

# 非均匀热场条件下多晶硅定向凝固研究

朱徐立 洪永强

(厦门大学机电系 厦门 361005)

**摘要:** 设计一种辐射加热装置环状布置的多晶硅定向凝固设备,通过构建非均匀热场,使硅熔体侧壁区域温度高于中央区域,在熔体密度差的作用下,液相自然对流强度加剧,使固液界面富集的杂质加速汇聚至熔体表面,提高杂质提纯效率,并在满足工艺要求的同时达到节能目的。进行数学建模和数值模拟研究来阐述该热场的设计原理,并通过试验验证。试验表明,环状加热方式使晶粒生长方向略微外倾,相对于传统加热方式,其能耗更低,并提高了除P、Al效率。

**关键词:** 多晶硅; 定向凝固; 对流

中图分类号: O78

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2015)08-2260-06

DOI:10.16553/j.cnki.issn1000-985x.2015.08.040

## Directional Solidification of Polycrystalline Silicon in Non-uniform Thermal Field

ZHU Xu-li, HONG Yong-qiang

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 9 April 2015, accepted 20 May 2015)

**Abstract:** A directional solidification equipment with annular radiation heat device is designed for polysilicon purification. By constructing an inhomogeneous hot field, the temperature of the lateral wall of the silicon melt is higher than that of the central region. The natural convection intensity of the liquid phase increases because of the melt density difference. So the impurity in the solid-liquid interface accelerates converging to the surface of the melt. It can make strong natural convection in the liquid phase, improve impurities purification efficiency, meet the process and achieve the purpose of energy saving at the same time. Theoretical research and numerical simulation is used to illustrate the principle, and is veriflicated by experiment. Experiment results show the heating mode makes direction of grain growth slightly tilt outward, compared with the conventional heating mode, it makes energy consumption and content of P, Al lower.

**Key words:** polycrystalline silicon; directional solidification; convection

## 1 引言

定向凝固设备作为一种热工设备,其结构设计、材料选择、控制工艺均基于营造适合多晶硅定向生长的热学条件考量。采用辐射加热的传统定向凝固设备一般在坩埚顶部或侧壁均匀排布加热元件<sup>[1]</sup>,以实现晶

收稿日期: 2015-04-09; 修订日期: 2015-05-20

基金项目: 福建省高校产学研合作科技重大项目(2012H6023); 福建省高端装备制造协同创新中心资助

作者简介: 朱徐立(1984-),男,福建省人,博士研究生。E-mail: 19920120153876@stu.xmu.edu.cn

通讯作者: 洪永强 教授。E-mail: hongyq@xmu.edu.cn

体自下而上的生长,该热场下硅液相内对流比较迟缓,提纯效率较感应加热的定向凝固设备低<sup>[2]</sup>。感应加热方式利用坩埚周围布置的感应线圈,对硅进行熔炼和保温,产生的电磁力起到搅拌作用,使液相产生受迫对流,增大杂质传递强度,提高提纯效率<sup>[3]</sup>。但这种受迫对流存在一定的无序性<sup>[4]</sup>,被流体夹带至液面的杂质可能因为电磁力的搅拌,而再度分配到液相之中<sup>[5,6]</sup>,如对流强度过大,甚至可能破坏固液界面形态<sup>[7-9]</sup>。另外,感应加热方式存在耗电较大,控制精度要求高的不足。

针对感应加热的不足之处,本文提出一种非均匀环状辐射加热方式,旨在不增加附加装置和功耗的前提下,利用非均匀热场造成硅熔体密度差异,使液相自然对流强度增大,在不影响固液界面形态的前提下,加速固液界面上富集层杂质有序地扩散,提高提纯效率。

## 2 设备描述

定向凝固设备如图 1 所示,5 为坩埚,内盛有熔融状态的硅 4,坩埚上方安装有环状加热装置 2,坩埚四周包围保温结构 3,坩埚底部垫有导热块 6,导热块底部安装散热装置 7,炉盖 1 覆盖于加热装置上方,对坩埚进行防护与保温。加热装置保持硅处于熔融状态,底部进行散热。旨在形成自下而上的温度梯度,实现定向凝固。

