

## 热点追踪

【编者按】为了消化吸收近年来中国新材料研究进展、加快培育中国材料领域的青年人才，自“2018新材料国际发展趋势高层论坛”召开以来，由材料学术联盟、国家新材料产业战略咨询委员会主办的“中国材料进展”系列讲习班已经在上海、沈阳、南京、西安、北京成功举办了8届。“讲习班”累计邀请了30余位材料领域专家由浅入深地系统讲授相关领域知识构架、研究前沿、发展趋势，累计参会多于1000人次。本刊将在热点追踪栏目陆续刊登讲习班特别邀约的稿件——相关材料研究领域本年度国际、国内重大进展，敬请广大读者跟踪关注。本期请“先进功能晶体材料与晶体生长讲习班”的特邀主讲人刘立军教授就晶体生长模拟技术的若干最新研究进展进行简要论述，以期对相关领域的研究与发展提供参考。

# 晶体生长数值模拟领域的若干研究进展

刘立军

(西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

## 1 前言

晶体生长数值模拟技术基于对晶体生长过程各种物理和化学现象的精确数学描述，借助现代计算机技术和计算技术，以计算机模拟为手段，研究晶体生长过程中的基础共性问题 and 关键技术，揭示晶体生长过程中各种复杂非线性现象的产生机理和相互作用机制，从而实现晶体生长过程工艺的持续优化和相关设备的不断改进，促进晶体生长技术的迅速发展。

计算机数值模拟技术自20世纪80年代开始在晶体生长领域得到应用以来，经过三十多年的发展，已经应用于直拉法、定向凝固法、浮区法、导模法、布里奇曼法、溶液法、化学气相沉积法和物理气相升华法等现有的各种工艺方法生长各种不同的晶体材料。数值模拟研究的对象从早期的硅、锗晶体发展到目前的各种非线性光学晶体、第三代半导体晶体和其他功能性晶体材料，物理化学现象及其机理的研究从最开始的宏观尺度层次，逐步深入到介观和微观尺度层次。在宏观尺度层面，主要采用有限容积法、有限元法和有限差分法等数值方法研究晶体生长过程中的热质输运和晶体应力、缺陷等物理场，数值模型也从早期的二维、局部、定常模型，逐步发展到目前的三维、全局、非定常模型。在介观和微观尺度方面，开发了相场

模拟方法、格子玻尔兹曼方法、蒙特卡洛方法、分子动力学方法和基于第一性原理的计算方法，并广泛应用于研究枝晶生长、晶界演变、杂质原子迁移特性等各个方面。在晶体生长设备和工艺优化方面，早期学者多采用多次试错的手段，发展到目前基于生命进化、机器学习、神经网络和大数据分析的智能优化算法。

本文作者所在研究团队从21世纪初开始从事晶体生长数值模拟技术研究近20年，一直关注晶体生长技术的发展前沿和新的应用领域。本文将主要基于本研究团队的工作，就晶体生长模拟技术的若干最新研究进展进行简要报告。

## 2 若干研究进展

### 2.1 大尺寸半导体单晶硅生长过程中结晶界面过冷度脉动与熔体流动不稳定性的数值模拟研究

大尺寸直拉法单晶硅生长过程中由于大容量引起的熔体振荡流动导致晶体生长界面前沿的局部温度和熔体流速发生显著脉动，从而造成界面处结晶过冷度的波动，进一步引起晶体生长速度、轴向温度梯度的不稳定和缺陷的形成与增殖。本研究团队首次在大尺寸单晶硅生长的计算模型中考虑由于硅熔体流动不稳定性引起的结晶界面过冷度脉动，提出了脉动过冷度条件下的三维非稳定晶体生长过程数值模型，研究并揭示了高温熔体流动不稳定性对过冷度脉动和结晶界面形态的影响机理<sup>[1]</sup>。

作者简介：刘立军，男，1970年生，教授，博士生导师，

Email: ljliu@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.15

研究发现,相比于坩埚与晶体同向旋转情况,当坩埚与晶体反向旋转时,结晶界面下方的熔体和结晶界面上的温度脉动更显著。图 1 为当坩埚与晶体反向旋转时结晶界面上各监测点处的温度脉动模拟结果,结晶界面上的温度脉动幅度高达  $0.7^{\circ}$ 。由于结晶过冷度决定晶体生长的速率,界面的温度脉动将引起晶体生长速率脉动和晶体生长不稳定。而晶体生长界面处的温度梯度、生长速率与晶体中微缺陷的形成与增殖密切相关,最终影响晶体的质量。

