

УДК 621.315.592:536.24

УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА

Ю.С. Цивинская, В.Н. Попов

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: popov@itam.nsc.ru

С использованием численного моделирования исследовано распределение некогерентных примесей в расплаве при получении поликристаллического кремния методом Бриджмена. Анализировалось влияние азимутально-неоднородного нагрева боковой стенки тигля на распределение вытесняемого вещества вблизи фронта кристаллизации. Процессы рассматривались в диапазоне параметров, соответствующих реальным температурам в ростовой печи и расплаве, размерам и форме тигля. Из полученных результатов следует, что неоднородный разогрев расплава изменяет структуру конвективных течений, которые в случаях плоского или выпуклого фронтов кристаллизации способствуют оттеснению растворенной примеси к стенкам тигля.

Ключевые слова:

Моделирование, тепломассоперенос, конвекция, поликристаллический кремний.

Key words:

Simulation, heat and mass transfer, convection, polycrystalline silicon.

Во всём мире растёт интерес к возобновляемым источникам энергии, и одним из наиболее перспективных направлений является создание фотоэлектрических станций с солнечными элементами. В качестве основного сырья для компонентов в солнечных батареях используется поликристаллический кремний (поликремний). Применение монокристаллического кремния более эффективно, однако низкая цена получения поликристаллического кремния даёт ему преимущество. Для выращивания поликремния широко используется вертикальный метод Бриджмена, а повышение качества получаемого материала остаётся актуальной проблемой, для решения которой необходимо совершенствовать существующую технологию, добиваясь избавления от включений, повышения однородности, оптимизации размера поликристаллитов и их ориентации [1].

Причины образования дефектов в слитках поликристаллического кремния ясны не до конца. Одним из факторов неравномерного распределения вытесняемых компонентов в затвердевающем слитке является конфигурация потоков в расплаве. Известно, что в реальной установке для получения слитков методом Бриджмена, осесимметричная конфигурация теплового поля, которая формируется идеальным расположением тигля строго по центру печи и абсолютно однородным разогревом его боковых стенок, трудно реализуема. Для создания несимметричной структуры течения в расплаве, которая приводит к неоднородному распределению компонентов в растущем слитке, достаточно смещения оси тигля от центра печи на 0,5 % [2, 3].

Управление конвективными течениями заключается либо в их подавлении, либо в придании потокам желаемой конфигурации и интенсивности для поддержания гомогенности расплава. Обычно для перемешивания жидкости используют вращение тигля. Это способствует регулированию конвективных потоков и устраняет сегрегационные

неоднородности в слитке, обусловленные изменением объема расплава в процессе его затвердевания. Наряду с этим был предложен метод, позволяющий формировать на структуру течения в жидкости за счёт неоднородного разогрева боковых стенок тигля [4]. Управляющими параметрами в этой технологии являются геометрические размеры перегретого сектора и скорость вращения тигля. Таким образом, появляется возможность влиять на конвективные течения и распределение вытесняемых компонентов при кристаллизации. В результате применения такого подхода были получены слитки поликристаллического кремния с улучшенными структурными и электрофизическими характеристиками [5].

В настоящей работе предлагается трехмерная модель получения поликристаллического кремния методом Бриджмена в условиях азимутально-неоднородного нагрева боковых стенок вращающегося тигля и проводится численное исследование распределения некогерентных примесей в расплаве для более полного понимания механизмов, способствующих получению слитков с улучшенными характеристиками [5]. Анализировалось влияние конфигурации границы фазового перехода на распределение вытесняемого вещества вблизи неё и повышение доли однородного материала в затвердевшем материале. Процессы рассматривались в диапазоне параметров соответствующих реальным температурам в ростовой печи и расплаве, размерам и форме тигля.

Рис. 1 иллюстрирует схему выращивания поликристаллического кремния методом Бриджмена в условиях неоднородного нагрева боковых стенок сосуда. Расплавленный материал заполняет тигель конической формы до уровня H_0 , которому соответствует внутренний радиус R_i (рис. 1, а). В основании сосуд имеет радиус R_0 . Тигель опускается на пьедестале и вращается вокруг своей оси. Разогрев жидкости происходит в результате теплообмена между боковыми стенками сосуда и графитовыми нагрева-

телями, а отвод тепла осуществляется через фронт кристаллизации. Распределение температуры по высоте графитового нагревателя определено на опытной установке и представлено на рис. 1, б. Область повышенного разогрева находится в секторе шириной $\Delta\varphi$. Так как рассматриваются только конвективные процессы в расплаве, то фронт кристаллизации моделируется поверхностью, имеющей плоскую, выпуклую или вогнутую форму.