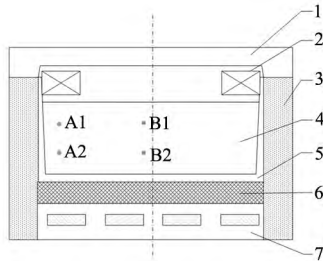


图 1 定向凝固设备

Fig. 1 Equipment of the directional solidification

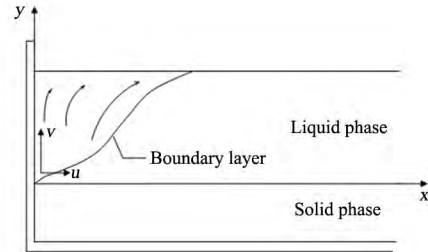


图 2 边界层

Fig. 2 Boundary layer

## 3 硅液相流动分析

由于环状加热场引起液相不均匀的温度分布,造成部分熔体密度变化,由于重力作用引发体积力,形成自然对流(图 2)。自然对流发展到一定程度时,可能由层流过渡到紊流,造成杂质无序运动,被流动输送至液面的杂质又被大量卷入流动场中,反而降低提纯效率。因此,首先需判断对流的流态。采用 Rayleigh number(瑞利数)来判定对流流态,有

$$Ra = Gr \cdot Pr \quad (1)$$

$Ra$ : Rayleigh number,  $Gr$ : Grashof number,  $Pr$ : Prandtl number

$Ra$  数是反映自然对流强度的无量纲准则数。当  $Ra$  数  $> 10^9$  时,自然对流为紊流。由式(1)可知  $Ra$  数的数量级为  $10^{-1}$ ,远小于  $10^9$ ,因此,自然对流为缓慢的层流。按照边界层理论,自然对流在边界层内进行,边界层外流体近似于静止。如图 2 所示。

解决自然对流问题不但要求解动量方程,还要求解能量方程。利用对称性,研究坩埚单侧流域情况。根据 Boussinesq(布斯涅斯克)假设,在温差不大的情况下,温度变化只影响物质密度,其他物性参数可视为常数。该流动场数学描述如下:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (2)$$

式中  $u, v$ —— $x, y$  轴向速度分量

$$\gamma \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + g\beta(t - t_c) = 0 \quad (3)$$

式中  $\gamma$ ——液态硅运动黏度系数  $\beta$ ——体积膨胀系数  $t_c$ ——液相中央区域温度  $g$ ——重力加速度

$$u \frac{\partial t}{\partial x} + v \frac{\partial t}{\partial y} = a \left( \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 t}{\partial y^2} \right) \tag{4}$$

式中  $a$ ——热扩散率  
有边界条件

$$\begin{cases} x = 0 & \mu = 0 & v = 0 & t = t_w \\ x = \delta = \delta(y) & v = 0 & t = t_c & \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \frac{\partial t}{\partial x} = 0 \end{cases} \tag{5}$$

式中  $\delta$ ——速度边界层厚度  $t_w$ ——坩埚内壁温度

式(2)~(4)为对流换热方程,是含三个未知数的高阶微分方程组,理论上存在解析解,但直接求解十分困难。为求解该方程组,将式(3)动量方程与式(4)能量方程在速度边界层内进行积分。由于积分是一种将高阶微分方程降阶的近似方法,因此所得解为高精度近似解,有

$$\begin{cases} U = 5.16 \left( \frac{g\beta a \theta_w}{\gamma} \right)^{0.5} y^{0.5} \\ \delta = 3.94 \left( \frac{\gamma a}{g\beta \theta_w} \right)^{0.25} y^{0.25} \end{cases} \tag{6}$$

