

УДК 669.762.; 621.315.592

А. И. КОНДРИК, О. А. ДАЦЕНКО, д. ф.-м. н. Г. П. КОВТУН

Украина, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

E-mail: kondrik@kipt.kharkov.ua, datsenko@kipt.kharkov.ua

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОЛЯ В РАСТУЩЕМ КРИСТАЛЛЕ «СОЛНЕЧНОГО КРЕМНИЯ»

*Методом компьютерного моделирования определены оптимальные тепловые условия выращивания методом Чохральского монокристаллов Si, пригодного для изготовления фотоэлектрических преобразователей энергии. Изучены зависимости характера температурных полей и формы фронта кристаллизации от диаметра кристалла, стадии и скорости его выращивания, а также от соотношения диаметра и высоты кристалла.*

*Ключевые слова: солнечный кремний, тепловые поля, скорость направленной кристаллизации, размеры кристалла.*

Для изготовления фотоэлектрических преобразователей энергии (ФЭП) необходим «солнечный кремний» с чистотой не ниже 5N и обладающий моно- или мульткристаллической структурой [1, 2]. Традиционные способы получения кремния «солнечного» качества (SoG-Si) имеют низкую производительность, экологически опасны и довольно дороги. Среди новых, альтернативных технологий получения SoG-Si особое место занимает прямое восстановление кремнеземсодержащего сырья углеродным восстановителем в руднотермических печах [3, 4] с продувкой кислородом. Таким методом можно получить рафинированный кремний с суммарным содержанием примесей около 1000 ppm. Эффективным и относительно дешевым способом дальнейшей очистки является направленная кристаллизация с получением структуры, необходимой для изготовления ФЭП [2]. При этом возможно получение больших слитков моно- и мульткристаллического кремния, из технологического процесса исключаются экологически вредные и взрывоопасные вещества, себестоимость получаемой продукции снижается.

Одной из аппаратных реализаций методов направленной кристаллизации может служить выращивание монокристаллов по методу Чохральского. Как правило, исходное сырье для получения монокристаллов кремния этим методом уже обладает нужной чистотой, поэтому скорость выращивания может достигать 100 мм/ч и более. В нашем же случае данный метод используется и для кристаллизационной очистки рафинированного металлургического кремния. Для данного сырья при скоростях роста свыше 10 мм/ч может возникнуть нарушение структуры кристалла, вызванное концентрационным переохлаждением [5]. Для предотвращения этого примеси отводятся в расплав путем переме-

шивания, осуществляемого при вращении кристалла в методе Чохральского. Тогда скорость выращивания можно несколько повысить. По этой причине нами исследовались тепловые режимы вытягивания со скоростями, не превышающими 20 мм/ч. Существенное влияние на процесс кристаллизационной очистки оказывает также форма фронта кристаллизации, которая зависит от стадии и скорости выращивания. Для сохранения оптимального угла при диффузии примеси в расплав необходимо выдерживать форму фронта кристаллизации, близкую к плоской, на всех стадиях выращивания. Кроме того, форма фронта кристаллизации может служить визуальным параметром для контроля структурного совершенства и формы растущего кристалла [6, 7].

Целью настоящей работы было изучение тепловых полей и скоростей выращивания монокристаллов SoG-Si различных диаметров методом Чохральского на разных стадиях вытягивания при условии сохранения формы фронта кристаллизации, близкой к плоской. Методом компьютерного моделирования изучались температурные поля и форма фронта кристаллизации в зависимости от диаметра, скорости и стадии процесса выращивания.

Качество получаемых кристаллов зависит от состава расплава и процессов тепло- и массообмена в системе «тигель — кристалл — расплав». Для управления процессом выращивания необходимо учитывать характер подвода тепла к стенкам тигля и ориентацию тигля отношению к фронту кристаллизации и направлению силы тяжести, скорость роста кристалла, размеры растущего кристалла. В общем случае температурные поля и распределение примесей в кремнии должны определяться одновременно и согласо-

ванно. В нашем случае концентрации примесей малы, они практически не влияют на температуру, поэтому задачу расчета температурных полей и распределения примесей при направленной кристаллизации можно решать последовательно.

