

水平磁场下 18 英寸直拉硅单晶生长工艺的三维数值模拟

年夫雪, 邓先亮, 邓康, 任忠鸣, 吴亮

(上海大学省部共建高品质特殊钢冶金与制备国家重点实验室, 上海 200072)

摘要: 利用计算机模拟仿真技术对适用于生长 18 英寸直拉单晶硅的 40 英寸热场在水平磁场下的生长工艺进行三维模拟仿真计算, 重点分析了不同强度水平磁场作用下熔体和晶体中的温度场分布、熔体中流场的变化及其对晶体生长固/液界面形状的影响及其变化规律, 并进一步研究了不同水平磁场强度对熔体和晶体中氧杂质含量分布影响。数值模拟计算结果表明: 由于外加水平磁场的引入, 熔体的流动呈现完全的三维、非对称特点, 从而导致熔体内的温度场、氧杂质的分布呈现明显的三维非对称特性; 水平磁场强烈影响固/液生长界面下熔体的流动特性, 从而显著影响熔体的固/液生长界面形状及氧杂质传输过程。

关键词: 水平磁场; 18 英寸硅单晶; 直拉法; 三维数值模拟

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4343 (2012)-0283-05

3D Numerical Simulation of Czochralski 18-inch Silicon Ingot Growth under Horizontal Magnetic Field

Nian Fuxue, Deng Xianliang, Deng Kang, Ren Zhongming, Wu Liang

(State Key Laboratory of Advanced Special Steel, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: In this paper, three-dimensional numerical simulations on Czochralski 18-inch silicon ingot growth process were performed taking into account horizontal magnetic field with different strengths. Particular attention was paid to influences of horizontal magnetic field with various strengths on the melt/crystal interface shape, the temperature distribution and flow pattern in the silicon melt. The oxygen concentration in the silicon melt and solid crystal were further investigated as well. The numerical simulation results showed that both the temperature field and oxygen distribution in the silicon melt exhibited the fully three-dimensional asymmetric feature due to three dimensional asymmetric characteristic of melt flow under horizontal magnetic field. Meanwhile, the strength of horizontal magnetic field strongly affected the flow pattern and flow characteristic in the silicon melt, particularly beneath the melt/crystal growth interface, and accordingly changed the melt/crystal interface shape and oxygen transport process from the silicon melt to the growing crystal substantially.

Key words: Horizontal magnetic field; 18-inch silicon ingot; Czochralski; 3D numerical simulation

硅材料是信息技术及太阳能光伏技术重要的基础衬底材料, 可用于制作半导体器件及硅基高效太阳能电池。半个多世纪以来, 半导体工业一直遵循“摩尔定律”持续高速向前发展, 半导体硅片直径也逐步从二十世纪六十年代的 1 英寸过渡到后来的 6 英寸、8 英寸及目前大规模商业化应用的 12 英寸。

根据 2005 年国际半导体技术路线图 (ITRS), 工业界预期于 2012 年前后过渡到下一代 18 英寸半导体硅片^[1]。但是, 半导体硅片从 12 英寸过渡至 18 英寸在技术、经济等方面还面临巨大的挑战, 因而这一过渡远比预期要困难、复杂的多。最新的分析预测表明, 工业界从 12 英寸硅片过渡至 18 英寸硅片

收稿日期: 2013-12-25; **修订日期:** 2014-06-1

基金项目: 国家自然科学基金 (51401116, 51404148); 上海市科委基金 (13DZ1108200, 13521101102) 资助

作者简介: 年夫雪 (1989-), 女, 安徽蚌埠人, 硕士研究生, 研究方向: 大尺寸直拉硅单晶生长模拟, E-mail:15026919881@163.com

通讯作者: 吴亮, 教授, 电话: 021-56331694, E-mail: lwu@shu.edu.cn

有可能推迟至 2018~2020 年前后。

生长直径 18 英寸单晶硅通常使用 36 英寸、40 英寸或 42 英寸热场,多晶硅投料高达 750 公斤以上,生长周期超过一周。除需开发出新的细颈支撑系统及大尺寸、长时间耐高温的高纯石英坩埚、高纯石墨热系统等外,开发出合理的、适合 18 英寸单晶生长的热场及其配套长晶工艺是保证生长出高质量硅单晶的核心。根据晶体生长 Voronkov 缺陷 V/G 控制理论,原生单晶硅生长质量取决于晶体生长固/液界面法向生长速度 V 及晶体生长固/液界面温度梯度 $G^{[2]}$ 。其中,固/液界面温度梯度又强烈受熔体流动影响,包括晶转/坩转产生的强迫对流、熔体内部由于温差产生的自然对流及熔体表面由于温差导致的表面张力变化而产生的马兰格尼 (Marangoni) 对流等。