式中  $U$ ——参考速度(当量速度)  $\theta_w = t_w - t_c$

观察式(6)第二式,速度边界层厚度  $\delta$  与液相高度  $y$ 、坩埚内壁与中央区域温差的  $\theta_w$  有关。从产生自然对流,提高提纯效率的角度出发,对于液相范围内的大部分  $y$  取值,对流范围应尽可能地覆盖液相全部区域。如温差  $\theta_w$  增大,对流增强,但同时降低边界层厚度,对流范围无法覆盖液相全部区域;如温差  $\theta_w$  较小,可以增大对流覆盖区域,但对流强度不足,提纯效率增加有限。因此,在大部分  $y$  取值情形下,满足边界层  $\delta$  覆盖液相半宽  $W/2$ ,既能保证对流覆盖液相绝大部分区域,又能产生较大对流强度。以液相宽度  $W = 1 \text{ m}$ ,高度  $H_L = 0.3 \text{ m}$  为例,将  $\delta = 0.5 \text{ m}$  代入式(6)的第二式,求得保证两侧对流交汇的温差  $\theta_w = 97.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 。绘制  $\delta$  关于  $y$  的图像(图3)。

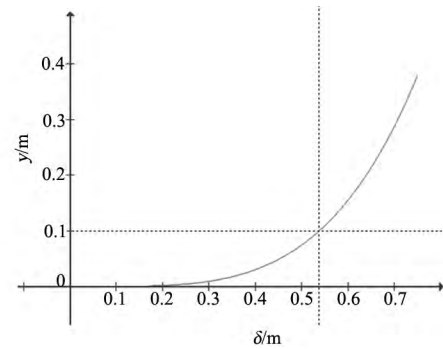


图3 边界层变化规律

Fig. 3 Change rule of boundary layer

如图3所示,当  $y$  值较小时,边界层厚度  $\delta$  接近  $0.5 \text{ m}$ ,即在较低的液相高度上,两侧对流已相交汇。因此,坩埚两侧壁形成的速度边界层相互干涉、交汇、影响、汇合成一股浮升流,故不能仅进行单侧的研究。该交汇流动也满足对流换热方程组,仅添加边界条件  $x = \frac{W}{2}, \frac{\partial V}{\partial x} = 0$  至式(5)。该对流模式类似于 Poiseuille(泊肃叶)流动。同样,采用积分法,解得交汇流的速度表达式,有

$$\begin{cases} u = \frac{1}{y} \left( \frac{Gr}{4} \right)^{0.25} \\ v = \frac{g\beta \theta_w W^2}{\gamma \delta} \left[ 1 - 4 \left( \frac{x - W/2}{W} \right)^2 \right] \end{cases} \tag{7}$$

绘制式(7)的图像。如图4所示。

观察图4,对流速率可达到  $10^{-2} \text{ m/s}$  数量级,而凝固速率  $R$  仅为数  $\mu\text{m/s}$  至几十  $\mu\text{m/s}$ <sup>[10]</sup>,即存在若干数量级的差异。因此,杂质传递速率远大于界面推进速率,固液界面富集层上的杂质可随着浮升流被夹带至液面。通过自然对流提高提纯效率,在理论上被证明是可行的。另外,由图可知,液相中心的对流速率较大,因此固液界面中央区域较两侧的杂质扩散更为充分。

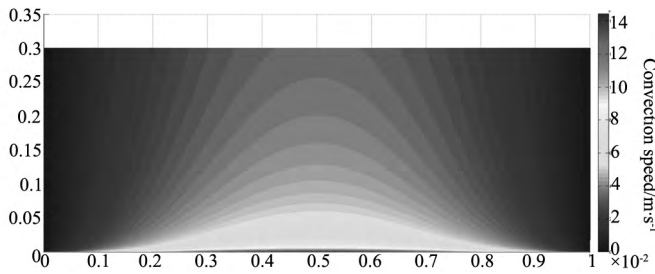


图 4 液相对流速度分布

Fig. 4 Velocity distribution of convection

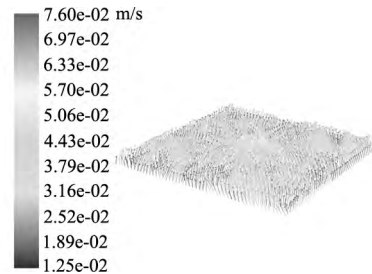


图 5 固液界面流体速度矢量

Fig. 5 Velocity vector on S-L interface

### 4 流动场数值模拟

对液相流动场进行三维数值模拟。图 5 展示了固液界面上流体速度矢量,由图可知,界面上流体速度方向基本服从向上分布,对流速度数量级为  $10^{-2}$  m/s,且界面中央区域流体速度较高,与理论研究结果相符。