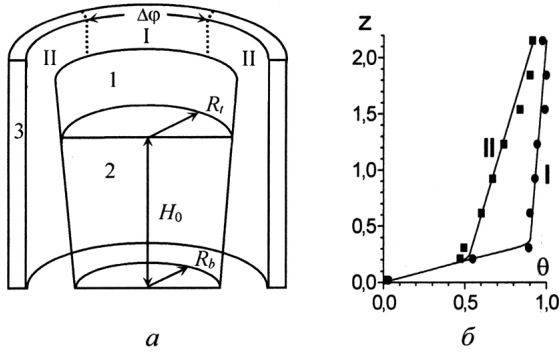


Рис. 1. Схема ростовой установки (а) и распределение температуры θ по высоте тигля в зонах разогрева I, II на поверхности нагревателя (б): 1) тигель; 2) расплав; 3) графитовый нагреватель; •, ■ – экспериментальные данные

Математическое моделирование основано на численном решении трехмерных нестационарных уравнений Навье–Стокса в приближении Буссинеска и конвективного теплопереноса, записываемых в цилиндрической системе координат в безразмерном виде

$$\mathbf{u}_t + (\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{u} = -\nabla p + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{k} \frac{\text{Gr}}{\text{Re}^2} \theta, \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (2)$$

$$\theta_t + (\nabla \cdot \mathbf{u})\theta = \frac{1}{\text{Pr Re}} \nabla^2 \theta, \quad \theta = (T - T_s) / \Delta T_0. \quad (3)$$

Здесь $\mathbf{u}$ вектор скорости с компонентами u, v, w в радиальном (r), азимутальном (φ) и вертикальном (z) направлениях соответственно, $\mathbf{k}$ – единичный вектор вдоль координатной оси z , p – давление, θ – температура, Re – число Рейнольдса, Pr – число Прандтля, Gr – число Грасгофа, Bi – число Био, где

$$\text{Pr} = \nu / a, \quad \text{Gr} = \beta g R_t^3 \Delta T_0 / \nu^2,$$

$$\text{Re} = v_0 R_t / \nu, \quad \text{Bi} = \alpha R_t / \lambda.$$

Безразмерные параметры определяются с помощью характерного размера R_t , времени $t_0 = R_t^2 / \nu_0$, скорости v_0 движения стенки сосуда в азимутальном направлении на уровне $z = H_0$, давления $p_0 = \rho v_0^2$, температурного интервала $\Delta T_0 = T_0 - T_s$, где T_s – температура затвердевания жидкости, T_0 – температура поверхности графитового нагревателя при $z = H_0$, ν – кинематическая вязкость, ρ – плотность, g – ускорение свободного падения, β – коэффициент объемного теплового расширения, λ – теплопро-

водность, a – температуропроводность, α – коэффициент теплоотдачи.

Уравнения (1)–(3) рассматриваются в расчетной области, где жидкость заполняет сосуд конической формы до уровня $H = H_0 / R_t$, которому соответствует внутренний радиус, равный 1. В основании тигель имеет радиус $r_0 = R_b / R_t$. Боковая стенка сосуда описывается функцией $f_1(z) = kz + r_0$, где $k = (1 - r_0) / H$. Фронт кристаллизации моделируется поверхностью, образованной вращением кривой $f_2(r) = \delta(1 - r^2 / r_0^2)$ вокруг оси $0z$ и может в зависимости от δ иметь плоскую, выпуклую или вогнутую форму.

Для жидкости используются условия прилипания к стенкам сосуда и фронту кристаллизации. Предполагается, что небольшие величины конвективных скоростей при исследуемых режимах нагрева обуславливают плоскую форму свободной поверхности в отсутствии вязких напряжений. Теплообмен между расплавом в тигле и средой в ростовой печи описывается законом Ньютона. На границе раздела фаз температура постоянная. В начальный момент времени температура в жидкости от поверхности фронта кристаллизации до ее свободной поверхности определена согласно экспериментальным данным при условии отсутствия дополнительного бокового подогрева.

