Жмуриков Е.И. Теплофизические свойства графита МПГ-6 // ТВТ. 2013. Т. 51, № 2. С. 205-209. (English version [DOI](#))
22. Скворцов А.В. Триангуляция Делоне и ее применение. Томск: Изд-во Том. Ун-та, 2002. 128 с.

## References

1. Vil'ke K.-T. *Vyrashchivaniye kristallov* [Crystal growing]. Leningrad, Nedra, 1977. 600 p.
2. Vasil'yeva I.E., Eliseyev I.A., Eremin V.P., Zolotayko A.V., Krasin B.A., Nepomnyashchikh A.I., Popov S.I., Sinit'skiy V.V. Multikristallicheskiy kremniy dlya solnechnoy energetiki. *IVUZ. MET – Materials of Electronics Engineering*, 2002, no. 2, pp. 16-24.
3. Krasin B.A., Nepomnyashchikh A.I., Tokarev A.S., Shamirzaev T.S., Presnyakov R.V., Maksikov A.P. Structure and electrophysics of multicrystalline silicon. *IVUZ. MET – Materials of Electronics Engineering*, 2005, no. 1, pp. 28-34.
4. Berdnikov V.S., Kudryavtseva M.A., Khomutova I.V. *The Sixth Int. Conf. and Fifth School of young scientists and specialists on actual problems of physics, materials science, technology and diagnostics of silicon, nanometer structures and devices based on it, 7-10 July 2009, Novosibirsk, Russian Federation. Abstract Book*, pp. 42-43.
5. Nepomnyashchikh A.I., Presnyakov R.V., Antonov P.V., Berdnikov V.S. Effect of crucible rotation rate on the growth and macrostructure of multicrystalline silicon. *Inorg. Mater.*, 2014, vol. 50, pp. 1185-1190. [DOI](#)
6. Alferov Zh.I., Andreev V.M., Rumyantsev V.D. Solar photovoltaics: Trends and prospects. *Semiconductors*, 2004, vol. 38, pp. 899-908. [DOI](#)
7. Anfimov I.M., Berdnikov V.S., Vigovskaya E.A., Kobeleva S.P., Smirnov A.A., Osipov Yu.V., Toropova O.V., Murashev V.N. Uniformity of distribution of specific electroresistance in the monocrystalline silicon wafers (Cz). *IVUZ. MET – Materials of Electronics Engineering*, 2007, no. 4, pp. 40-44.
8. Berdnikov V.S., Filippova M.V., Krasin B.A., Nepomnyashchikh A.I. Numerical simulation of thermal-physical processes accompanying polysilicon crystal growing by the method of Bridgman–Stockbarger. *Thermophys. Aeromech.*, 2006, vol. 13, pp. 257-274. [DOI](#)
9. Chandrasekhar S. *Hydrodynamic and hydromagnetic stability*. Oxford, Clarendon Press, 1961. 704 p.
10. Antonov P.V., Berdnikov V.S. Dependences of the shape of the crystallization front and growth rate of a silicon ingot on the heat transfer mode in the Bridgman–Stockbarger method. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, 2012, vol. 53, pp. 860-870. [DOI](#)
11. Antonov P.V., Berdnikov V.S. Influence of the form of crucible bottom on conjugate convective heat exchange in Bridgman method. *IVUZ. MET – Materials of Electronics Engineering*, 2011, no. 4, pp. 21-28.
12. Ben Sassi M., Kaddeche S., Lappa M., Millet S., Henry D., Ben Hadid H. On the effect of thermodiffusion on solute segregation during the growth of semiconductor materials by the vertical Bridgman method. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 458, pp. 154-165. [DOI](#)
13. Meier D., Lukin G., Thieme N., Bönisch P., Dadzis K., Büttner L., Pätzold O., Czarske J., Stelter M. Design of model experiments for melt flow and solidification in a square container under time-dependent magnetic fields. *J. Cryst. Growth*, 2017, vol. 461, pp. 30-37. [DOI](#)
14. Nepomnyashchikh A.I., Presnyakov R.V., Antonov P.V., Berdnikov V.S. Single crystalline growth of silicon on crucible flat bottom. *Izv. VUZov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya – Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2015, no. 1(12), pp. 11-17.
15. Samarskiy A.A., Vabishchevich P.N. *Vychislitel'naya teploperedacha* [Computational heat transfer]. Moscow, Editorial URSS, 2003. 784 p.
16. Mühlbauer A., Muiznikes A., Virbulis J., Lüdge A., Riemann H. Interface shape, heat transfer and fluid flow in the floating zone growth of large silicon crystals with the needle-eye technique. *J. Cryst. Growth*, 1995, vol. 151, pp. 66-79. [DOI](#)
17. Yaws C.L., Dickens L.L., Lutwak R., Hsu G. Semiconductor industry silicon: Physical and thermodynamic properties. *Solid State Technol.*, 1981, vol. 24, no. 1, pp. 87-92.
18. Dritis M.E. (ed.) *Svoystva elementov* [Properties of elements]. Moscow, Zhurn. «Tsv. metallu», 1997. Vol. 1. 446 с.
19. Stankus S.V., Khairulin R.A., Tyagel'skii P.V. The thermal properties of germanium and silicon in condensed state. *High Temp.*, 1999, vol. 37, pp. 529-534.
20. Raskatov V.M. (ed.) *Mashinostroitel'nyye materialy: Kratkiy spravochnik* [Engineering materials: Quick reference]. Moscow, Mashinostroyeniye, 1980. 511 p.
21. Stankus S.V., Savchenko I.V., Agadzhanov A.S., Yatsuk O.S., Zhmurikov E.I. Thermophysical properties of MPG-6 graphite. *High Temp.*, 2013, vol. 51, pp. 179-182. [DOI](#)
22. Skvortsov A.V. *Triangulyatsiya Delone i ee primeneniye* [Delaunay triangulation and its application]. Tomsk, Tomsk State University, 2002. 128 p.

Поступила в редакцию 21.02.2019; после доработки 01.04.2019; принята к опубликованию 04.04.2019

## Сведения об авторах

Митин Константин Александрович, ктн, нс, Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН (ИТ СО РАН), 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1; e-mail: mitin86@mail.ru

Бердников Владимир Степанович, дфмн, гнс, ИТ СО РАН; e-mail: berdnikov@itp.nsc.ru

Кислицын Степан Александрович, асп., ИТ СО РАН; e-mail: 100pch@mail.ru