

# Kapitel 1

## Einleitung

Das Interesse an thermokapillaren Strömungen ist eng verbunden mit der Entwicklung von Halbleiter-Schaltelementen. Deren Basis sind dotierte Halbleiter, die in einem kontrollierten Erstarrungsprozess aus der Schmelze hergestellt werden. Besitzt die Schmelze nicht-isotherme freie Oberflächen, tritt die sogenannte thermokapillare Konvektion auf, die die Qualität des erstarrten Produktes erheblich beeinflussen kann.

Eines der Herstellungsverfahren von Einkristallen ist das tiegelfreie Zonenschmelzen. Es eignet sich besonders zur Herstellung hochreiner Halbleiter. Beim Zonenschmelzen befindet sich der geschmolzene Halbleiter in Form einer Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei festen Phasen. Die prozesstypischen Temperaturdifferenzen entlang der freien Oberfläche erzeugen eine zeitabhängige thermokapillare Konvektion in der Schmelze, die die Qualität der gezüchteten Halbleitereinkristalle beeinträchtigen kann. Ein optimiertes Herstellungsverfahren erfordert deshalb die detaillierte Kenntnis der hydrodynamischen Prozesse in der Schmelze. Aus diesem Grund stieg mit wachsender Bedeutung der Halbleiterproduktion die Forschungsaktivität auf dem Gebiet der thermokapillaren Konvektion. Auch die Entwicklung der Raumfahrt, die Langzeitexperimente unter Schwerelosigkeit ermöglicht, förderte die Forschung an thermokapillaren Strömungen. Anders als die Auftriebskonvektion ist der thermokapillare Effekt nicht von der Schwerkraft abhängig und ist unter Schwerelosigkeit ein wichtiger Antrieb. Zudem lassen sich im Zonenschmelzverfahren größere Einkristalle herstellen, wenn keine Schwerkraft wirkt.

Bei der Analyse der Strömung in der Schmelzzone ist die Opazität der Metall- oder Halbleiterschmelzen erschwerend. Häufig werden daher Experimente in ähnlichen Konfigurationen mit transparenten Fluiden, wie Silikonölen oder geschmolzenen Salzen durchgeführt. Allerdings haben diese Fluide andere Materialeigenschaften und zeigen bei den relevanten Temperaturdifferenzen ein grundsätzlich anderes hydrodynamisches Verhalten. Aus diesem Grund nehmen analytische und numerische Untersuchungen eine besondere Stellung bei der Erforschung hydrodynamischer Vorgänge während des Zonenschmelzes ein.

Die Einführung digitaler Rechner belebte die Forschung auf dem Gebiet der nichtlinearen Dynamik und damit auch der Strömungsmechanik, deren Basis bereits im 19. Jahrhundert geschaffen wurde. Die Komplexität des Problems schränkt analytische Betrachtungen stark ein und stellt bei der numerischen Behandlung hohe Anforderungen an die Rechnerressourcen. Erst die Entwicklung von Computern mit hoher Rechenleistung ermöglicht

die umfassende Analyse von hydrodynamischen Prozessen unter realitätsnahen Bedingungen. So entwickelte sich neben Arbeiten, deren Ziel die vollständige Prozesssimulation ist, eine Forschungsrichtung, in der durch Reduktion der Komplexität des Problems ein grundlegendes Verständnis thermokapillarer Strömungen in Flüssigkeitsbrücken angestrebt wird. Die Vereinfachungen betreffen geometrische Aspekte, wie die Annahme fester, gerader Phasengrenzen und die Beschränkung auf das Halbzonensmodell, bei dem sich die Flüssigkeitsbrücke zwischen zwei differentiell beheizten Stempeln befindet. Durch Vernachlässigung weiterer Parameter, z. B. der Schwerkraft, kann die Analyse der thermokapillaren Konvektion in Flüssigkeitsbrücken auf die vermuteten wesentlichen Faktoren beschränkt werden.

Im Zuge dieser Forschung hat sich die Strömung in der Flüssigkeitsbrücke zu einem Objekt der Grundlagenforschung hydrodynamischer Instabilitäten entwickelt. Es wurde gezeigt, wie die Strömung in der zylindrischen Halbzone mit zunehmendem Antrieb ihre Struktur verändert, wobei die zeitliche und räumliche Symmetrie gebrochen wird. Die hydrodynamischen Instabilitäten, die den Übergang zwischen den verschiedenen Strömungsformen kennzeichnen, konnten zum Teil klassifiziert und mit denen anderer Systeme verglichen werden. Durch sukzessive Steigerung der Komplexität des Modells kann der Einfluß weiterer Parameter gezielt untersucht werden. Dadurch lassen sich die Gültigkeitsbereiche der durch Vereinfachung gewonnenen Erkenntnisse bestimmen und es können einflußreiche Parameter von denen geringerer Bedeutung getrennt werden.