为了抑制大尺寸单晶硅生长过程中由于高温熔体流动不稳定性引起的晶体生长不稳定性缺陷增殖,磁场特别是超导磁场技术已经应用于半导体单晶硅的生长工艺中。因此,进一步研究磁场条件下晶体硅生长过程中的熔体温度、速度的脉动频谱特性,及其对结晶界面温度、温度梯度、结晶速率和缺陷增殖的影响,对研发高端芯片用大尺寸硅晶圆具有重要意义。

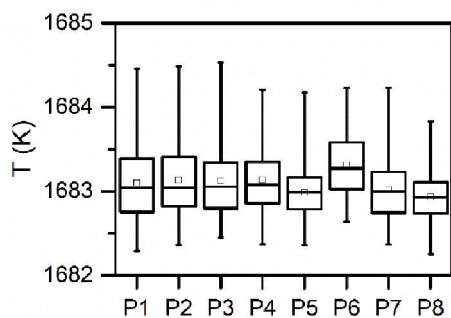


图 1 结晶界面上各监测点处的温度脉动模拟结果<sup>[1]</sup>

## 2.2 半导体单晶硅生长过程中杂质运输的模拟研究

杂质的类型、含量及其分布对于半导体单晶硅及器件的性能影响显著,特别是碳杂质的污染对于制备高性能硅晶片至关重要,而碳杂质除了来源于多晶硅原料以外,由于单晶炉内部的保温材料和加热器一般都是碳素材料,碳杂质的产生及其对硅熔体的污染势必伴随晶体生长整个过程。对于单晶硅生长过程中碳杂质的运输与对硅熔体的污染方面,各国学者已经进行了很多卓有成效的研究工作。日本九州大学 Kakimoto 教授课题组近来首次对硅原料熔化阶段硅熔体被炉腔氛围气中碳组分污染的过程进行了数值建模,研究了炉压、氩气流速、导流筒下沿到熔体表面的距离、导流筒表面涂层等因素对硅熔体及氛围气中碳组分污染的影响规律,揭示了化料阶段碳杂质的运输机理及其对硅熔体的污染。图 2 为导流筒下沿与硅熔体表面不同距离时化料阶段硅熔体中碳杂质含量的变化,研究表明,降低炉压、提高氩气流速、增大导流筒下沿到熔体表面的距离以及采用高热稳定性的涂层有利于减少碳污染<sup>[2,3]</sup>。

通过该项研究工作,使得我们可以对杂质在晶体生长全过程中的来源、运输和污染进行整体的分析和源头把控,对于改进单晶硅制备工艺、控制单晶硅碳杂质具有重要的意义。

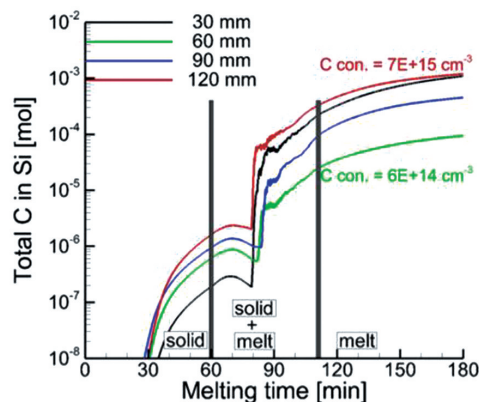


图 2 导流筒下沿与熔体表面不同距离时硅熔体中碳杂质含量的变化<sup>[2]</sup>

## 2.3 太阳能多晶硅铸锭过程中交变磁场诱导三维硅熔体流动的模拟研究

在熔体法晶体生长过程中,加热器接入的交流电在提供加热功率的同时,也在导电熔体中感应生成磁场并产生洛伦兹力,进而影响熔体流动和晶体生长。本研究团队李早阳副教授针对工业化大尺寸太阳能电池用晶硅铸锭过程,首次在晶体生长模型中考虑了加热器内部低频交流加热电流引起的交变磁场对熔体流动的影响,获得了铸锭过程中坩埚内部熔体流动的空间分布特征<sup>[4]</sup>。

研究发现,相对于仅考虑热浮力驱动所形成的中心对称流动,考虑加热器生成磁场作用时表面硅熔体强烈旋转并呈现明显的三维非轴对称性,如图 3 所示。采用不同的加热器电流接入方式,能够在硅熔体中感应生成空间分布各异的洛伦兹力,进而显著影响熔体流动的结构、强度及其内部温度分布。相关研究揭示了加热器生成磁场对熔体流动的影响规律,对于进一步提升铸锭炉设计水平具有重要的参考价值。