为了更直观地观察液相内对流情况,分别选取液相高度  $H_L=0.5$  m、 $0.4$  m、 $0.3$  m、 $0.2$  m、 $0.1$  m 进行模拟。图 6(a) ~ (e) 展示了不同  $H_L$  下液相剖面的对流情况,剖面位置如图(b)中 Section。

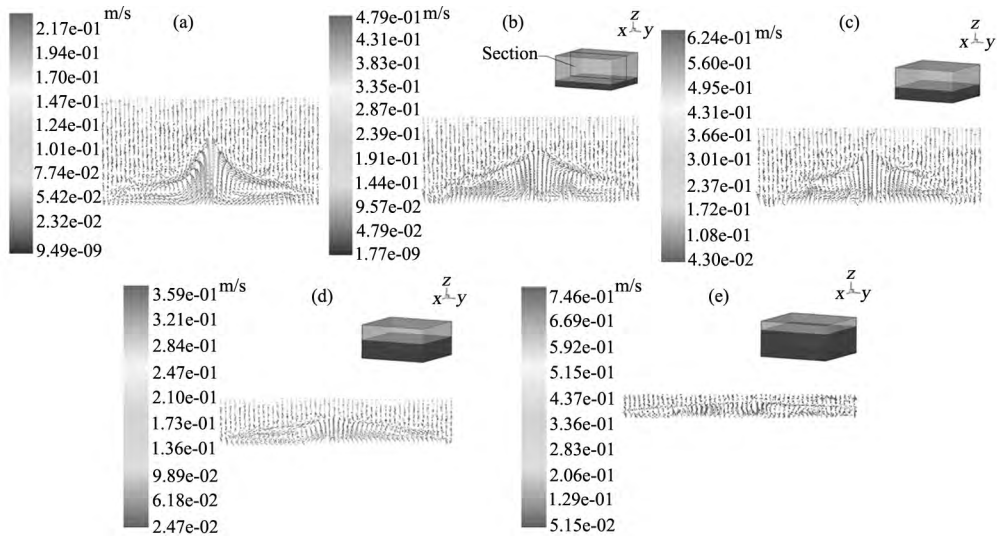


图 6 液相流态 (a)  $H_L = 0.5$  m; (b)  $H_L = 0.4$  m; (c)  $H_L = 0.3$  m; (d)  $H_L = 0.2$  m; (e)  $H_L = 0.1$  m

Fig. 6 Flow in liquid phase

数值模拟(图 6)与理论研究(图 4)的流态总体轮廓类似,但内部却存在一些不同:图 7 为  $H_L = 0.3$  m 时液相内涡流的特写,在区域 1,部分流体形成涡流后汇集至液相中轴线 N 附近区域,继续往上爬升直至液相表面,而理论研究采用两侧平板流交汇的边界条件进行解析求解,未能揭示交汇后相互作用的内部流态,数值模拟很好地弥补了这一点。

由以上分析可知,固液界面富集的杂质可随着对流被夹带至液相表面,大部分杂质汇集至液相中轴线区域,因此液相表面中央区域的杂质浓度较高。对流强度需通过加热装置的输出温度加以控制,如温度过高,将产生强度过大的对流,则可能导致固液界面遭到破坏,如图 8 所示。