Die vorliegende Arbeit verfolgt diesen Ansatz, indem das einfache Modell der zylindrischen Halbzone auf eines mit deformierbarer freier Oberfläche erweitert wird<sup>1</sup>. Die Form der Flüssigkeitsbrücke wird durch das Flüssigkeitsvolumen und durch die auftretenden statischen und dynamischen Kräfte bestimmt. Mit Hilfe der Methode der linearen Stabilitätsanalyse wird der Einfluß der unterschiedlichen Formen auf die Struktur der Strömung und der hydrodynamischen Instabilitäten numerisch untersucht. Eine Präzisierung der Ziele erfolgt nach einer Einführung in die Grundlagen der thermokapillaren Konvektion in Flüssigkeitsbrücken und dem Überblick über den Stand der Forschung.

## 1.1 Der Marangoni-Effekt

Der Marangoni-Effekt erzeugt eine Kraft entlang der Oberfläche einer Flüssigkeit, die beispielsweise nicht isotherm ist oder einen Konzentrationsgradienten aufweist. Besonders unter reduziertem Schwerkrafteinfluß ist diese Oberflächenkraft ein wichtiger Antrieb für Strömungen. Um den Effekt zu verstehen, müssen zunächst die Begriffe *Grenzfläche* und *Grenzflächenspannung* geklärt werden.

Kondensierte Materie — das sind Flüssigkeiten und Festkörper — zeichnet sich durch Anziehungskräfte aus, die die Materieteilchen in einem Verband zusammenhalten. Die umgebende Grenzfläche trennt den Materieverband von anderen Phasen<sup>2</sup>. Die Grenzfläche

---

<sup>1</sup>Halbzonen, die von der zylindrischen Form abweichen, werden im folgenden auch vereinfachend als *deformierte* Halbzonen bezeichnet.

<sup>2</sup>Grenzflächen sind keine Flächen im eigentlichen Sinn, sondern haben eine endliche Dicke über deren Länge die Konzentration der einen Phase abnimmt und der anderen Phase zunimmt. Bei Flüssigkeiten in Kontakt mit ihrem eigenen Dampf und weit entfernt vom kritischen Punkt ist die Grenzschicht al-

zu einem Gas oder dem Vakuum wird auch als (*freie*) *Oberfläche* bezeichnet.

Bei Flüssigkeiten im thermodynamischen Gleichgewicht können die intermolekularen Anziehungskräfte im Inneren des Materieverbandes als isotrop angesehen werden. An den Grenzflächen bewirkt dagegen eine in das Innere der Flüssigkeit gerichtete, resultierende Kraft den Zusammenhalt des Materieverbandes. Um ein Molekül an die Grenzfläche zu bewegen, muß diese Kraft überwunden werden. In der thermodynamischen Betrachtungsweise besitzen die Flüssigkeitsteilchen an einer Grenzfläche deshalb eine höhere freie Energie als im Volumen. Bei Verschiebung eines Flüssigkeitselementes aus dem Inneren an die Grenzfläche erhöht sich die freie Energie des Systems. Die Änderung der freien Energie  $\delta G$  entspricht der reversiblen Arbeit  $\delta A$ , die aufgewendet werden muß, um die Grenzfläche  $\mathcal{S}$  um  $\delta \mathcal{S}$  zu vergrößern. Sie ist proportional zur neu geschaffenen Fläche,

$$\delta G = \delta A = \sigma \delta \mathcal{S} . \quad (1.1.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\sigma$  ist die spezifische Grenzflächenenergie, auch Grenzflächen-*spannung* (Oberflächenspannung) genannt. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Grenzflächenspannung konstant und die freie Energie des gesamten Systems ist minimal. Aus dieser Forderung kann bei gegebenen Randbedingungen die Form der Grenzfläche bestimmt werden. Die Berechnung stationärer kapillarer Grenzflächen geht zurück auf Arbeiten von Young (1805) und Laplace (1806) und wurde zur Theorie der Minimalflächen weiterentwickelt (vgl. Finn, 1986).

Eine variierende Grenzflächenspannung ist erstmals von Thomson (1855) als Ursache einer Strömung erklärt worden. Er betrachtete Wein, dessen Alkoholkonzentration auf der Oberfläche durch eine ungleichmäßige Verdunstungsrate variiert. Aus der Strömung entlang der Oberfläche schloß er auf einen Gradienten der Grenzflächenspannung, der dem Konzentrationsgradienten des Alkohols entgegengerichtet ist. Eine solche, durch eine variierende Grenzflächenspannung erzeugte Strömung, wird nach Marangoni, der ähnliche Beobachtungen bei Experimenten mit Öltröpfchen auf Wasseroberflächen machte, *Marangoni-Konvektion* genannt. Ein Überblick über grenzflächenspannungsgetriebene Strömungen wird von Scriven & Sternling (1960) und von Kenning (1968) gegeben.