**Математическая модель**

Моделирование температурных полей в системе «кристалл – расплав» проводилось с помощью программы, в основу работы которой положена двумерная модель. В этой модельной системе источником тепла является нагреватель, а стоком – охлаждаемые стенки камеры. Для решения задачи построения температурных полей в растущем кристалле были приняты упрощающие предположения. Во-первых, состояние системы считалось равновесным в каждый момент времени. Во-вторых, система имеет осевую симметрию: все величины зависят только от осевой координаты  $z$  и от радиуса  $r$  в плоскости, перпендикулярной оси  $z$ .

Следуя авторам ряда работ, например [8–10], были определены требования к расчетам температурного поля в растущем кристалле. Это необходимость учета переноса тепла кристаллом, теплового излучения с поверхности расплава и кристалла, обмена излучением между кристаллом и расплавом.

Движение расплава – вязкой несжимаемой жидкости – описывается уравнением Навье-Стокса

$$\rho v_j (\partial v_i / \partial x_j) - \rho g_i + \rho g_i \alpha_L (T - T_0) - \partial \tau_{ij} / \partial x_j, \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность расплава при некоторой температуре  $T_0$ ;

- $v$  – скорость элемента жидкости;
- $g$  – ускорение свободного падения;
- $\alpha_L$  – коэффициент теплового расширения;
- $\tau_{ij}$  – тензор напряжений,  $\tau_{ij} = -p\delta_{ij} + h(\partial v_i / \partial x_j + \partial v_j / \partial x_i)$ ;
- $p$  – давление;
- $\eta$  – коэффициент вязкости.

К уравнению (1) нужно добавить уравнение непрерывности для несжимаемой жидкости

$$\partial v_i / \partial x_i = 0 \quad (2)$$

и уравнение теплопроводности

$$\rho c_p v_i \partial T / \partial x_i + \partial q_j / \partial x_j = 0, \quad (3)$$

- где  $c_p$  – теплоемкость;
- $q_i$  – тепловой поток,  $q_i = -k\partial T / \partial x_i$ ;
- $k$  – коэффициент теплопроводности.

Индексы  $i, j$  здесь принимают значения координат  $x, y, z$  и, таким образом,  $x_x \equiv x, x_y \equiv y, x_z \equiv z$ ;  $g_i$  и  $v_i$  – проекции направлений силы тяжести и скорости на соответствующие координаты.

На поверхности, ограничивающей расплав, необходимо задать скорость  $v$  или силу  $\tau_{ij}n_j$

( $n$  – нормаль к поверхности). На поверхности, соприкасающейся с тиглем,  $v = 0$ ; на поверхности, соприкасающейся с кристаллом,  $v = v_p$  ( $v_p$  – скорость вытягивания кристалла); на поверхности, контактирующей с газовой средой,  $\tau_{ij}n_j = n_i P_0$  ( $P_0$  – давление газа на поверхность расплава).

Для уравнения теплопроводности (3) также необходимо задать граничные условия. На внутренней поверхности тигля тепловой поток  $q = q_s$ . На границе «расплав – кристалл», которая определяется изотермой  $T(r, z) = T_m$  ( $T_m$  – температура плавления), нарушается непрерывность теплового потока, поскольку тут выделяется скрытая теплота кристаллизации  $Q$ :

$$k_S \nabla T_S n - k_L \nabla T_L n = \rho_S Q v_p n,$$

где индексы  $S$  и  $L$  относятся, соответственно, к кристаллу и расплаву.

