

Raport științific

Etapa 2

Modelarea numerică a transportului de impurități într-o configurație

Czochralski pentru creșterea cristalelor de siliciu

Modelul numeric utilizat în simulările 3D contă dintr-un cristal cu înălțimea de 4 cm și raza de 10 cm și un creuzet ce conține topitură de siliciu. Creuzetul are o formă de semisferă cu raza de 24,5 cm și înălțimea 11,8 cm, așa cum se vede din Figura 2.1 (a).

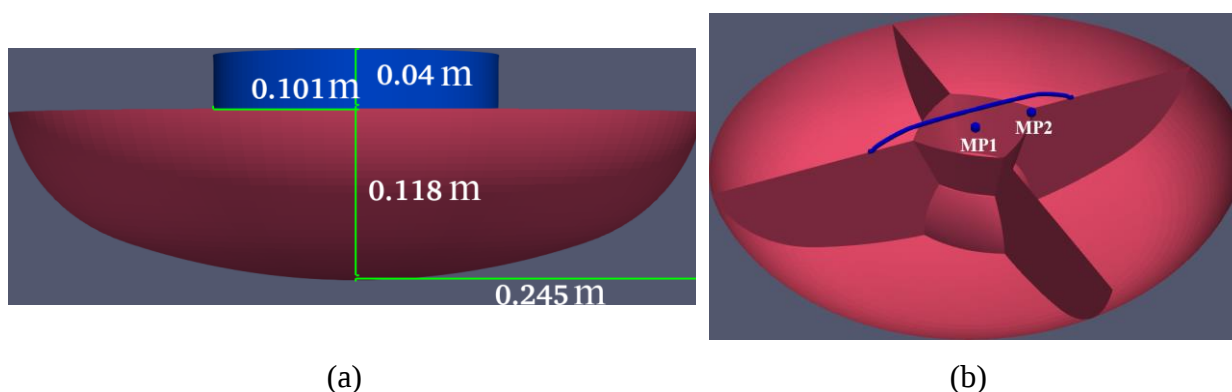


Figura 2.1. Geometria 3D utilizată în modelarea numerică

Pentru a studia evoluția în timp a fluctuațiilor de temperatură și distribuția de impurități, s-au ales două puncte monitor în topitura de siliciu. Ambele puncte monitor sunt situate la 5 mm sub interfața solid-lichid, așa cum se vede în Figura 2.1 (b). Primul punct monitor, MP1, este fixat pe axa de simetrie a cristalului, iar cel de-al doilea, MP2, este situat în apropiere de marginea cristalului, la 5,9 cm față de axa de simetrie.

Toate modelările numerice au fost realizate cu programul de simulare STHAMAS3D, program ce a fost deja validat pentru modelările procesului de creștere a cristalelor de siliciu prin metoda Czochralski. Pentru modelări s-a utilizat o rețea bloc structurată, împărțită în 12 blocuri.

Activitatea 2.1 Modelarea numerică a fluctuațiilor de temperatură din topitură pentru diferite valori ale gradientului de temperatură extern

Calitatea și structura unui cristal obținut prin metoda Czochralski sunt dependente de gradientul de temperatură extern utilizat. Pentru a estima modul în care fluctuațiile de temperatură ce apar în apropierea interfeței solid-lichid sunt corelate cu gradientul de temperatură extern am efectuat un studiu numeric utilizând geometria prezentată în Figura 2.1 și trei valori ale gradientului de temperatură extern. Ca etalon s-a utilizat un gradient de temperatură ce a fost adaptat dintr-o simulare globală 2D efectuată la institutul SINTEF din Norvegia. În plus s-au mai ales două valori ale gradientului de temperatură, unul mai mare și unul mai mic decât gradientul de temperatură etalon. Profilurile celor trei gradienti de temperatură sunt prezentate în Figura 2.1.1, iar valoarea fiecărui gradient de temperatură este prezentată în Tabelul 2.1.1.