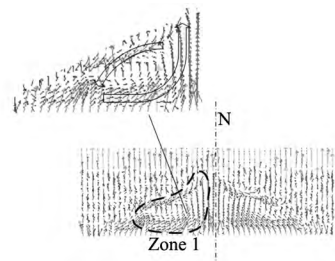


图 7 液相对流

Fig. 7 Convection in liquid phase

### 5 试 验

采用图 1 所示定向凝固设备进行试验 ,平均凝固速率  $R = 5 \mu\text{m/s}$ 。试验获得的硅锭如图 9 所示。

试验数据由图 1 中采样点 A1、A2、B1、B2 的检测值经平均获得 ,汇总至表 1(参考值源于本项目前期所开发的同型传统加热式定向凝固设备)。

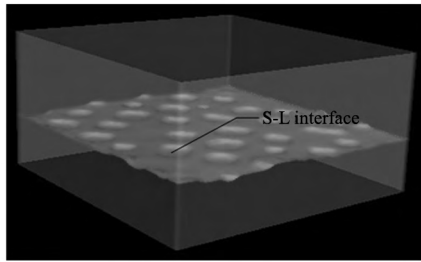


图 8 对流强度过大时的固液界面

Fig. 8 S-L interface when convection is too strong



图 9 硅锭

Fig. 9 Silicon ingot

由表 1 可知: B 元素由于其分凝系数  $\geq 0.8$  ,两种加热方式的去除效果均较差 ,而采用环状加热方式获得的硅锭 P 含量较均匀加热减少 37.1% ,Al 元素含量降低程度也较大。P、Al 含量得到降低的主要原因是对流降低了固液界面上杂质富集层的厚度 ,使杂质的有效分凝系数减小 ,提高了提纯效率。因传统加热方式在熔体上方及侧壁均匀布置热元件 ,而本文的热元件仅在坩埚边缘上部进行环状布置 ,故热元件的使用量较少 ,使能耗降低。由于环状加热及对流的存在 ,所获硅锭的晶粒排列情况与传统设备有所不同 ,如图 10。

表 1 检测指标

Table 1 Test data

Test data	P/ppm	B/ppm	Metal impurities/ppm	Average grain size/ $\text{mm}^2$	Energy consumption/ $\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$	Resistivity/ $\Omega \cdot \text{cm}$
Annular Removal rate	0.22 48%	0.19 15%	<0.1 >99.1%	$\geq 4$	18.6	16.585
Conventional Removal rate	0.35 32.7%	0.20 10.1%	$\leq 0.1$ (Al $\geq 0.19$ ) >98.8%	$\geq 4$	25.2	20.056

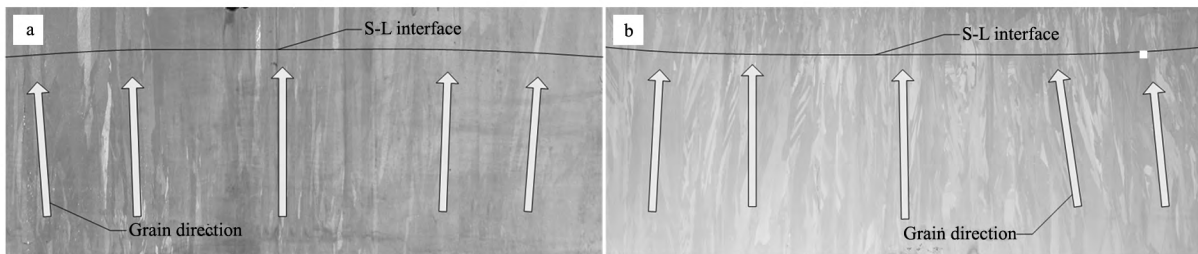


图 10 晶粒生长对比

Fig. 10 Comparison of grain growth

图 10( a) 为环状加热方式下的硅锭剖面 ,由图可知晶粒生长方向略微外倾 ,因此固液界面呈现上凸形态。而图 10( b) 所示的传统加热方式下的硅锭剖面 ,晶粒生长方向内倾 ,界面略微下凹。由理论研究和数值模拟可知 ,采取环状加热时 ,固液界面上中央区域的流体速率较周围大 ,按照凝固动力学理论 [11] ,固液界面的形态总是力图使其界面自由能最低 ,以维持界面的稳定 ,而形成该界面的原子的供给速率取决于热流及扩散场。因此 ,晶体在传热、传质速率较快的方向上生长较快 ,故界面呈现上凸形态。