Выражение для теплового потока из расплава имеет следующий вид:

$$k_L \nabla T_L n = n(T_L - T_C) + \epsilon \sigma (T_L^4 - T_r^4). \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части уравнения (4) описывает ньютоновское охлаждение, пропорциональное разности между температурами расплава  $T_L$  и окружающей среды  $T_C$ . Второе слагаемое связано с лучевым теплообменом. Здесь  $\epsilon$  – излучательная способность (emissivity),  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$  Дж/(с·м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>),  $T_r$  – эффективная (в смысле излучения) температура окружения. Член  $\epsilon \sigma T_r^4$  описывает поток, испущенный другими нагретыми поверхностями: кристаллом, стенками камеры и т. п. Он должен быть выражен через интегралы (или суммы) по указанным поверхностям. Результирующий поток, проходящий через  $n$ -й элемент поверхности и равный второму слагаемому в правой части уравнения (4), обозначим через  $q_n^R$  [9, 10]. Он состоит из потока теплового излучения  $q_k^E = \epsilon_n \sigma T_n^4$  серого тела, имеющего температуру  $T_n$ , а также отраженного потока, испущенного другими поверхностями,  $(1 - \epsilon_n) f_{nk} q_k^R$  и, наконец, поглощенного потока  $-\epsilon_n f_{nk} q_k^R$ . Здесь предполагается, что поглощающая способность равна излучательной. Величина  $f_{nk}$  – так называемый view factor, который описывает геометрические характеристики взаимного расположения элементов  $n$  и  $k$ :

$$f_{nk} = \frac{1}{S_n} \int_{S_n} \int_{S_k} \frac{\cos \theta_n \cos \theta_k}{\pi L_{nk}^2} dS_n dS_k,$$

где  $S_n$  и  $S_k$  – площади элементов  $n$  и  $k$ ;  $\theta_n$  и  $\theta_k$  – углы между нормальными к элементам  $n$  и  $k$  и линией, соединяющей центры этих элементов и имеющей длину  $L_{nk}$ . Величины  $q_k^R$  определяются из уравнения

$$D_{nk} q_k^R = E_{nk} q_k^E,$$

где  $D_{nk} = [\delta_{nk} - (1 - 2\epsilon_k) f_{nk}] / \epsilon_n$ ;  $E_{nk} = \delta_{nk}$ .

Итак, состояние расплава характеризуется полями скорости  $v$ , давления  $p$  и температуры  $T$ , которые определяются из уравнений (1), (2) и (3). Состояние кристалла в нашем случае описывается только температурой, которая находится из уравнения теплопроводности

$$\nabla(k_S \nabla T) - \rho_S c_{pS} v_p \nabla T = 0.$$

Таким образом, решение задачи построения температурного поля в кристалле сводилось к решению методом конечных элементов нелинейных уравнений с частными производными и нелокальными граничными условиями. Алгоритм численного решения описан в [11, 12].

**Результаты моделирования и их анализ**

На **рис. 1** продемонстрирован результат проведенного моделирования. Изотерма с температурой 1693 К является границей раздела между расплавом и кристаллом.

Структурное совершенство выращиваемого кристалла и его физические свойства зависят от формы фронта кристаллизации, на который влияет скорость роста. Было проведено исследование влияния скорости вытягивания  $v$  и диаметра кристалла  $d$ , выращиваемого методом Чохральского, на характер температурных полей в нем. Моделирование при изменении  $v$  в диапазоне 1–20 мм/ч и  $d$  от 80 до 250 мм позволило установить, что с возрастанием  $v$  форма фронта раздела фаз меняется от почти плоской