Таким образом, граничные условия формулируются в следующем виде. На боковой стенке сосуда $0 < z \leq H$, $r = f_1(z)$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$:

$$\partial \theta / \partial \mathbf{n} = \text{Bi} [\theta_H(\varphi, z) - \theta], \quad u = 0, \quad v = r, \quad w = 0. \quad (4)$$

где $\mathbf{n}$ – нормальная составляющая к рассматриваемой поверхности. Зона интенсивного разогрева определяется областью $(-\Delta\varphi/2, \Delta\varphi/2)$, $\theta_H(\varphi, z)$ – распределение температуры на поверхности графитового нагревателя.

На границе фазового перехода $0 \leq r \leq 1$, $z = f_2(r)$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$:

$$\theta = 0, \quad u = 0, \quad v = r, \quad w = 0. \quad (5)$$

На свободной поверхности жидкости $0 \leq r < 1$, $z = H$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$:

$$\partial \theta / \partial \mathbf{n} = 0, \quad \partial u / \partial \mathbf{n} = 0, \quad \partial v / \partial \mathbf{n} = 0, \quad w = 0. \quad (6)$$

Начальные условия:

$$\theta = \theta_H(0, z), \quad \mathbf{u} = 0, \quad 0 \leq r \leq 1, \quad 0 \leq z \leq H, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad t = 0, \quad (7)$$

где $\theta_H(0, z)$ соответствует кривой I на рис. 1, б.

Таким образом, структура течения определяется в ходе решения системы (1)–(3) с граничными условиями (4)–(7).

Распределение растворенной в жидкости примеси описывается уравнением диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla)C = \frac{1}{\text{Re Sc}} \nabla \cdot (\nabla C),$$

$$C = (C - C_0) / \Delta C_0, \quad (8)$$

где Sc – число Шмидта ($\text{Sc} = \nu / D$), $\Delta C_0 = C_m - C_0$, где C_m – средняя концентрация растворенного вещества в жидкости, а C_0 – концентрация насыщения, D – коэффициент диффузии.

Граничные условия для (8) запишем в следующем виде. На боковой стенке сосуда и свободной поверхности жидкости:

$$\partial C / \partial \mathbf{n} = 0. \quad (9)$$

На границе фазового перехода:

$$-Sc^{-1} \partial C / \partial \mathbf{n} = Bi_D C, \quad (10)$$

где $Bi_D = w_0(1-k_0) R_0 / \nu$, w_0 – скорость роста твердой фазы, k_0 – равновесный коэффициент распределения примеси.

Начальное распределение растворенного вещества при $t=0$, определено как $C=1$.

При решении задачи уравнения (1)–(3), (8) были переписаны в дивергентной форме таким образом, чтобы система совместно с (2) могла быть представлена в векторном виде

$$\mathbf{q}_t + \mathbf{F}_r + \mathbf{H}_\varphi + \mathbf{G}_z = \mathbf{f}. \quad (11)$$

Использование цилиндрической системы координат при описании течений в области, имеющей сложную форму, является непростой задачей ввиду необходимости построения расчетной сетки, не являющейся ортогональной, а также выполнения интерполяционных процедур при определении граничных условий. Поэтому с учетом формы сосуда и границы фазового перехода использовалось преобразование координат

$$\begin{aligned} x(r, z) &= \frac{r}{kz + r_0}, \quad \omega(\varphi) = \varphi, \\ y(r, z) &= \frac{z - \delta \{1 - [r / (kz + r_0)]^2\}}{H - \delta \{1 - [r / (kz + r_0)]^2\}} H, \end{aligned} \quad (12)$$

которое позволяет отобразить расчетную область в цилиндр.

В новой системе координат систему (11) можно представить в виде

$$\mathbf{q}_t^* + \mathbf{F}_x^* + \mathbf{H}_\omega^* + \mathbf{G}_y^* = \mathbf{f}^*, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^* &= (x_r \mathbf{F} + x_z \mathbf{G}) / J, \quad \mathbf{H}^* = \omega_\varphi \mathbf{H} / J, \\ \mathbf{G}^* &= (y_r \mathbf{F} + y_z \mathbf{G}) / J, \quad \mathbf{q}^* = \mathbf{q} / J, \quad \mathbf{f}^* = \mathbf{f} / J, \end{aligned}$$

а для якобиана преобразования используется выражение $J = (x_r y_z - x_z y_r) \omega_\varphi$. При записи уравнений (13) предполагается, что частные производные в членах с вязкостью и диффузией преобразуются в соответствии с правилами дифференцирования сложных функций.