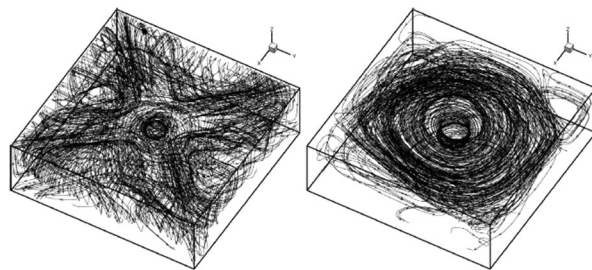


图 3 铸锭过程中坩埚内硅熔体的三维流动结果对比<sup>[4]</sup>: 左图未考虑交变磁场的影响,右图为了考虑了交变磁场的影响

## 2.4 晶体生长过程的多尺度数值模型及其应用研究

晶体生长过程包含复杂的物理化学现象, 存在于不同的空间和时间特征尺度范围内, 发展多尺度数值模拟技术, 对于深入理解晶体生长过程中不同尺度上的复杂现象具有重要意义。本研究团队针对晶体生长过程的基础共性科学问题, 从不同尺度进行了研究。

在介观尺度上, 针对太阳能多晶硅铸锭过程中晶粒的随机形核和多晶粒的竞争生长过程, 台湾大学兰崇文教授<sup>[5, 6]</sup>、本研究团队和德国柏林晶体生长研究所 Miller 博士课题组<sup>[7]</sup>分别采用相场法和元胞自动机模型, 建立了相应的介观尺度模拟模型, 研究并揭示了多晶硅生长过程中多晶界的相互作用、孪晶体的形成与演化过程。图4为本研究团队获得的多晶硅铸锭过程中多晶硅不同生长阶段晶粒的结构演化模拟结果与实验结果的对比分析。由图可见, 模拟获得的铸锭晶粒结构分布和实验获得的结果基本一致, 表明该研究所建立的数值模型和方法是可靠的, 该研究成果将为太阳能电池用高效多晶硅铸锭技术的进一步发展起到强有力的支撑作用。

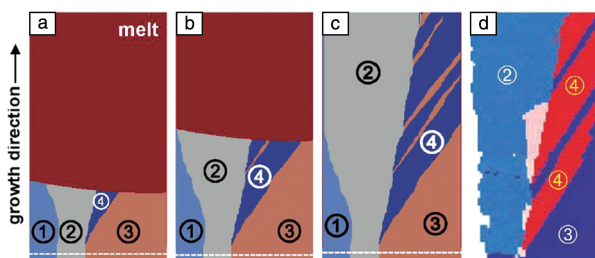


图4 多晶硅生长不同阶段晶粒的结构演化模拟结果(a~c)与实验结果(d)的对比<sup>[7]</sup>

从原子尺度方面, 本研究团队和美国宾夕法尼亚大学 Sinno 教授合作, 利用分子动力学和蒙特卡洛方法, 提出了晶体生长过程中杂质在溶剂中扩散、分凝、溶解等行为的系列原子模型。以硅晶体生长为例, 研究了碳、氮、氧等杂质在硅熔体中的扩散、分凝和溶解特性<sup>[8, 9]</sup>。图5为采用不同势函数时获得的碳杂质在硅熔体中的扩散系数随温度的变化关系。相关成果对于理解杂质的输运机理、控制晶体内部杂质含量以及晶体生长过程宏观尺度模拟的准确性, 具有重要的基础性意义。

此外, 利用分子模拟针对碳、氮杂质在硅熔体中的成核过程进行了初步研究, 相关结果对于揭示杂质成核机理从而控制晶体生长中硬质点的形成具有重要意义<sup>[10]</sup>。