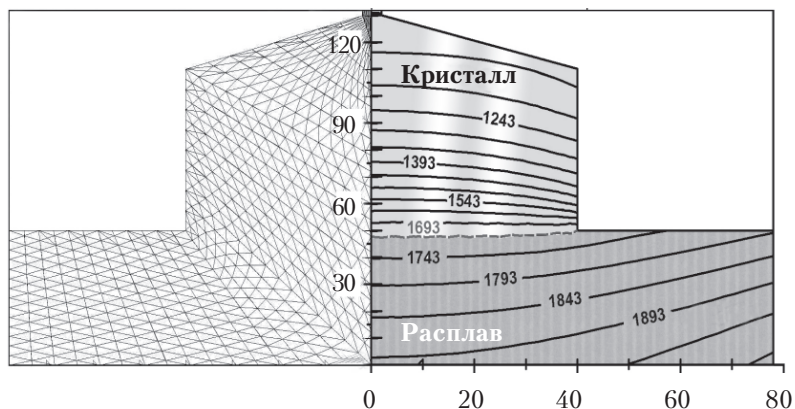


Рис. 1. Результат решения уравнений теплопроводности в системе «кристалл – расплав» методом конечных элементов для кристалла диаметром 80 мм (на осях указаны значения в мм)

к вогнутой, причем при сохранении высоты кристалла и увеличении его диаметра эти изменения усиливаются (это можно увидеть на **рис. 2**, где приведены некоторые из полученных результатов). Иначе говоря, наиболее вогнутая форма наблюдается в кристалле наибольшего диаметра, который выращивается с наивысшей скоростью (см. **рис. 2, з**). Проведенные исследования также показали, что при условии пропорционального увеличения диаметров кристалла и тигля и сохранении скорости роста форма фронта кристаллизации остается неизменной.

Степень влияния скорости кристаллизации и диаметра кристалла на форму фронта раздела фаз зависит от стадии выращивания: на более поздних этапах выращивания скорость вытягивания и диаметр кристалла меньше влияют на искривление границы раздела фаз (см. **рис. 2** и