随着石英坩埚及生长的硅晶体尺寸越来越大,熔体的对流在各种因素的影响下变得越来越复杂^[3]。通过加入磁场可以有效控制直拉法单晶生长过程熔体的流动,并进一步影响固/液生长界面形状、温度梯度及微缺陷形成、杂质与掺杂元素的含量与分布等^[4-6],因而被广泛应用于大尺寸直拉单晶生长过程。

大尺寸直拉单晶生长过程通常在各种外加磁场、高温及高纯封闭环境下进行,任何获取相关实验数据的实验成本都极其高昂,因此大规模使用晶体生长模拟仿真技术已成为研究晶体生长工艺过程必不可少的工具,并在学术及工业界近半个世纪以来都得到了广泛应用^[7-11]。尽管目前已有不少磁场条件下的晶体生长三维模拟仿真方面的研究公开发表,但研究内容主要偏向于尺寸相对较小的热场。例如,Liu^[12]等人使用三维全局模型研究了横向磁场下 1.24 英寸单晶不同生长速率对晶体生长的影响。Kalaev^[13]等人使用三维非稳态数值模拟研究了不同强度的勾形磁场和水平磁场对直径 16 英寸硅晶体结晶化前沿热波动的影响,得出使用弱的勾形磁场 (~30 mT) 和强水平磁场 (~300 mT) 可以有效控制熔体的流动并且减少结晶前沿的热波动。

本文使用数值模拟仿真技术对适用于 18 英寸

单晶硅生长的 40 英寸热场在水平磁场下的生长工艺进行一系列三维模拟仿真计算,重点分析了不同强度水平磁场作用下熔体和晶体中的温度场分布、熔体中流场的变化及其对晶体生长固/液界面形状的影响及其规律,并进一步研究了不同水平磁场强度对熔体和晶体中氧杂质含量分布影响。

1 计算模型与热场工艺

1.1 数学模型

本文模拟软件采用比利时鲁汶天主教大学 Dupret Francois 教授领导开发的晶体生长专业软件 FEMAG-CZ。该软件以实际炉体结构及晶体生长工艺参数为依据,采用有限元法对晶体生长过程中的传热和传质过程进行全局性数值模拟,计算模型耦合了单晶生长炉内所有结构单元及其相应的传热方式:如固相单元耦合了其内部导热传热及其表面的辐射传热;熔体液相单元考虑了导热传热、对流传热及其自由表面的辐射传热,因此可以精确预测整个生长炉内的全局温度分布、固液界面的形状、熔体/气流的流动,并能对晶体生长过程的各种杂质及掺杂元素、晶体生长过程的热应力、晶体生长点缺陷等进行计算与分析。其采用的能量控制方程、连续性方程、流体动量控制方程、固液界面控制方程等基本控制方程分别见方程 (1)~(5)。对于大尺寸硅单晶生长,常采用不同类型的外加磁场,根据磁力线的分布,外加磁场可以分为勾形磁场 (CUPS)、水平磁场 (HMF) 及垂直磁场等,其基本控制方程分别见方程 (6)~(8)^[14]。

$$\rho c \frac{DT}{Dt} = \nabla \cdot (K \nabla T) + W \quad (1)$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad (2)$$

$$\rho_0 (u \cdot \nabla) u = -\nabla p + \nabla \cdot ((\mu + \mu_T)(\nabla u + \nabla^T u)) - \rho_0 \beta_T (T - T_0) g + J \times B \quad (3)$$

$$T = T_m \quad (4)$$

$$-K_l \nabla T_l \cdot n = -K_s \nabla T_s n - \rho_s V_g \Delta H \quad (5)$$

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (6)$$

$$J = \sigma(-\nabla \phi + u \times B) \quad (7)$$

$$\Delta\phi = B \cdot (\nabla \times u) \quad (8)$$

其中, T 为温度场、 ρ 为介质密度、 c 为介质的比热、 K 为介质的导热系数、 w 为单位体积提供的热源, u 和 B 分别代表速度场和外加磁场强度, p 、 μ 、 β_r 、 g 、 J 分别代表压强、动力粘度系数、液流的体积膨胀系数、重力加速度和电流密度; T_s 是晶体的熔化温度, K_l 为熔体的导热率, K_s 为晶体的导热率, n 是液相的外法向单元, V_g 是晶体的生长速度, ΔH 是单位质量晶体的凝固潜热; σ 和 ϕ 分别为电导率和电势。