## 2.5 流化床法复杂气固两相颗粒流动和晶粒生长理论模型的研究

流化床法由于其具有高效率、低能耗、污染可控等优势已经成为制备如高纯多晶硅等颗粒状晶体的重要方法, 具有广阔的发展前景。在流化床法制备晶体颗粒的

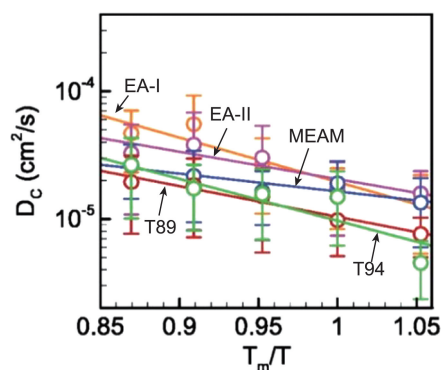


图5 采用不同势函数获得的碳杂质在硅熔体中的扩散系数随温度的变化关系<sup>[8]</sup>

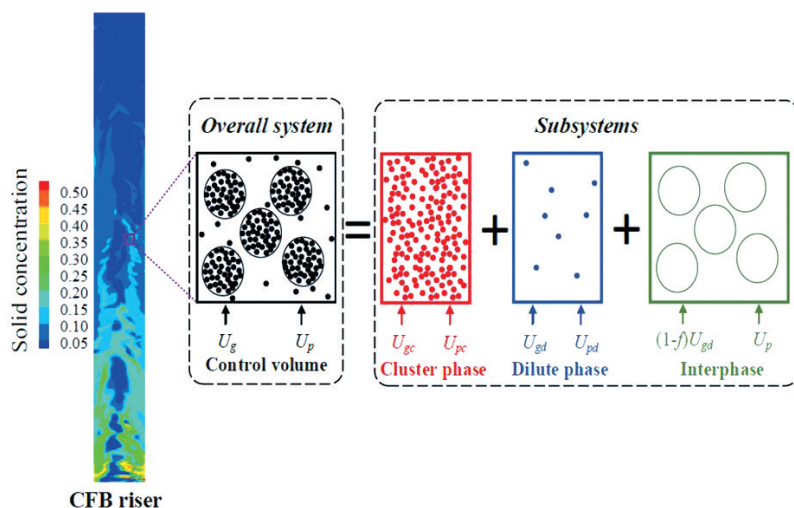
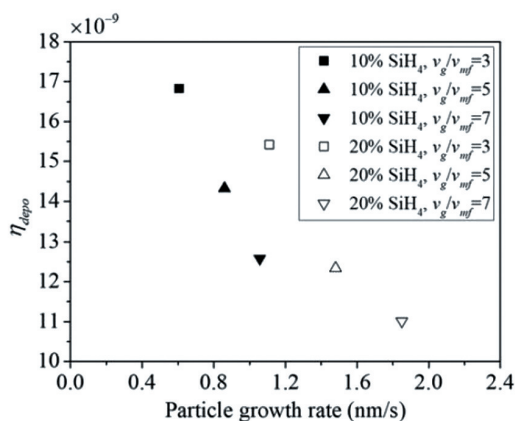
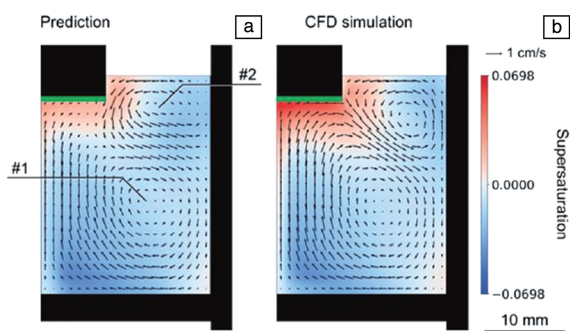
过程中, 存在极为复杂的气固两相流动、传热、化学反应、晶体颗粒表面沉积与生长的过程, 数值模拟已经成为研究该过程的主要方法。但是, 如何合理模拟气固相互作用、准确描述晶体颗粒生长过程则是流化床法数值研究中的难点。

本研究团队针对流化床法中复杂的两相流动及晶体颗粒生长过程, 提出了考虑介观尺度非均匀结构的相互作用模型<sup>[11]</sup>和晶体颗粒生长理论模型<sup>[12]</sup>。其中, 两相流相互作用模型将亚网格尺度气固流态化系统进行分解, 如图6所示, 研究不同子系统间的相间作用, 进而获得网格内的气固相互作用修正系数。该模型考虑了两相流动过程中颗粒聚集体介观尺度非均匀结构的影响, 显著提高了流动过程中的数值模拟精度。而晶体颗粒生长模型则综合考虑了颗粒生长过程中不同生长路径的综合影响, 能够准确描述流化床法中多晶硅颗粒的粒径变化特性。图7为利用该数值模型获得的关于原料气浓度和气流速度对晶体颗粒生长速率与沉积效率影响的研究结果。相关成果对于提升流化床法制备多晶硅等颗粒状晶体材料的质量和产能, 降低其制备成本, 具有重要的指导作用。