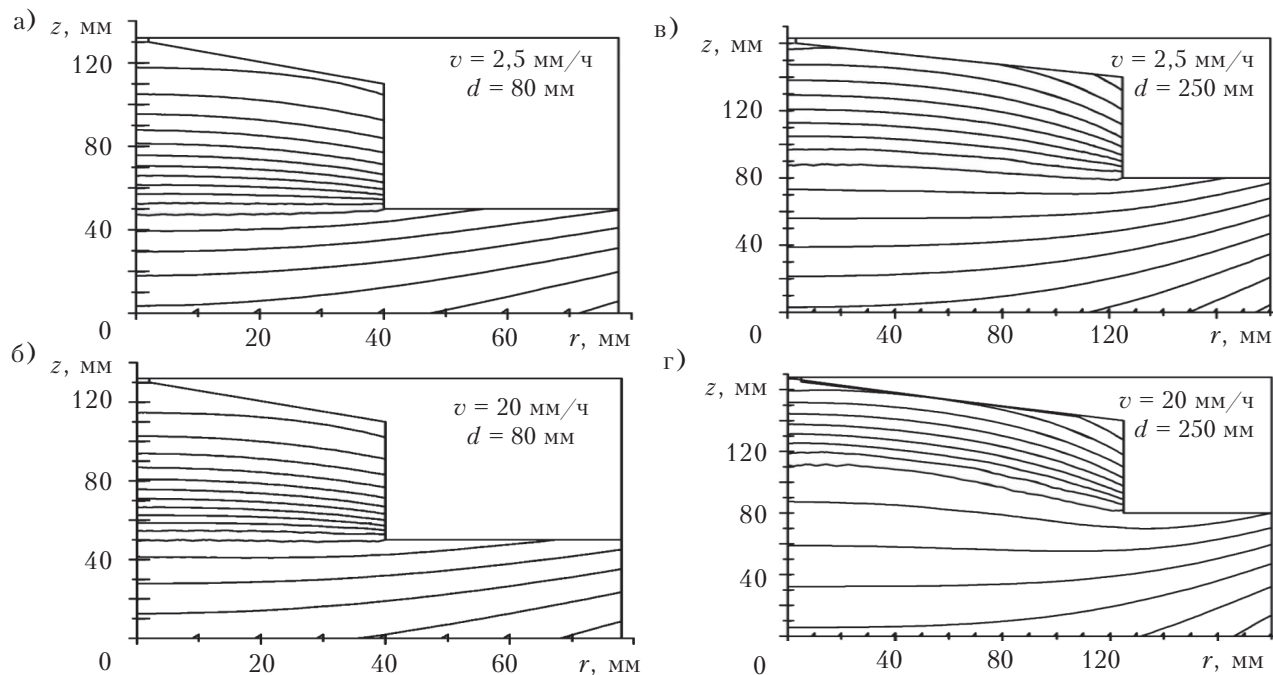


Рис. 2. Температурные поля в системе «кристалл – расплав» при получении кристаллов Si высотой 60 мм диаметром 80 мм (а, б) и 250 мм (в, г) при скорости вытягивания 2,5 мм/ч (а, в) и 20 мм/ч (б, г)

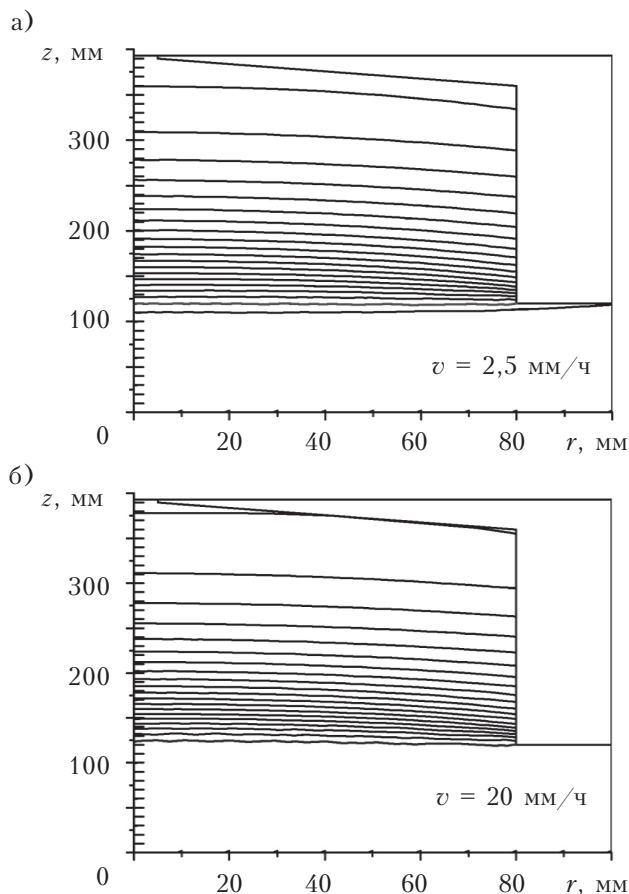


Рис. 3. Температурные поля в системе «кристалл — расплав» при скоростях вытягивания 2,5 и 20 мм/ч на поздней стадии выращивания кристалла высотой 240 мм и диаметром 160 мм

**рис. 3).** По этой причине на начальной стадии скорость выращивания не должна превышать 2–3 мм/ч. На более поздних стадиях скорость можно постепенно увеличивать, доводя до значений, которые могут ограничиваться величиной, определяющей концентрацией примесей в исходном сырье.

Исследования также показали, что при неизменной скорости выращивания форма фронта кристаллизации, распределение тепловых полей и температурных градиентов вблизи границы раздела фаз зависят в основном от соотношения диаметра и высоты кристалла. Это справедливо в случае, когда при изменении диаметра кристалла пропорционально изменяется и объем расплава.

Следует отметить, что требуемая форма фронта кристаллизации зависит от кристаллографического направления выращивания монокристалла, однако в большинстве случаев он должен быть близок к плоскому. Скорость выращивания целесообразно задавать исходя из тепловых условий вблизи фронта и начальных условий кристаллизационной очистки от конкретных при-

месей в соответствии с требованиями, которые предъявляются к чистоте «солнечного кремния».