1.2 热场及模拟工艺参数

众所周知, 对于半导体直拉硅单晶生长工艺, 直径 18 英寸晶体所需热场通常使用 36 英寸、40 英寸或 42 英寸等更大热场。本文使用 40 英寸热场来生长直径 18 英寸 (456 mm) 的硅单晶, 其生长条件如下: 总投料量 750 kg, 晶体总长度 1850 mm, 晶体转速 $8 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 坩埚转速 $2 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 长晶速度 $0.3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 FEMAG-CZ 三维准稳态模拟技术, 模拟的晶体长度为 500 mm。由于气流对晶体生长炉内温度场的影响非常有限^[6,15,16], 本文所有的计算没考虑单晶炉炉腔内气体的流动影响。下表 1 是模拟过程中采用的基本物性参数表。

表 1 模拟所用材料物性参数

Table 1 Physical properties of materials for simulations		
Materials	Variables	Values
Liquid-Si	Specific heat, $C_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	942.727
	Thermal conductivity, $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	42.9
	Emissivity, ε	0.3
	Electric conductivity, $\sigma / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	1.23×10^6
	Density, $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2530
	Melting temperature, T_m / K	1685
	Thermal expansion coefficient, β / K^{-1}	1.32×10^{-4}
Solid-Si	Dynamic viscosity, $\mu / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	8.23×10^{-4}
	Specific heat, $C_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	942.727
	Thermal conductivity, $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	21.6
	Emissivity, ε	0.507
	Electric conductivity, $\sigma / (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	4.3×10^4
Fused Si-llica	Density, $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2340
	Thermal conductivity, $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.19+
	Emissivity, ε	0.0007315T
	Specific heat, $C_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1419
Graphite	Density, $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	2200
	Thermal conductivity, $\lambda / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	65

Emissivity, ε	0.7
Specific heat, $C_p / (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	2100

2 模拟方法与结果分析

本文模拟计算采用 FEMAG-CZ 三维准稳态模拟技术, 整个炉体呈轴对称分布。传统的三维数值计算方法效率较低, 为节省大量计算时间, 在不影响结果精确性的条件下, 炉体结构模型分为二维轴对称和三维两个部分分别计算。我们重点关注水平磁场下液流对晶体生长过程的影响, 因此熔体和晶体的未知场使用基于有限单元方法的傅里叶展开技术 (FLET) 实现三维计算, 其余所有结构使用二维轴对称模型, 并使用适当的 2D-3D 耦合技术最终实现全局模拟仿真计算^[14]。

由于水平磁场的加入, 熔体中坩埚壁附近会形成微米级厚度的哈曼边界层 (Hartmann Boundary Layer)^[17], 因此计算过程只有准确捕捉该边界层, 才能确保计算结果的收敛性与精确性。在实际模拟网格剖分前处理过程中, 本文在熔体与坩埚壁接触的熔体中使用 5 层边界层网格。后续的模拟计算过程表明, 这一边界层网格很好的保证了计算结果的收敛性, 并节省了大量计算时间。

2.1 模拟结果

本文基于上述模拟工艺参数在浪潮刀片服务器 NX5440 集群系统 (主计算节点配备 128 G 内存, 双 10 核 Xeon 2.8 GHZ 处理器) 上分别进行了无外加磁场、沿 X 轴方向水平磁场强度分别在 0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.10、0.12、0.15 及 0.20 T 的模拟计算实验, 无外加磁场计算所用时间约 2 小时, 外加磁场下每个准稳态计算实验均在 10 小时左右, 对应的长晶需求功率分别为 78.78、78.41、78.48、78.49、78.46、78.41、78.51、78.72、78.96 及 79.26 KW。图 1~3 分别为水平磁场强度为 0.1 T 时计算得到的单晶生长炉内全局三维温度场分布、熔体内流体迹线图、熔体内电势分布图。