Для решения уравнений Навье–Стокса и конвективного тепло- и массопереноса применялся конечно-разностный алгоритм. Использование преобразования (12) позволяет использовать равномерную пространственную сетку, которая разбивает расчетную область на $I \times M \times K$ ячеек, где I , M , K – количество узлов в радиальном, азимутальном и вертикальном направлениях соответственно.

По аналогии с методами типа *MAC* и *SIMPLE* [6, 7], составляющие скоростей u , v , w определялись в серединах боковых граней ячеек, а давление

P рассчитывалось в центрах ячеек. Распределение температуры и концентрации растворенного вещества в расчетной области описывается их значениями в узлах сетки. Вдоль временной переменной используется постоянный шаг τ . Разностные уравнения строились посредством аппроксимации балансных соотношений, получаемых интегрированием преобразованных уравнений (1)–(3), (8) и граничных условий (4)–(7), (9), (10).

Порядок проведения расчетов на каждом временном шаге следующий. Первоначально вычисляются температурное и концентрационное поля в жидкости. Подстановка рассчитанных значений температуры в уравнения количества движения делает возможным определение составляющих поля скоростей. Далее с использованием метода искусственной сжимаемости [8] вычисляется давление. Проводится несколько итераций по согласованию распределения давления и скоростей. Условием прекращения расчетов является выполнение $\max |\nabla \cdot \mathbf{u}| \leq \varepsilon$, где ε – заданное малое число. Решение алгебраических систем, получаемых при неявной аппроксимации уравнений движения и тепломассопереноса, осуществляется итерационным методом блочной последовательной верхней релаксации [9].

При проведении численных экспериментов рассматривалась структура течений в расплаве со свойствами кремния при его разогреве в сосуде высотой 70 мм, с диаметрами в основании – 50 мм и в верхней части – 65 мм. Материал тигля – стеклоглафит, толщина стенок – 2 мм. Физические свойства рассматриваемых материалов согласно [10]. Равновесный коэффициент распределения k_0 принимался равным 0,5, скорость роста твердой фазы w_0 согласно экспериментальным данным была оценена как $3,36 \cdot 10^{-6}$ м/с. Ширина сектора боковой стенки тигля в области более интенсивного разогрева $\Delta \varphi = 120^\circ$. Распределение температуры на стенках ростовой установки были определены экспериментально (рис. 1, б). Скорость вращения сосуда – 1 об/мин. Величины параметров, используемых при расчетах, следующие: $Gr = 2,3 \cdot 10^7$, $Re = 300$, $Bi = 0,3$, $Pr = 0,015$, $Sc = 5$, $Bi_D = 0,015$, $\varepsilon = 10^{-4}$.

Расчеты проводились на пространственных сетках $I \times M \times K$ от $32 \times 36 \times 50$ до $64 \times 72 \times 100$, различие получаемых результатов не превышало 4 %. При дальнейшем сгущении пространственной сетки результаты при визуализации фактически совпадали. В случае цилиндрической формы тигля и плоской границы фазового перехода результаты соответствовали данным, представленным в [4]. Значение временного шага $\tau = 2,5 \cdot 10^{-4}$ выбрано из условий устойчивости численного счета и минимизации количества итераций.

Процесс получения поликристаллического кремния вертикальным методом Бриджмена является достаточно медленным, поэтому на некотором временном интервале его можно считать квазистационарным и анализировать поля температуры и структуру течения при заданной высоте за-

твердевшей фазы. Ниже представлены результаты, полученные для уровня незатвердевшего расплава в тигле $H/2 + f_2(\kappa) \leq z \leq H$ для различных форм границы фазового перехода (плоская, выпуклая, вогнутая — $\delta=0; 0,2, -0,2$). Ввиду того, что тигель опущен относительно первоначального положения на расстояние $H/2$, теплообмен происходит между расплавом и поверхностью графитового нагревателя в зоне $0 \leq z \leq H/2$ (рис. 1, б). При неоднородном разогреве жидкости стенки графитового нагревателя имеют распределение температуры в области $-\Delta\varphi/2 \leq \varphi \leq \Delta\varphi/2$ согласно значений I, а при $\Delta\varphi/2 < \varphi < 2\pi - \Delta\varphi/2$ согласно II (рис. 1, б). При проведении сравнительных расчетов для случаев осесимметричного разогрева тигля использовалось распределение температуры I на поверхности нагревателя.