## 2.6 晶体生长设备与工艺的智能优化算法与优化实践

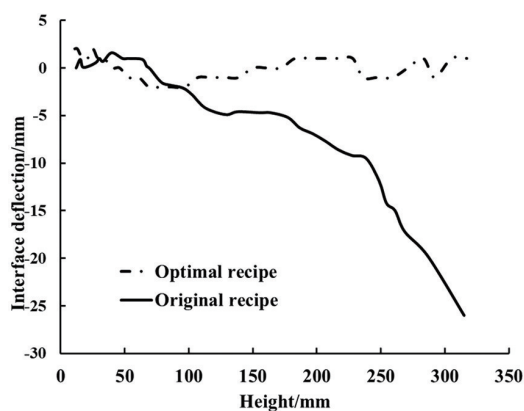
晶体生长热场和工艺的优化一直是学界和产业界特别感兴趣的研究方向。但是如果仅仅通过数值模拟进行优化研究的话, 往往需要进行多组耗时的模拟分析才能对某一变量进行定性优化, 而对于像晶体生长过程这种多变量多目标参数问题的优化则显得无能为力。针对这个问题, 日本名古屋大学 Ujihara 教授研究组针对溶液法生长碳化硅的过程, 将数值模拟与人工神经网络结合, 使用模拟计算得到的 800 组训练样本对神经网络进行训练, 训练后的神经网络可以准确地对不同工艺参数下坩埚内流动状态与碳原子过饱和度进行预测, 并且计算速度相较于数值计算提高了  $10^7$  倍。图8为基于神经网络的预测模型与基于 CFD 模拟获得的溶液中过饱和度和流速



图 6 气流-颗粒-颗粒聚集体相互作用计算模型<sup>[11]</sup>图 7 多晶硅流化床中原料气浓度和气流速度对晶体颗粒生长速率与沉积效率的影响<sup>[12]</sup>图 8 采用预测模型和 CFD 模拟计算得到的溶液中过饱和度和流速分布<sup>[13]</sup>: (a) 基于神经网络的预测模型, (b) 传统 CFD 计算

分布对比分析,可见神经网络预测结果可以准确反应溶液的流动特征<sup>[13]</sup>。该方法可以与优化算法结合,对工艺参数进行高效而准确的优化。这一方法的提出将使得以获得高质量大尺寸半导体晶体材料为目标的多目标问题进行优化成为可能。

晶体生长过程中,控制变量参数众多,但其作用结果有时是相互制约的。另一方面,表征晶体质量与制备成本的参数也众多,因此,使用简单的理论分析很难实现全面且系统性的优化。本研究团队针对大尺寸太阳能电池用准单晶硅铸锭过程,基于“大数据”的思想,将人工神经网络与遗传算法相结合,实现了对长晶阶段的控制工艺进行高效的多变量-多目标优化。所获得的最优工艺通过对顶部、侧部 2 个加热器的降温速率与风门打开速率进行调控,同时实现了凝固界面平整、晶体应力小、长晶耗时短的综合优化目标<sup>[14]</sup>。图 9 为通过以上优化方法获得的优化后的工艺下的相变界面形变量与原始方案的对比。研究表明,在晶体生长的研究中,借助数学算法有助于发掘理论分析所不能及的最优结果。

图 9 优化工艺(点划线)与原始工艺(实线)下凝固界面不平整度随长晶高度变化<sup>[14]</sup>

### 3 发展趋势与展望

晶体生长过程包含不同的复杂物理化学现象,存在于不同的空间和时间特征尺度上:从纳米级别的原子晶

胞到数米级别的晶棒，从飞秒级别的原子运动到数天时间级别的晶体生长周期。受计算精度及计算资源的限制，无法使用单一的数值模拟方法来描述晶体生长过程中的多种物理化学现象，因此，不同尺度的研究以及多尺度方法对于理解晶体生长过程中的各种复杂物理化学现象具有重要意义。

目前，晶体生长过程中使用的不同尺度方法包括：计算晶体电子结构的第一性原理，研究晶体内原子运动的分子动力学与蒙特卡罗模拟方法，研究晶界与形貌演化的相场及动力学蒙特卡罗模拟，以及模拟晶体生长过程的连续输运模型。不同学者针对晶体生长中的不同尺度现象利用相应的方法进行了大量研究。然而，要将晶体生长过程与影响晶体质量的晶体微观结构、成分、缺陷等相关联，就需要用到多尺度耦合模拟技术。