Neben Konzentrationsunterschieden, die die *solutokapillare Konvektion* bewirken, hängt die Grenzflächenspannung beispielsweise auch von elektrostatischen Feldern und von der Temperatur ab. Temperaturvariationen verursachen die *thermokalpillare Konvektion*, die das Thema dieser Arbeit ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Oberflächenspannung bei fast allen Stoffen ab<sup>3</sup>. Empirisch wurde eine nahezu lineare Variation mit der Temperaturdifferenz gefunden (vgl. Adam, 1941). Eine theoretische Betrachtung, in der die Oberflächenspannung in Relation mit der spezifischen Zahl von Molekülen an der Oberfläche gesetzt wird, gelangt ebenso zu einem linearen Gesetz (vgl. Adam, 1941). Nahe der kritischen Temperatur allerdings, wenn die flüssige Phase in die gasförmige Phase übergeht und die Oberflächenspannung verschwindet, ist die lineare Abhängigkeit  $\sigma \sim T$  nicht mehr gültig.

Thermokalpillare angetriebene Strömungen gewinnen überall dort an Bedeutung, wo bei

---

lerdings nur einige Moleküldurchmesser dick, so daß sie im Rahmen einer Kontinuumsbeschreibung als Diskontinuitätsfläche angesehen werden kann (vgl. Myers, 1991).

<sup>3</sup>Bei bestimmten Metallen unter speziellen Bedingungen nimmt die Oberflächenspannung mit der Temperatur leicht zu (Adam, 1941).

Anwesenheit von freien Grenzflächen kleine charakteristische Längen oder eine reduzierte Schwerkraft den Einfluß thermischer Konvektion einschränken. So ist die hydrodynamische Instabilität, die Bénard (1900) in 1mm dünnen, von unten beheizten Flüssigkeitsschichten mit freier Oberfläche beobachtete — ab einer bestimmten Temperaturdifferenz zwischen Heizplatte und umgebender Luft treten hexagonale Konvektionszellen auf — keine thermische Instabilität aufgrund der instabilen Schichtung von leichtem und schwerem Fluid. Das Strömungsmuster wird vielmehr von einem temperaturbedingten Gradienten der Oberflächenspannung verursacht (vgl. Drazin & Reid, 1981). Dieser Effekt wird als *klassischer* oder *vertikaler Marangoni-Effekt* bezeichnet, weil der Temperaturgradient senkrecht zur freien Oberfläche gerichtet ist.

Ein zur Oberfläche parallel verlaufender Temperaturgradient treibt die Marangoni-Konvektion in Flüssigkeitsbrücken an. Sie bestehen aus einem Flüssigkeitsvolumen, das sich allein durch Kohäsion und Adhäsion zwischen zwei koaxial angeordneten festen Stempeln hält. Durch eine koaxiale Heizquelle auf Höhe der Flüssigkeitsbrücke (z. B. ein Ringheizer) oder durch differentielle Heizung der beiden Stempel wird entlang der freien Oberfläche ein Temperaturgradient erzeugt, der mittels Marangonikräften eine Strömung in der Flüssigkeitsbrücke antreibt. Im Schwerfeld sind nur Flüssigkeitsbrücken mit kleinen Abmessungen statisch stabil. Deshalb sind in solchen Konfigurationen die thermokapillaren Kräfte von vergleichbarer Größe wie die Auftriebskräfte oder sogar größer.

## 1.2 Das Zonenschmelzen in der Kristallzucht

Mit dem Fließzonen-Schmelzverfahren (*floating-zone technique* oder auch *Zonenschmelzen*) wurde eine tiegelfreie Methode entwickelt, die zur Produktion hochreiner Einkristalle verwendet wird. Ein Stab polykristallinen Materials wird mittels einer koaxial angeordneten, rotationssymmetrischen Heizquelle an einem Ende aufgeschmolzen. Die Schmelze wird mit einem Keim in Kontakt gebracht, an dem sie bei Unterschreiten der Schmelztemperatur zu einem Einkristall ähnlichen Durchmessers erstarrt (vgl. Abb. 1.1). Durch

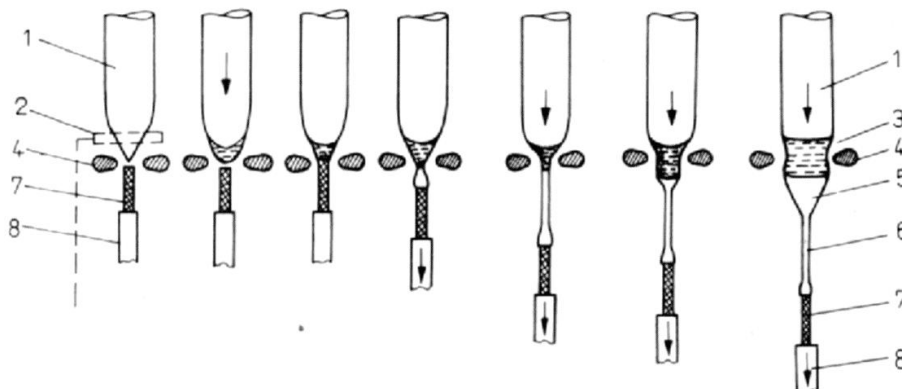


Abbildung 1.1: Fließzonen-Schmelzverfahren: Ein polykristalliner Stab (1) wird mittels eines Ringheizers (4) aufgeschmolzen und erstarrt an einem monokristallinen Keim (7) (Bohm et al., 1994).