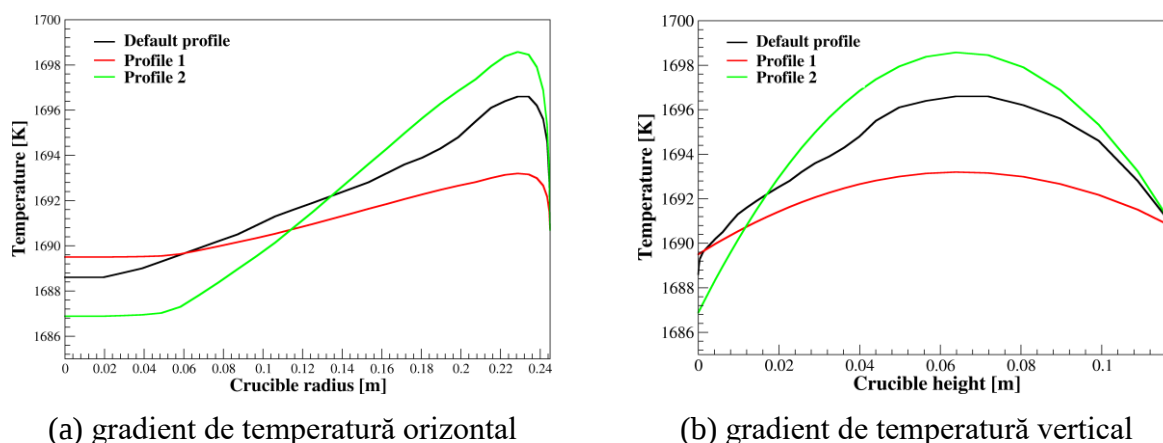


Figura 2.1.1. Profilurile gradientilor de temperatură utilizați în modelarea numerică

Tabelul 2.1.1. Gradientul de temperatură orizontal și vertical pentru cele trei profiluri utilizate în studiul numeric

	Gradient de temperatură orizontal [K/cm]	Gradient de temperatură vertical [K/cm]
Profilul etalon	0.087	0.177
Profilul 1	0.049	0.101
Profilul 2	0.156	0.324