多尺度耦合模拟技术近年来逐渐成为研究热点，并将是今后一段时间在晶体生长数值模拟领域的研究前沿方向。目前相关研究仍然很不成熟，在晶体生长中尚未得到广泛的应用，该技术目前面临的几个基本挑战包括：

(1) 亟需深刻理解不同尺度的物理模型，尤其是微观层面的电子结构与分子动力学模型。如微观模型中的边界条件，相对于宏观模拟中多样化的边界条件，目前广泛应用于分子动力学模拟的边界条件只有周期性真空边界条件。

(2) 理解不同尺度模型之间的关联。如：通过粗粒化近似将原子的堆叠过程与结晶界面相联系。

(3) 不同尺度之间如何有效的耦合。在不同尺度耦合的界面附近很容易出现大的误差，这些误差将导致数值不稳定性，从而使多尺度模拟失效。

(4) 如何发展介观尺度模型。介观尺度模型处于原子模型和宏观模型之间，对于许多问题的研究提供了合适的尺度，可以认为是离散的原子尺度，也可以认为是连续尺度。

除了多尺度数值模型的研究，晶体生长过程不同尺度物理现象的形成机理以及不同时空尺度物理现象之间的相互影响机制也是今后的研究方向和趋势。

除此以外，以下研究也是晶体生长数值模拟领域尤其值得关注的方向：① 晶粒形核过程的模拟与形核机理研究；② 不同缺陷的形成与增殖过程的模拟与机理研究；③ 缺陷、晶界与杂质的相互作用模型与机理；④ 晶体生长全过程全三维多物理场耦合模拟技术与高效算法开发；⑤ 基于生物进化、神经网络和大数据分析技术的晶体生长多工艺参数、多目标变量智能优化算法开发与优化实践；⑥ 晶体生长模拟分析软件的国产化开发。

## 参考文献 References

- [1] Ding J L, Liu L J, Li Z Y, et al. *The 9<sup>th</sup> International Workshop on Modeling in Crystal Growth* [C]. Hawaii, USA: 2018.
- [2] Liu X, Han X F, Nakano S, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2018, 483: 241–244.
- [3] Liu X, Gao B, Nakano S, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2017, 474: 3–7.
- [4] Li Z Y, Qi X F, Liu L J, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2018, 484: 78–85.
- [5] Jain T, Lin H K, Lan C W. *Acta Materialia* [J], 2018, 144: 41–50.
- [6] Jain T, Lin H K, Lan C W. *Journal of Crystal Growth* [J], 2018, 485: 8–18.
- [7] Qi X F, Liu L J, Riberi-Beridot T, et al. *Computational Materials Science* [J], 2019, 159: 432–439.
- [8] Luo J P, Alateeqi A, Liu L J, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 2017, 122 (22): 225705.
- [9] Luo J P, Alateeqi A, Liu L J, et al. *The Journal of chemical physics* [J], 2019, 150(14): 144503.
- [10] Alateeqi A, Luo J P, Liu L J, et al. *The 9<sup>th</sup> International Workshop on Modeling in Crystal Growth* [C]. Hawaii, USA: 2018.
- [11] Du S H, Liu L J. *Chemical Engineering Journal* [J], 2019, 368: 687–699.
- [12] Du S H, Liu L J. *Particulate Science and Technology* [J], 2019, <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1528487>.
- [13] Tsunooka Y, Kokubo N, Hatasa G, et al. *Crystengcomm* [J], 2018, 20 (41): 6546–6550.
- [14] Dang Yifan(党一帆). *Dissertation for Master(硕士论文)* [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2019.

(编辑 吴锐)



刘立军：男，1970年生，西安交通大学能源与动力工程学院教授、博士生导师。1999年获西安交通大学博士学位，2000年至2002年在日本九州工业大学任 JSPS 研究员，2002年至2007年在日本九州大学历任博士后研究员、助理教授，2007年受聘西安交通大学教授，2008年入选教育部新世纪优秀人才，2011年受聘西安交通大学“腾飞人

才”特聘教授。主要从事晶体生长数值模拟与优化、太阳能光伏发电、流体机械及系统节能研究，开发了晶体生长模拟分析软件。发表学术论文300余篇，其中SCI收录100余篇。主持包括国家重点研发计划课题、国家自然科学基金在内的各级科研项目20余项。登记软件著作权4件，转让企业发明专利5项。多次参与组织晶体生长数值模拟相关国际会议，成功申办的第十届国际晶体生长模拟会议在我国举行。兼任中国可再生能源学会光伏专业委员会委员。