Проведенное моделирование тепловых полей в растущем кристалле позволяет в дальнейшем выполнить расчет распределения электрически активных примесей по объему кристаллов разных размеров, выращиваемых с разными скоростями.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Непомнящих А.И. Кремний для солнечной энергетики // Известия Томского политехнического университета. — 2000. — Т. 303, вып. 2. — С. 176–190. [Nepomnyashchikh A.I. // Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. 2000. Vol. 303, iss. 2. P. 176]

2. Немчинова Н. В., Клѣц В. Э., Непомнящих А. И. и др. Примеси в кремнии «солнечного» качества и пути их удаления // Матер. I Междунар. науч.-практ. конф. «Европейська наука XXI століття: стратегія і перспективи розвитку». — Україна, м. Дніпропетровськ, 2006. — Т. 22. — С. 5–9. [Nemchinova N. V., Klyots V. E., Nepomnyashchikh A. I. i dr. Primesi v kremnii «solnechnogo» kachestva i puti ikh udaleniya // Mater. I Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. «Evropeis'ka nauka XXI stolittya: strategiya i perspektivi rozvitku». Ukraine, Dnipropetrovs'k, 2006. Vol. 22. P. 5]

3. Немчинова Н. В., Клѣц В. Э. Оптимизация карботермического процесса получения кремния в электродугowych печах // Матер. Междунар. науч.-практ. конф. «Металлургия цветных металлов. Проблемы и перспективы». — Россия, г. Москва. — 2009. — С. 120–121. [Nemchinova N. V., Klyots V. E. Optimizatsiya karbotermicheskogo protsessa polucheniya kremniya v elektrodugovykh pechakh // Mater. Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. «Metallurgiya tsvetnykh metallov. Problemy i perspektivy». Russia, Moskva. 2009. P. 120]

4. Nemchinova N. V., Belsky S. S., Krasin B. A. High-purity metallurgical silicon as base element for solar energy // European journal of Natural History, Mater. of the confer. «Climate and environment». — Netherlands, Amsterdam. — 2006. — P. 95–96.

5. Сарычев П. П., Непомнящих А. И., Тарасова С. М. Выращивание кристаллов мультикремния методом Бриджмена с управляемым режимом конвекции // VI Междунар. конфер. и V школа молодых ученых и специалистов... «Кремний-2009». — Россия, г. Новосибирск. — 2009. — <http://silicon2009.niic.nsc.ru/rus/newsr.htm>. [Sarychev P. P., Nepomnyashchikh A. I., Tarasova S. M. Vyrashchivanie kristallov mul'tikremniya metodom Bridzhmena s upravlyaemym rezhimom konveksii // VI Mezhdunar. konfer. i V shkola molodykh uchenykh i spetsialistov... «Kremnii-2009». Russia, Novosibirsk. 2009. <http://silicon2009.niic.nsc.ru/rus/newsr.htm>]

6. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоний И. Ф. и др. Технология полупроводникового кремния. — Москва: Металлургия, 1992. [Fal'kevich E. S., Pul'ner E. O., Chervoniy I. F. i dr. Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya. Moscow. Metallurgiya, 1992]

7. Таран Ю. Н., Куцова В. З., Червоний И. Ф. и др. Полупроводниковый кремний теория и технология производства. — Запорожье: ЗГИА, 2004. [Taran Yu. N., Kutsova V. Z., Chervoniy I. F. i dr. Poluprovodnikovyi kremnii teoriya i tekhnologiya proizvodstva. Zaporozh'e. ZGIA, 2004]

8. Medouye G. O., Bacon D. J., Evans K. E. Computer modelling of temperature and stress distributions in LEC-grown GaAs crystals // J. Cryst. Growth. — 1991. — Vol. 108. — P. 627–636.



9. Virzi A. Computer modelling of heat transfer in Czochralski silicon crystal growth // J. Cryst. Growth. — 1991. — Vol. 112. — P. 699–722.