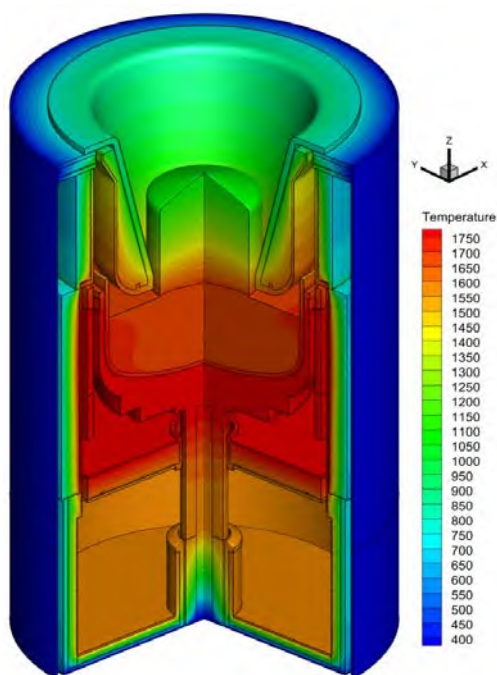


图1 0.1 T 水平磁场下全局温度场分布

Fig.1 Global temperature distribution with 0.1 T horizontal magnetic field

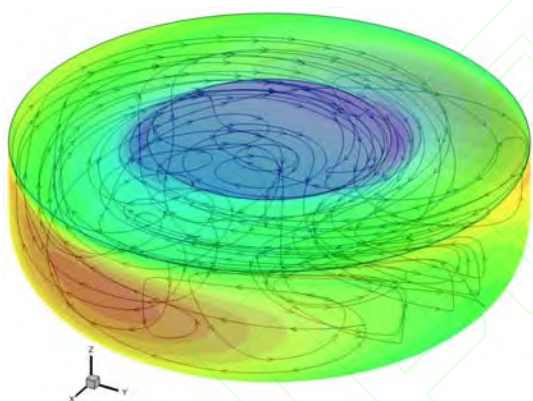


图2 0.1 T 水平磁场下熔体内流体迹线图

Fig.2 Stream trace lines in silicon melt with 0.1 T horizontal magnetic field

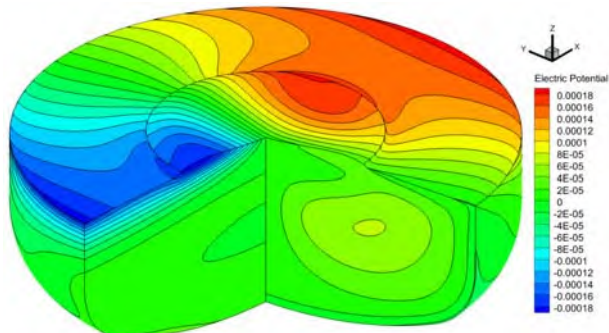


图3 0.1 T 水平磁场下熔体内电势分布图

Fig.3 Electric potential isolines in silicon melt with 0.1 T horizontal magnetic field

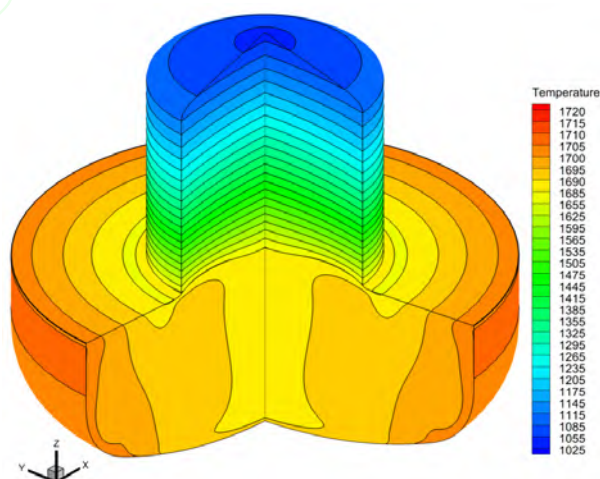
2.2 分析讨论

上述模拟实验结果表明, 外加磁场对长晶加热器功率需求影响非常有限, 但对熔体内的流动状态及其温度场分布影响非常显著, 从而显著影响晶体生长固/液界面形状、氧及掺杂等杂质的分布, 并最终影响晶体的质量。

2.2.1 水平磁场对晶体/熔体内温度场的影响

通过下图 4(a)我们可以清楚看到, 在未施加水平磁场条件下, 熔体自由表面及内部温度场分布均呈现良好的对称性。施加水平磁场后, 无论熔体自由表面还是内部温度场分布整体均呈现明显的非对称性。Liu^[12]、Yoan^[17]等人基于不同尺寸单晶生长的模拟结果也证实这一结论。

需要指出的是, 尽管温度场、流场三维整体呈现明显的非对称性, 但我们发现温度场及流场在 XZ 及 YZ 切平面上依然呈现较好的对称性。因此, 水平磁场下任意尺寸的硅单晶生长, 常用的二维轴对称假设模型显然不再适用, 三维的计算模型必不可少。