Рисунки 2–4 иллюстрируют распределение температурного поля и структуру течений в расплаве при различных условиях затвердевания слитка в плоскости rz при $\varphi=0$ (рис. 2–4, I), на свободной поверхности расплава (рис. 2–4, II) и на расстоянии $H/100$ от границы фазового перехода (рис. 2–4, III). Стрелки на рисунках указывают направление, а их длина характеризует интенсивность потока.

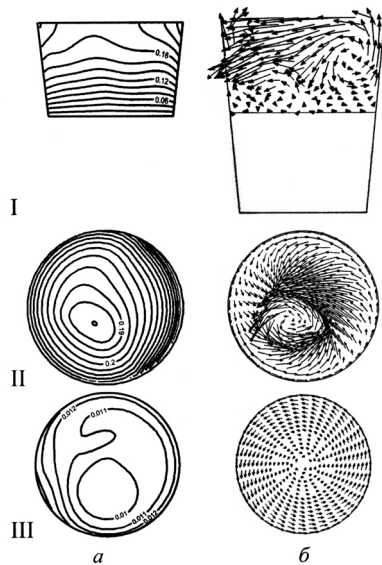


Рис. 2. Изотермы (а) и поле скоростей (б) в расплаве при плоской границе фазового перехода

По результатам расчетов определено, что неоднородный нагрев боковых стенок вращающегося тигля оказывает влияние, как на температурное поле (рис. 2, а–4, а), так и на течения в расплаве (рис. 2, б–4, б), которые отличаются от существующих при осесимметричном температурном поле в сосуде. Согласно представленным данным, интенсивные потоки, формирующиеся у свободной поверхности жидкости, проникая вглубь, способствуют образованию расходящихся от центра течений вблизи плоского и выпуклого фронтов затвердевания (рис. 2, б, 3, б). В случае вогнутой границы фазового перехода движение жидкости вблизи нее

определяется вращением сосуда при наличии центробежной составляющей (рис. 4, б).

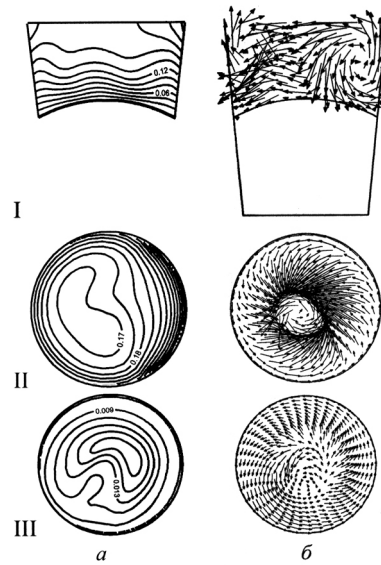


Рис. 3. Изотермы (а) и поле скоростей (б) в расплаве при выпуклой границе фазового перехода

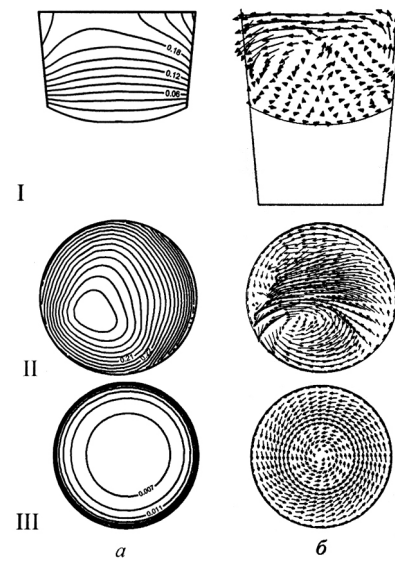


Рис. 4. Изотермы (а) и поле скоростей (б) в расплаве при вогнутой границе фазового перехода

Рис. 5, а, иллюстрирует распределение вытесняемой в расплав примеси на границе фазового перехода при осесимметричном разогреве вращающегося тигля. Из представленных данных следует, что значительная часть примеси, скапливается в центральной области сосуда. Наряду с этим, в случаях плоского или выпуклого фронтов затвердевания часть вытесняемого в жидкость вещества переносится к боковым стенкам сосуда (рис. 5, а, I, II).