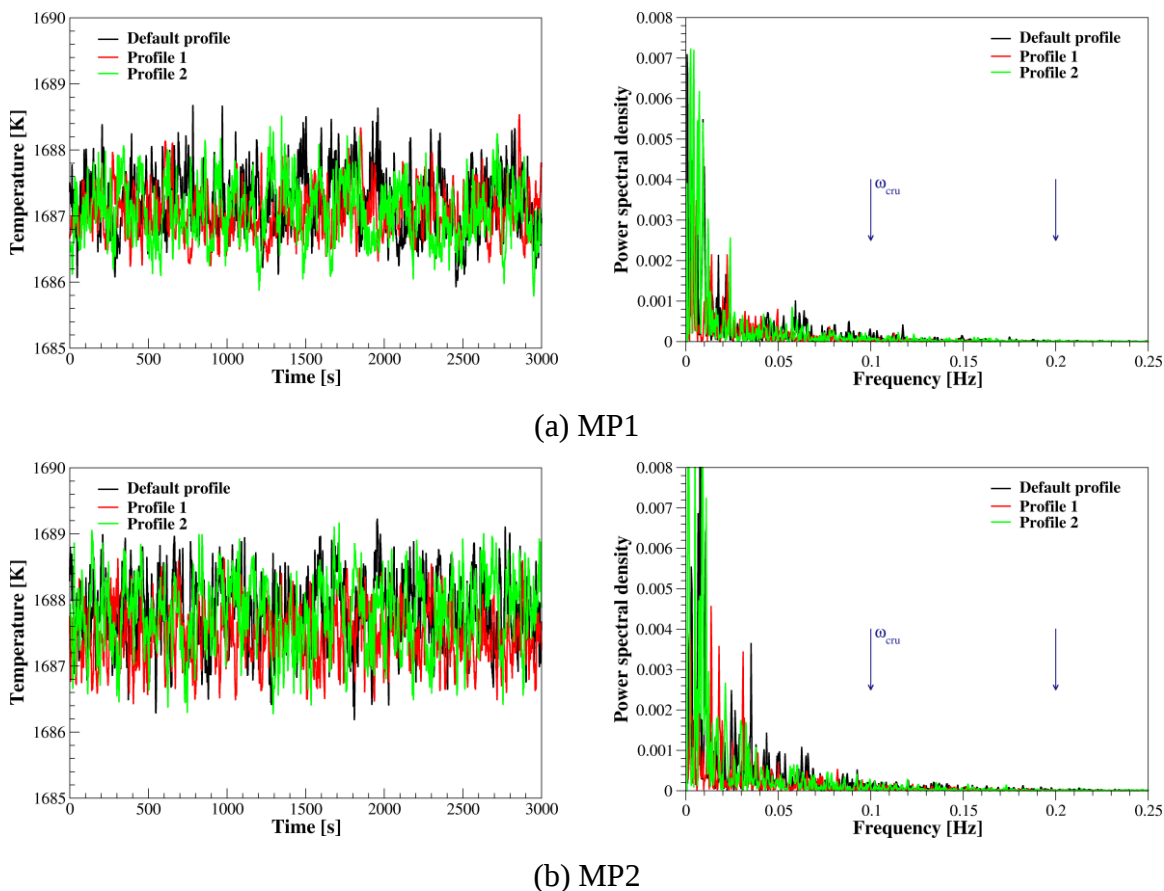
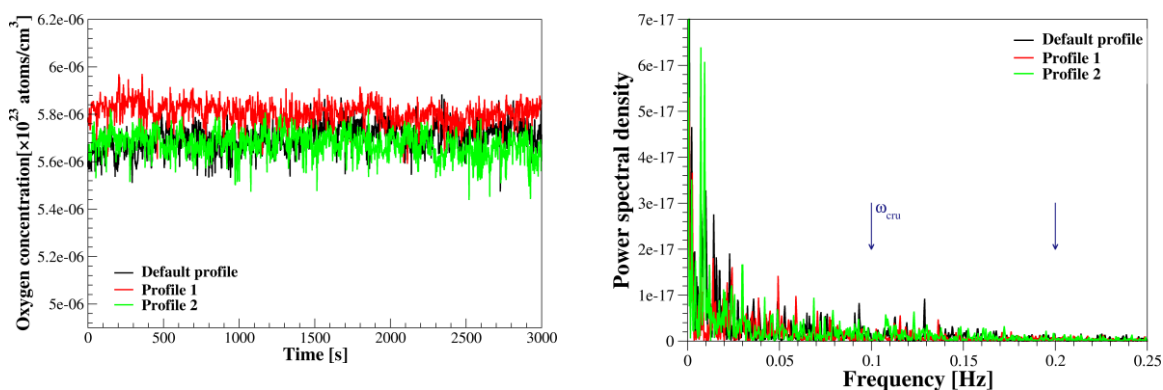


Figura 2.1.2. Evoluția în timp a temperaturii și spectrele de frecvență corespunzătoare pentru cele trei profiluri de temperatură