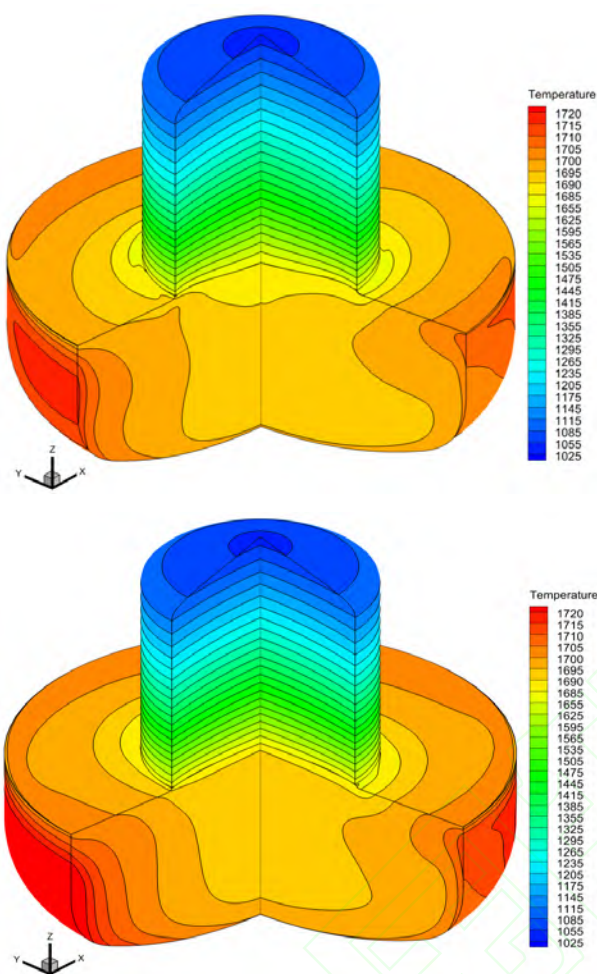


图4 不同水平磁场强度下熔体/晶体温度场分布

Fig.4 Temperature distribution in melt/crystal with different strength of horizontal magnetic field

(a) Without horizontal magnetic field; (b) With 0.1 T horizontal magnetic field; (c) With 0.2 T horizontal magnetic field

2.2.2 水平磁场对固/液生长界面的影响

大量的研究表明, 熔体/晶体固液界面的形状、固液界面处的 V/G 比值显著影响晶体生长过程中固液界面自间隙性缺陷与空穴性缺陷的形成规律及晶体径向掺杂与杂质的分布, 因此研究水平磁场对晶体生长过程固液界面的影响具有重要意义。

图5和图6分别为不同水平磁场强度下固液界面的形状和固液界面处的 V/G 。通过图5和6可以看出, 对于本文模拟的40英寸热场, 在较小水平磁场强度下, 如0.04 T, 固液界面形状较不施加水平

磁场更凸向晶体。如果进一步提高水平磁场强度, 则固液界面逐步向熔体侧移动, 但当水平磁场强度达到0.1~0.12 T时, 固液界面又逐步向晶体侧移动

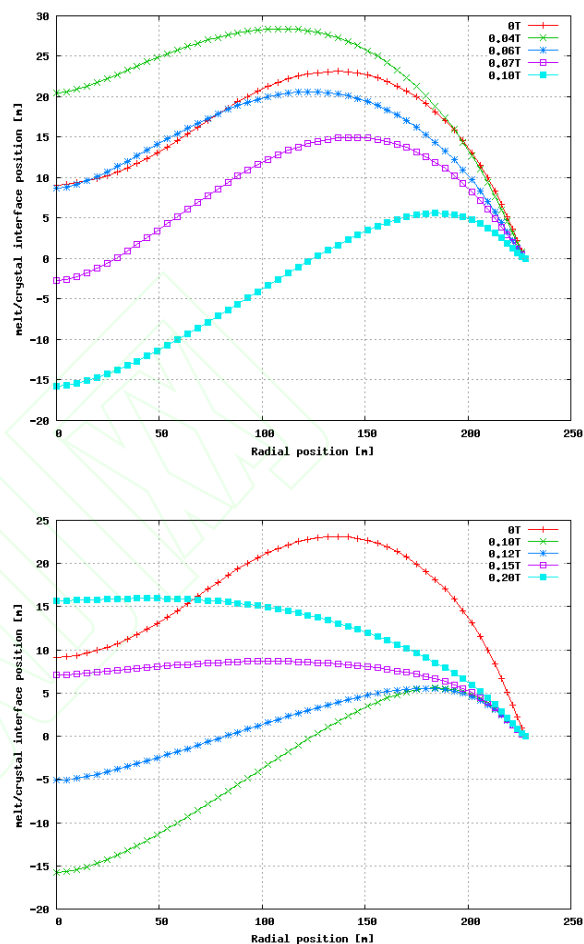


图5 不同水平磁场强度下固液界面形状

Fig.5 Melt/crystal interface shape at different strength of horizontal magnetic field