10. Atearcon L. G., Derby J. J., Brown R. A. Radiative heat exchange in Czochralski crystal growth // J. Cryst. Growth. — 1987. — Vol. 84. — P. 57–78.

11. Nicodeme P., Dupret F., Crochet M. J. et al. Numerical simulation of transfer in LEC growth of gallium arsenide // Proc. of 5-th Int. Conf. on Semi-Insulation III-V Materials. — Sweden, Malmo. — 1988. — P. 471–476.

12. Пасконов В. М., Полежаев В. И., Чудов Л. А. Численное моделирование процессов тепло- и массообмена. — Москва: Наука, 1984. [Paskonov V. M., Polezhaev V. I., Chudov L. A. Chislennoe modelirovanie protsessov teplo- i massoobmena. Moscow. Nauka, 1984]

*Дата поступления рукописи  
в редакцию 10.02 2012 г.*

Kondrik A. I., Datsenko O. A., Kovtun G. P. **Temperature fields in a growing solar silicon crystal.**

*Keywords: solar silicon, thermal fields, rate of directional crystallization, crystal size.*

The optimal thermal terms for growing by Czochralski method Si single-crystals, suitable for making photoelectric energy converters, has been defined by the

computer simulation method. Dependences of temperature fields character and crystallization front form on the diameter of the crystal, stage and speed of growing, and also on correlation between diameter and height of the crystal has been studied.

Ukraine, NSC "Kharkov Institute of Physics and Technology".

Кондрік А. І., Даценко О. А., Ковтун Г. П. **Температурні поля в кристалі «сонячного кремнію», що росте.**

*Ключові слова: сонячний кремній, теплові поля, швидкість спрямованої кристалізації, розміри кристала.*

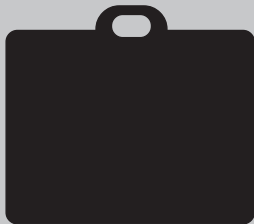
Методом комп'ютерного моделювання визначено оптимальні теплові умови вирощування методом Чохральського монокристалів Si, придатного для виготовлення фотоелектричних перетворювачів енергії. Вивчено залежності характеру температурних полів і форми фронту кристалізації від діаметра кристала, стадії та швидкості вирощування, а також від співвідношення діаметру та висоти кристала.

Україна, ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут».

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

- Исследование температурной зависимости контактного сопротивления омических контактов к InP (Украина, г. Киев)
- Эффективность сбора зарядов в датчиках  $\gamma$ -излучений с различной конфигурацией электродов (Украина, г. Харьков)
- Многоуровневые платы с толсто пленочной полимерной изоляцией (Россия, г. Арзамас)
- Индуктивность, электрически перестраиваемая полупроводниковой структурой (Россия, г. Саратов)
- Влияние распределения примеси в базе на фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных ультрафиолетовых фотоприемников (Украина, г. Киев)
- Синхронизация потоков данных в многоканальных системах цифровой обработки сигналов с перестраиваемой структурой (Украина, г. Одесса)
- Повышение надежности диодов Шоттки при воздействии разрядов статэлектричества (Беларусь, г. Минск)
- Использование формализованных показателей для оценки качества при проектировании радиотехнических систем охраны периметров территориально-распределенных объектов (Украина, г. Харьков)
- Высокотемпературные датчики давления с тензорезисторами на основе нитевидных кристаллов кремния (Украина, г. Львов)
- Фотодиод с повышенной чувствительностью в коротковолновой области УФ спектра на основе фосфида галлия (Украина, г. Черновцы)
- Получение и свойства широкозонных халькогенидных сцинтилляторов на основе соединений  $A_{II}B_{VI}$  (Украина, г. Харьков)
- Фотоэлектрические свойства гетеропереходов  $n$ -SiC/ $n$ -Si (Украина, г. Харьков)



в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции

в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции в портфеле редакции