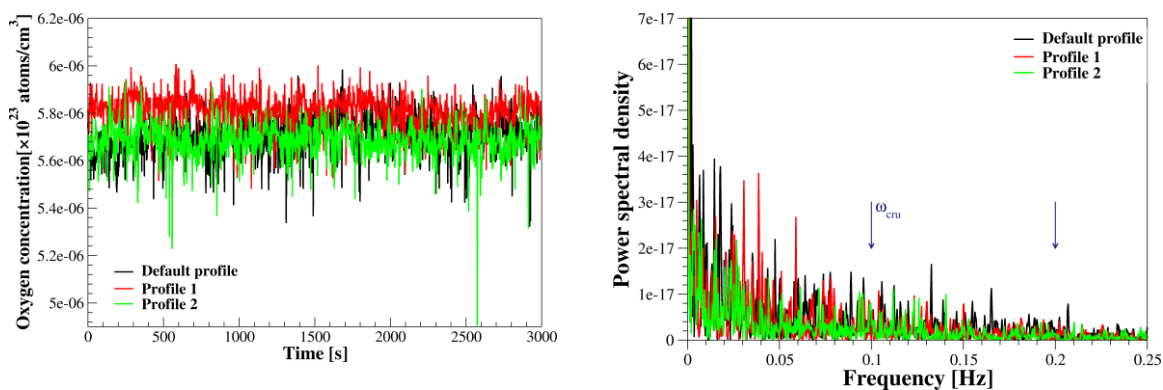
Figura 2.1.2 ne arată că avem o evoluție temporală a temperaturii similară pentru toate cele trei profiluri ale gradientilor luate în considerare, cu o valoare medie a temperaturii de ~ 1687 K. Analizând spectrele de frecvență se observă că vârfurile dominante apar în prima parte ale spectrului, pentru valori mici ale frecvențelor. În apropiere de marginea cristalului se observă formarea unor vârfuri la frecvențe mai mari, însă valorile tuturor vârfurilor dominante sunt mai mici decât viteza de rotație a cristalului corespunzătoare.

S-a studiat, de asemenea, și distribuția de oxigen în topitura de siliciu. În Figura 2.1.3 sunt prezentate evoluțiile în timp și densitatea spectrală de frecvență corespunzătoare pentru toate cele trei profiluri, atât la nivelul axei de simetrie, în punctul MP1, cât și în apropiere de marginea cristalului, MP2. Se observă că pentru profilul etalon și pentru profilul 2, valoarea medie a concentrației de oxigen ($\sim 5.7 \cdot 10^{-6}$) este un pic mai mică decât în cazul profilului 1 ($\sim 5.81 \cdot 10^{-6}$).

Graficele cu densitatea spectrală de putere ne arată că, în apropiere de axa cristalului, în punctul MP1, vârfurile se formează în prima parte a spectrului cu frecvențe mai mici decât cea corespunzătoare vitezei de rotație a creuzetului. Spre marginea cristalului, în punctul MP2, deși vârfurile se formează în prima parte a spectrului, amplitudinea acestora scade treptate și se observă și vârfuri mai înalte ce apar la frecvențe mai mari decât cea corespunzătoare vitezei de rotație a creuzetului. De asemenea, se observă că vârfurile cu amplitudinea cea mai mare se formează în cazul profilului 2 (linia roșie în Figura 2.1.3) reprezentând cea mai mică valoare a gradientului de temperatură.



(a) MP1



(b) MP2

Figura 2.1.3. Evoluția în timp a concentrației de O și spectrele de putere corespunzătoare, pentru trei profiluri ale gradientului de temperatură

Activitatea 2.2 Modelarea numerică a fluctuațiilor de temperatură din topitură pentru diferite valori ale vitezelor de rotație ale cristalului și creuzetului

Pentru a studia influența pe care diferite viteze de rotație ale cristalului și creuzetului o au asupra fluctuațiilor de temperatură din topitură s-au luat în considerare, pentru început, două valori ale cristalului (10 rpm și 20 rpm) și trei valori ale vitezei de rotație a creuzetului (2 rpm, 4 rpm și 6 rpm). În Figura 2.2.1 este prezentat profilul vertical de temperatură pentru cazurile menționate anterior.