(a) With horizontal magnetic field ≤ 0.1 T

(b) With horizontal magnetic field ≥ 0.1 T

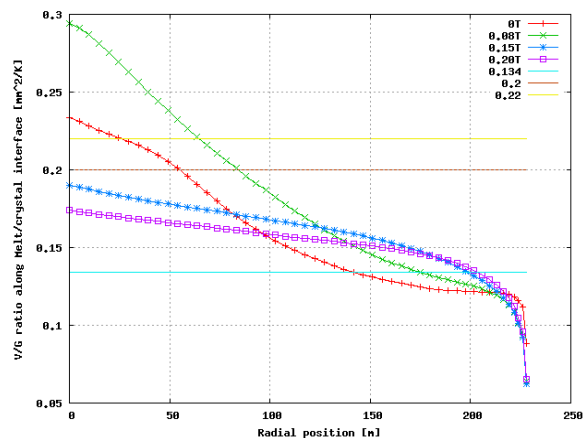


图6 不同水平磁场强度下 V/G 比值
Fig.6 V/G ratio at different strength of horizontal magnetic field

同时固液界面形状变得更平坦, 相应的 V/G 的比值变化也更平缓, 且大部分位于 $0.134 \sim 0.20 \text{ mm}^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的 $(V/G)_{\text{crit}}$ 区域, 有利于生长出大区域高质量晶体。

2.2.3 水平磁场对熔体流动的影响

图7显示的是不施加水平磁场、水平磁场强度分别为 0.1 T 及 0.2 T 时熔体内 YZ 剖切面流线图。

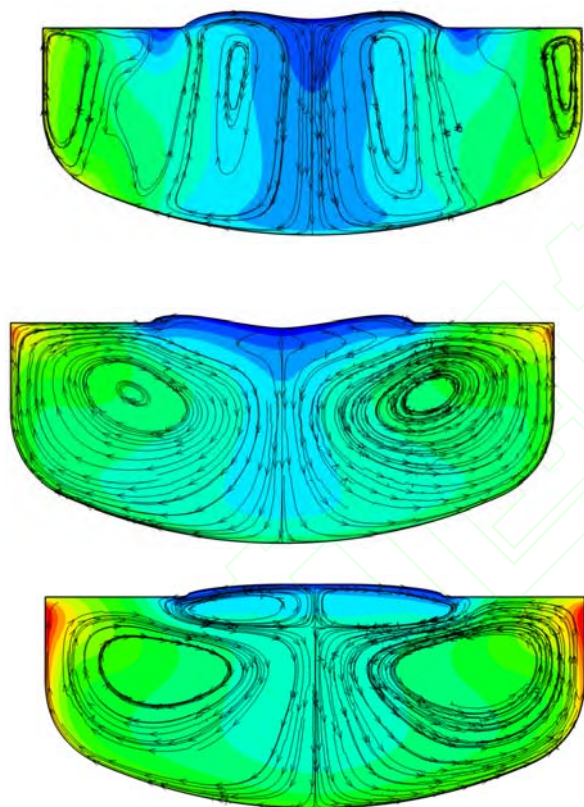


图7 不同水平磁场强度下熔体 YZ 剖切面流线图
Fig.7 Streamlines along YZ plane in silicon melt with different horizontal magnetic field

- (a) Without magnetic field
(b) With 0.1 T horizontal magnetic field
(c) With 0.2 T horizontal magnetic field

由图 7(a)可以看出无外加磁场时, 晶体下部熔体产生较强的涡流, 其主要是由于晶体的旋转产生的受迫流动。另一方面, 由于坩埚的旋转、熔体的温差产生的浮力等共同作用, 在坩埚壁附近形成独立的涡流, 且流线方向与晶体下部熔体内的涡流同

向。进一步的研究表明, 这两个主要涡流之间还存在较弱的反向涡流。

由图 7(b)及 (c)可以看到, 在较强外加水平磁场的作用下, 由于晶体旋转在熔体下侧产生的受迫流动、坩埚旋转及温差原因在坩埚壁附近产生的涡流共同形成较大范围涡流, 且流动强度明显受到抑制。特别需要指出的是, 在水平磁场强度为 0.2 T 下, 晶体下方产生较小范围内的独立涡流, 这一涡流不仅影响到晶体生长过程中的固液界面形状及其梯度变化, 更显著影响到氧杂质及掺杂元素在熔体内的传输。