Рис. 5, б, отображает распределение примеси на поверхности фронта кристаллизации при азимутально-неоднородном нагреве боковых стенок. Из представленных результатов следует, что в случаях плоской и выпуклой границ фазового перехода распределение вытесняемого вещества в цен-

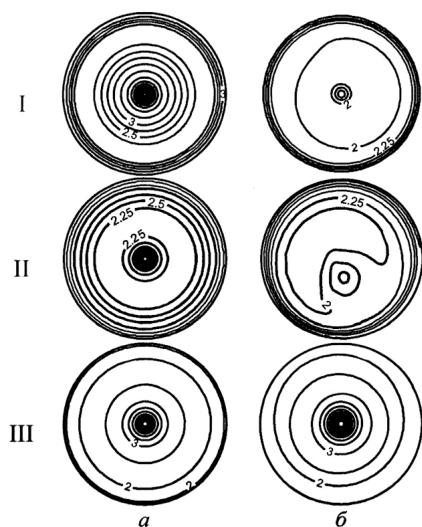


Рис. 5. Изоконцентраты на поверхности фронта кристаллизации, имеющего плоскую (I), выпуклую (II) и вогнутую (III) форму при осесимметричном (а) и неоднородном в азимутальном направлении (б) распределении температуры

тральной части слитка становится более однородным, а его максимальная концентрация наблюдается у боковых стенок сосуда (рис. 5, б, I, II). При

вогнутой границе фазового перехода изменения в распределение примеси не происходит, и ее максимальная концентрация наблюдается в центральной области получаемого слитка (рис. 5, б, III).

Выводы

С использованием трехмерного моделирования рассмотрены конвективные процессы в расплаве при выращивании поликристаллического кремния методом Бриджмена в неосесимметричном тепловом поле. В результате вычислительных экспериментов определено, что режим неоднородного разогрева боковых стенок вращающегося тигля может изменять структуру конвективных течений и наряду с формой границы фазового перехода позволяет управлять распределением примеси в ходе кристаллизации. Случаи выпуклой или плоской формы границы фазового перехода, оптимизируют распределение вытесняемой в жидкость примеси, увеличивая в центральной части получаемого слитка долю однородного материала. Полученные результаты могут способствовать совершенствованию процесса получения поликристаллического кремния с улучшенными структурными и электрофизическими характеристиками.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 10-01-00575-а и интеграционного проекта СО РАН № 26 с УрО, ДВО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fujiwara K., Obinata Y., Ujihara T., et al. Grain growth behaviors of polycrystalline silicon during melt growth processes // J. Crystal Growth. – 2004. – V. 266. – P. 441–448.
2. Yeckel A., Compere J., Pandey A., et al. Three-dimensional imperfections in a model vertical Bridgman system for cadmium zinc telluride // J. Crystal Growth. – 2004. – V. 263. – P. 629–624.
3. Bachran A., Reinshaus P., Seifert W. Influence of thermal processing parameters and material properties on velocity configurations in semiconductor melts during the vertical Bridgman growth technique // Cryst. Res. Technol. – 1998. – V. 33. – № 1. – P. 27–36.
4. Kokh K.A., Popov V.N., Kokh A.E., et al. Numerical modeling of melt flows in vertical Bridgman configuration affected by rotating heat field // J. Crystal Growth. – 2007. V. 303. – P. 253–257.
5. Бельский С.С., Немчинова Н.В., Красин Б.А. Изучение влияния параметров кристаллизации на свойства и структуру мультикремния // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – № 8. – С. 21–25.
6. Harlow F.H., Welch J.E. Numerical calculation of time-depend viscous incompressible flow of fluid with free surface // Phys. Fluids. – 1965. – V. 8. – P. 2182–2189.
7. Patankar S.V., Spalding D.B. A Calculation Procedure for Heat, Mass and Momentum Transfer in Three-Dimensional Parabolic Flows // Int. J. Heat Mass Trans. – 1972. – V. 15. – P. 1787–1806.
8. Chorin A.J. A numerical method for solving incompressible viscous flow problems // J. Comput. Phys. – 1967. – V. 2. – P. 12–26.
9. Самарский А.А., Николаев Т.С. Методы решений сеточных уравнений. – М.: Наука, 1978. – 592 с.
10. Басин А.С., Шишкин А.В. Получение кремневых пластин для солнечной энергетики. Методы и технологии. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2000. – 196 с.
11. Попов В.Н. Моделирование конвективных процессов при получении поликремния методом Бриджмена // Теплофизика и аэромеханика. – 2009. – Т. 16. – № 3. – С. 497–506.

Поступила 17.05.2011 г.