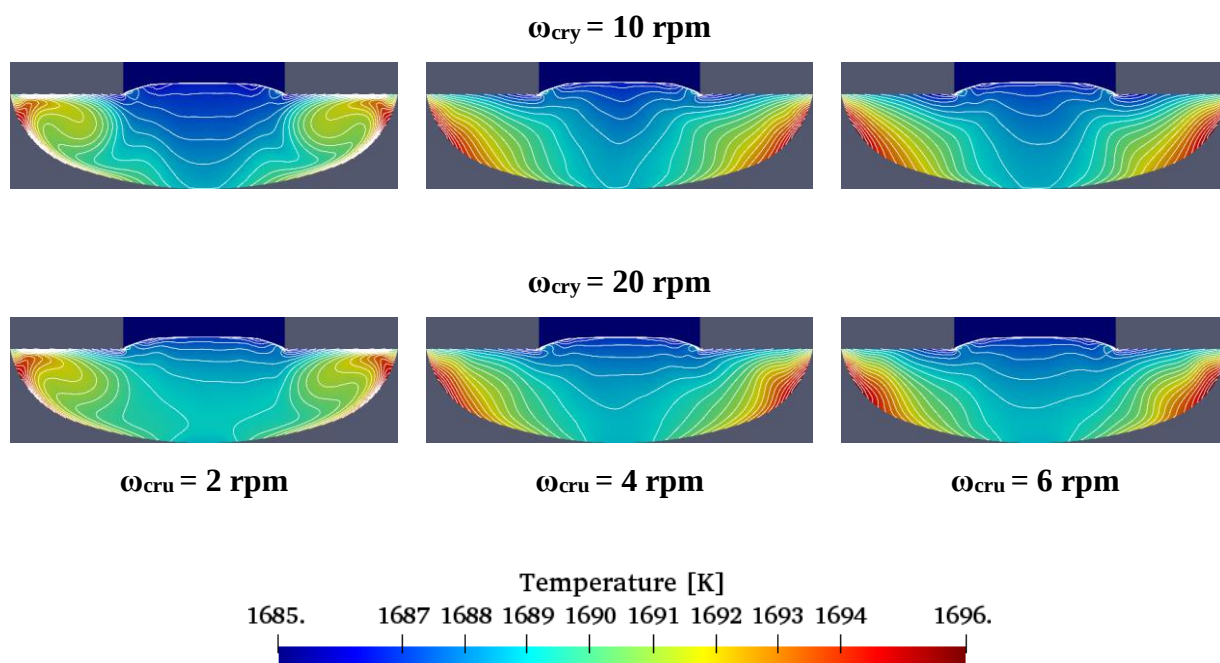


Figura 2.2.1 Profilul vertical de temperatură pentru diferite valori ale vitezelor de rotație ale cristalului și creuzetului

Comparând distribuția de temperatură pentru fiecare valoare a vitezei de rotație a creuzetului în cazul în care viteza de rotație a cristalului este de 10 rpm cu profilurile corespunzătoare în cazul în care viteza de rotație a cristalului este de 20 rpm, se observă că odată cu creșterea vitezei de rotație a cristalului, crește gradientul de temperatură de sub interfața solid-lichid. Pe de altă parte, dacă fixăm viteza de rotație a cristalului pe măsură ce crește viteza de rotație a creuzetului se observă că se reduce rolul convecției în apropiere de pereții creuzetului.