2.2.4 水平磁场对熔体/晶体氧含量传输的影响

我们知道, 晶体中的氧杂质主要来自于坩埚壁的熔解, 并主要通过熔体的对流运动传输至固液界面, 且绝大部分的氧杂质通过熔体自由表面蒸发进入炉腔并在气流作用下排出炉腔。因此, 熔体的流动显著影响氧杂质在熔体内的传输, 并最终影响晶体内部氧杂质的含量与分布。

从图 8 可以看出, 无外加磁场时晶体和熔体中的氧含量明显高于外加水平磁场时熔体与晶体内部的氧含量, 且随着磁场强度的增大, 熔体中的低氧区域逐渐增大。但靠近坩埚壁的熔体中的氧含量随磁场的增大而增大, 表明由于磁场强度的增大, 熔体的对流受到明显抑制, 有利于抑制氧杂质从坩埚壁附近传输至熔体内部。更重要的是, 在水平强磁场下, 由于晶体下方熔体内独立存在的小区域涡流存在, 氧杂质从坩埚壁传输至晶体生长界面变得困难, 传输到固液界面的氧杂质显著减少, 并最终使得晶体中的氧含量降低。

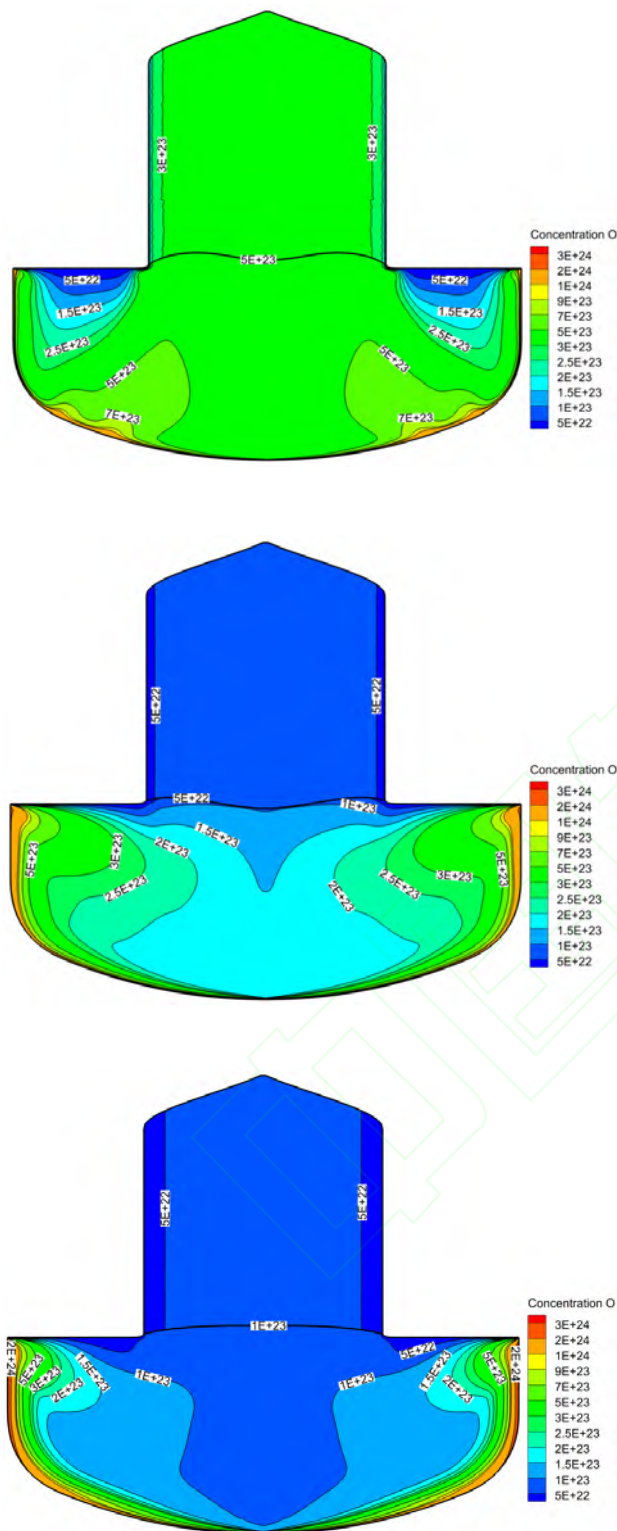


图 8 不同水平磁场强度下熔体 YZ 剖切面氧含量分布

Fig.8 Oxygen distribution YZ plane in silicon melt with different strength of horizontal magnetic field