## 6 结 论

通过对硅定向凝固过程中液相流动场的数学建模与数值模拟, 探讨对流情况, 研究表明, 环状加热方式引发的对流为层流, 液相中央区域的流体速率较周围区域大; 由试验结果可知, 环状加热方式降低了提纯能耗, 可提高除 P、Al 效率, 所获硅锭的晶粒生长方向略外倾, 电阻率指标较传统加热方式有所下降。

## 参 考 文 献

- [1] Lou Z S, Zuo R, Su W J, et al. Thermal System Design and Simulation for Growth of Large Grain Multi-crystal Silicon Ingot [J]. *Journal of Synthetic Crystal* 2011 **40**( 6 ): 1602-1602.
- [2] Su W J, Zuo R, Cheng X N, et al. Design and Numerical Optimization of Ar Flow Guiding System in Polysilicon Furnace [J]. *Journal of Synthetic Crystal* 2014 **43**( 5 ): 042.
- [3] Kiessling F M, Büllfeld F, Dropka N, et al. Characterization of Mc-Si Directionally Solidified in Travelling Magnetic Fields [J]. *Journal of Crystal Growth* 2012 **360**: 81-86.
- [4] Kudla C, Blumenau A T, Büllfeld F, et al. Crystallization of 640kg Mc-Silicon Ingots under Traveling Magnetic Field by Using a Heater-Magnet Module [J]. *Journal of Crystal Growth* 2013 **365**: 54-58.
- [5] Liu L, Nakano S, Kakimoto K. Carbon Concentration and Particle Precipitation during Directional Solidification of Multicrystalline Silicon for Solar Cells [J]. *Journal of Crystal Growth* 2008 **310**( 7 ): 2192-2197.
- [6] Dropka N, Miller W, Menzel R, et al. Numerical Study on Transport Phenomena in a Directional Solidification Process in the Presence of Travelling Magnetic Fields [J]. *Journal of Crystal Growth* 2010 **312**( 8 ): 1407-1410.
- [7] Ettouney H M, Brown R A. Effect of Heat Transfer on Melt/Solid Interface Shape and Solute Segregation in Edge-Defined Film-Fed Growth: Finite Element Analysis [J]. *Journal of Crystal Growth* 1982 **58**( 2 ): 313-329.
- [8] Dumitrica S, Vizman D, Garandet J P, et al. Numerical Studies on a Type of Mechanical Stirring in Directional Solidification Method of Multicrystalline Silicon for Photovoltaic Applications [J]. *Journal of Crystal Growth* 2012 **360**: 76-80.
- [9] Guo T M, Li C X. Characteristics of Irregular Interface Pattern during Unidirectional Solidification [J]. *Journal of Synthetic Crystal* 2003 **32**( 5 ): 495-501.
- [10] Cantù G, Popescu A, Miller W. Grain Growth of Silicon [J]. *Acta Materialia* 2012 **60**( 19 ): 6755-6761.
- [11] 高义民. 金属凝固原理 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2009.

( 上接第 2259 页)

- [15] Robinson R D, Sadler B, Demchenko D O, et al. Spontaneous Superlattice Formation in Nanorods through Partial Cation Exchange [J]. *Science*, 2007 **317**( 5836 ): 355-358.
- [16] Yu Y F, Zhang J, Wu X, et al. Nanoporous Single-Crystal-Like  $Cd_{(x)}Zn_{(1-x)}S$  Nanosheets Fabricated by the Cation-Exchange Reaction of Inorganic-Organic Hybrid ZnS-Amine with Cadmium Ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition* 2012 **51**( 4 ): 897-900.
- [17] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure [J]. *Physica Status Solidi B* 1966 **15**( 2 ): 627-637.
- [18] Liu Y L, Ruan Y F, Zhai H Y, et al. Effect of Li Doping on the Structure and Optical Properties of ZnO Thin Films [J]. *Journal of Synthetic Crystals* 2013 **42**( 1 ): 1-6.
- [19] Rödl C, Fuchs F, Furthmüller J, et al. Quasiparticle Band Structures of the Antiferromagnetic Transition-Metal Oxides MnO, FeO, CoO, and NiO [J]. *Physical Review B* 2009 **79**( 23 ): 235114-235118.