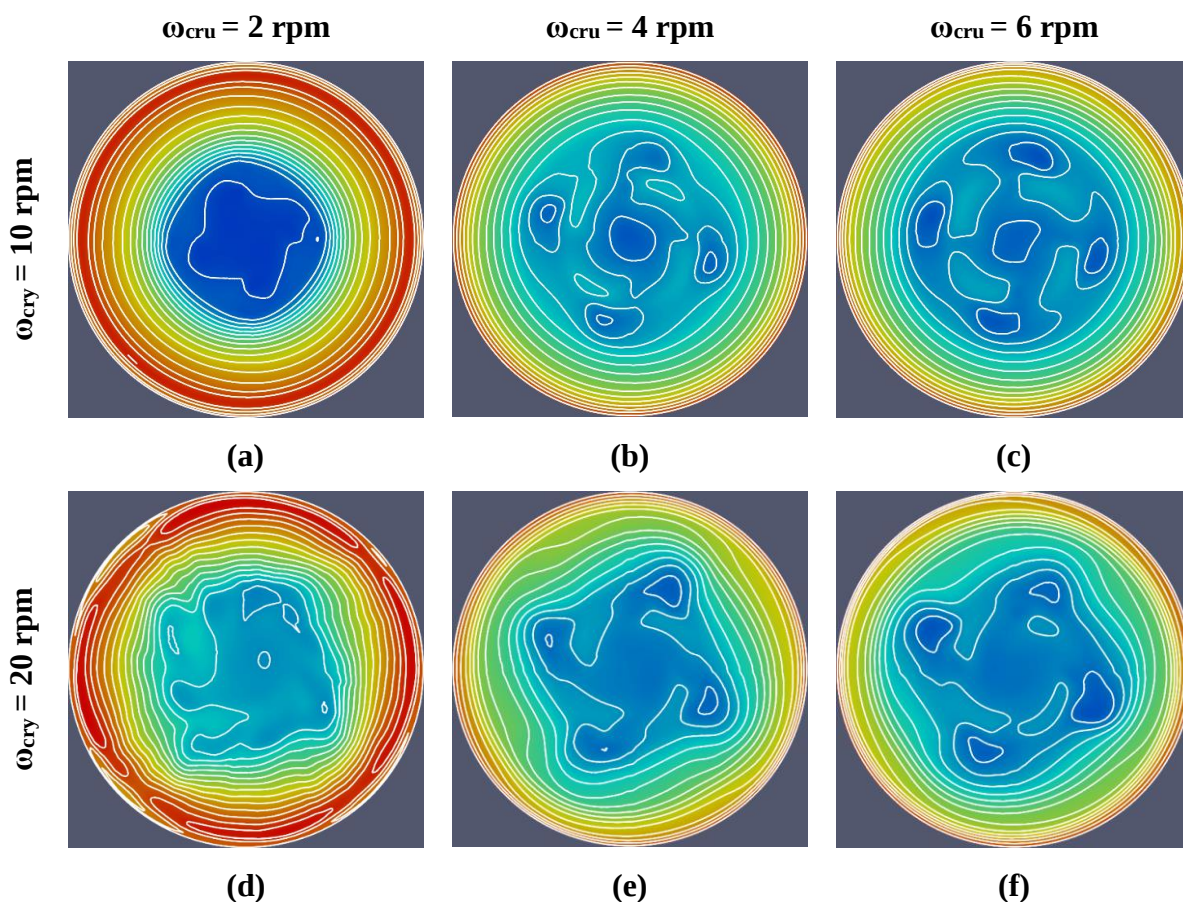


Figura 2.2.2. Profilul orizontal de temperatură pentru diferite viteze de rotație ale cristalului și creuzetului

În Figura 2.2.2 este prezentat gradientul de temperatură într-o secțiune orizontală fixată la 5 mm sub interfața solid-lichid. Se observă din această figură că pe măsură ce crește viteza de rotație, scade gradientul de temperatură radial la marginea cristalului. Acest lucru se întâmplă pentru ambele valori ale vitezei de rotație a cristalului luate în considerare.

Pentru a studia influența pe care viteza de rotație a creuzetului o are asupra fluctuațiilor de temperatură din topitură s-a luat în considerare un caz de referință cu o viteză de rotație a creuzetului (ω_{cru}) de 6 rpm și viteza de rotație a cristalului (ω_{cry}) de 10 rpm. Rezultatele obținute din această modelare sunt comparate cu rezultatele experimentale obținute printr-o analiză LPS (Lateral Photovoltage Scanning) a unei plăci de siliciu obținut prin metoda Czochralski la institutul

SINTEF, analiză ce a pus în evidență existența unor striatii de-a lungul acestei plăci, așa cum se vede din Figura 2.2.3.