- (a) Without magnetic field
- (b) With 0.1 T horizontal magnetic field
- (c) With 0.2 T horizontal magnetic field

3 结 论

利用计算机模拟仿真技术对适用于生长 18 英寸直拉单晶硅的 40 英寸热场在水平磁场下的生长工艺进行三维模拟仿真计算, 模拟结果分析表明在外加水平磁场作用下, 熔体的流动整体呈现三维、非对称特点, 从而导致熔体内的温度场、氧杂质的分布整体呈现明显的三维非对称特性; 水平磁场强烈影响固/液生长界面下熔体的流动特性, 从而显著影响熔体的固/液生长界面形状及氧杂质传输过程, 并最终影响单晶内氧杂质的含量与分布。

参考文献:

- [1] Arden W. Future semiconductor material requirements and innovations as projected in the ITRS 2005 roadmap [J]. Materials Science and Engineering, 2006, B134(2-3):104-108.
- [2] Voronkov V V. The mechanism of swirl defects formation in silicon [J]. Journal of Crystal Growth, 1982, 59(3):625-643.
- [3] Muiznieks A, Krauze A, Nacke B. Convection phenomena in large melts including magnetic fields [J]. Journal of crystal growth, 2007, 303(1):211-220.
- [4] Chen J C, Teng Y Y, Wun W T, Lu C W, Chen H I, Chen C Y, Lan W C. Numerical simulation of oxygen transport during the CZ silicon crystal growth process [J]. Journal of crystal growth, 2011, 318(1):318-323.
- [5] Hoshikawa K, Huang X M. Oxygen transportation during Czochralski silicon crystal growth [J]. Materials Science and Engineering, 2000, B72(2-3):73-79.
- [6] Wu L. Numerical simulation of Czochralski bulk crystal growth process: investigation of transport effects in melt and gas phases [D]. UCL, 2008.
- [7] Liu L J, Kakimoto K. Effects of crystal rotation rate on the melt-crystal interface of a CZ-Si crystal growth in a transverse magnetic field [J]. Journal of crystal growth, 2008, 310(2):306-312.
- [8] Liu L J, Kitashima T, Kakimoto K. Global analysis of effect of magnetic field configuration on melt-crystal interface shape and melt flow in CZ-Si crystal growth [J]. Journal of crystal growth, 2005, 275(1-2):e2135-e2139.
- [9] Chen J C, Chiang P Y, Chang C H, Teng Y Y, Huang C C, Chen C H, Liu C C. Three-dimensional numerical simulation of flow, thermal and oxygen distribution for a Czochralski silicon growth with in a transverse magnetic field [J]. Journal of crystal growth, 2014, 401:813-819.
- [10] Liu L J, Nakano S, Kakimoto K. An analysis of temperature distribution

- near the melt-crystal interface in silicon Czochralski growth with a transverse magnetic field [J]. *Journal of crystal growth*, 2005, 282(1-2):49-59.
- [11] Liu L J, Kakimoto K. 3D global analysis of CZ-Si growth in a transverse magnetic field with rotating crucible and crystal [J]. *Crystal Research Technology*, 2005, 40(4-5):347-351.
- [12] Liu L J, Kakimoto K. 3D global analysis of CZ-Si growth in a transverse magnetic field with various crystal growth rates [J]. *Journal of crystal growth*, 2005, 275(1-2):e1521-e1526.
- [13] Kalaev V V. Combined effect of DC magnetic field and free surface stresses on the melt flow and crystallization front formation during 400 mm diameter Si Cz crystal growth [J]. *Journal of crystal growth*, 2007, 303(1):203-210.
- [14] Bioul F. Use of mathematical expansions to model crystal growth from the melt under the effect of magnetic fields [D]. UCL, 2007.
- [15] Takano K, Shiraishi Y, Iina T, Takase N, Matsubara J, Machida N, Kuramoto M, Yamagishi H. Numerical simulation for silicon growth of up to 400 mm diameter in Czochralski furnaces [J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, B73(1-3):30-35.
- [16] Takano K, Shiraishi Y, Matsubara J, Iida T, Takase N, Machida N, Kuramoto M, Yamagishi H. Global simulation of CZ silicon crystal growth up to 400 mm in diameter [J]. *Journal of crystal growth*, 2001, 229(1-4):26-30.
- [17] Collet Y, Magotte O, Van den Bogaert N, Rolinsky R, Loix F, Jacot M, Regnier V, Marchal J M, Dupret F. Effective simulation of the effect of a transverse magnetic (TMF) in Czochralski Silicon growth [J]. *Journal of crystal growth*, 2012, 360:18-24.