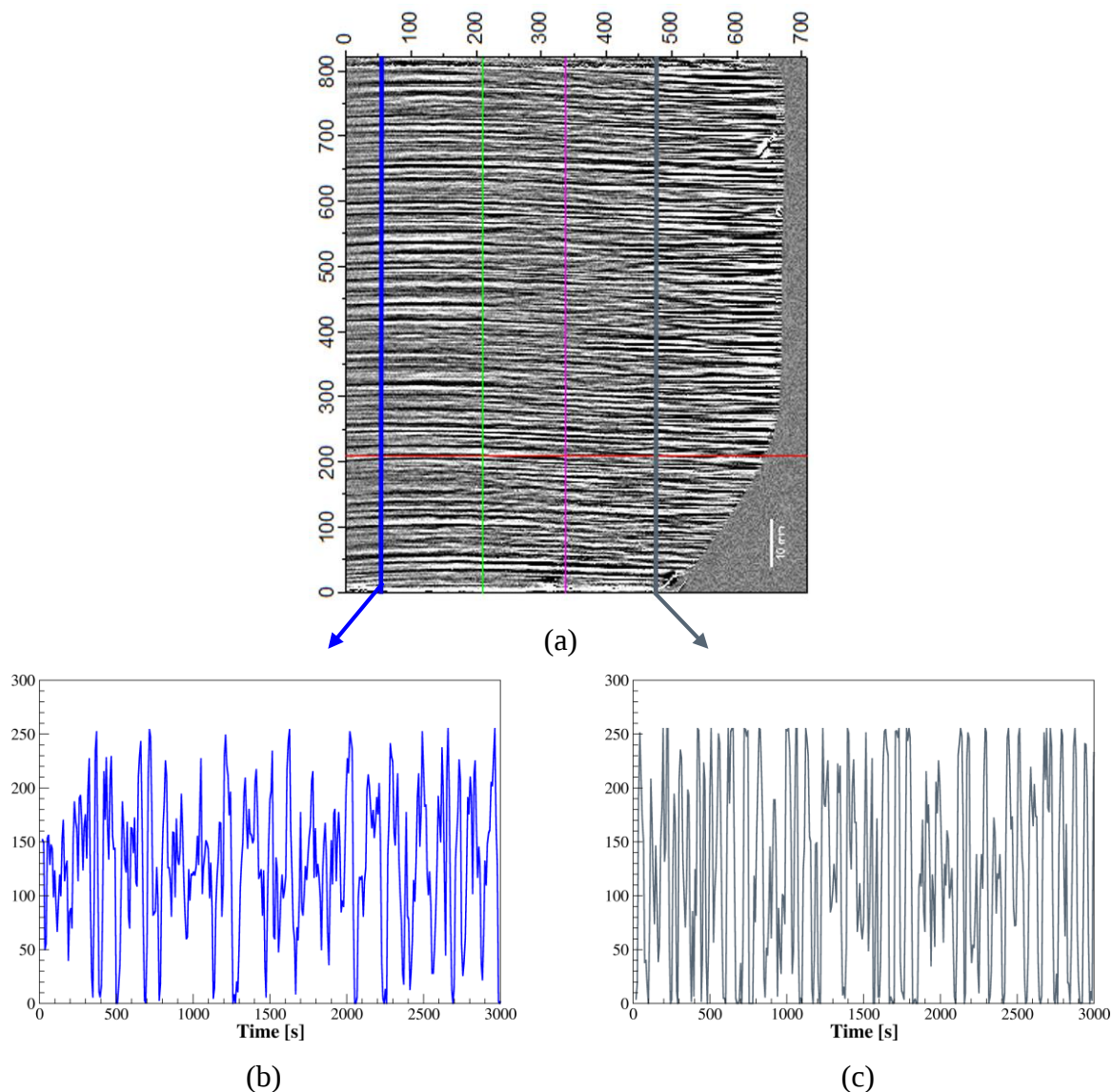


Figura 2.2.3. Striațiile din cristal (a) și evoluția în timp a striatiilor în apropiere de axa de simetrie a cristalului (b) și în apropiere de marginea cristalului (c)

Pentru a analiza rezultatele obținute studiile efectuate s-au concentrat asupra celor două puncte monitor situate la 5 mm sub interfața solid-lichid, așa cum se observă în Figura 2.1. Asupra rezultatelor obținute prin LPS s-a realizat o analiză a imaginii de-a lungul a două linii corespunzătoare celor două puncte monitor (albastru corespunzător punctului MP1 și gri

corespunzător punctul MP2). Intensitatea pixelilor pe parcursul acestor două linii este prezentată în Figurile 2.2.3 (b) și 2.2.3 (c).

Fluctuațiile de temperatură în cele două puncte monitor, pentru o perioadă de 3000 s, sunt prezentate în Figura 2.2.4.

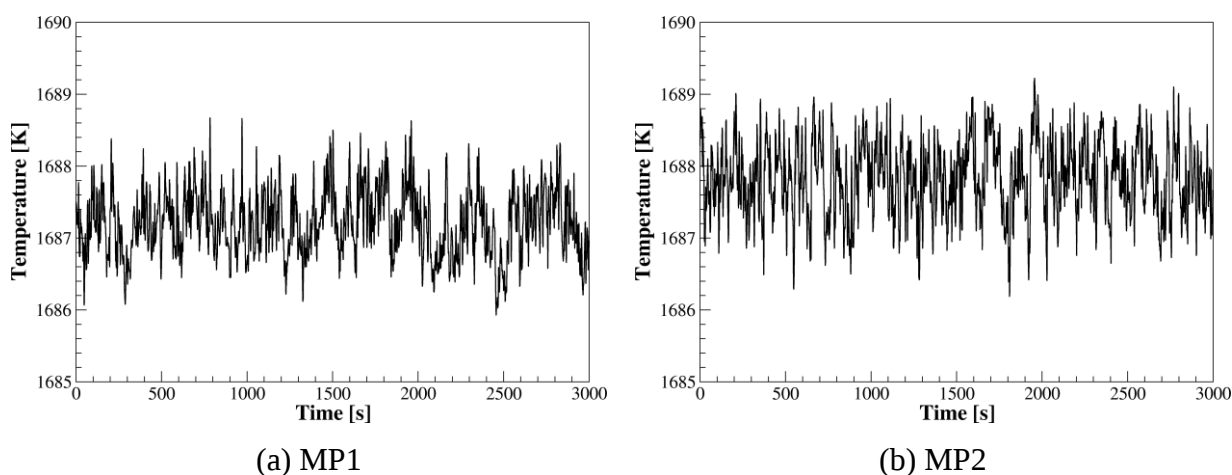


Figura 2.2.4. Fluctuațiile de temperatură în două puncte monitor situate în topitură la 5 mm de la suprafața liberă a topitură

Aceste rezultate ne indică că, în ambele puncte monitor, temperatura medie este aproximativ 1687 K, cu o valoare maximă a diferenței de temperatură de 2,74 K în punctul MP1 și 3 K în punctul MP2. Astfel, putem spune că amplitudinea fluctuațiilor de temperatură crește dinspre axa cristalului spre marginea acestuia. Pentru a determina dacă există o corelație între fluctuațiile de temperatură de la nivelul interfeței solid-lichid și distribuția striatiilor în cristal, s-a efectuat o analiză detaliată a densității spectrale de putere (PSD) în ambele puncte monitor.

Figurile 2.2.5(a) și 2.2.5(b) ne indică faptul că frecvențele dominante, pentru punctul monitor de lângă axa cristalului, apar în prima parte a spectrului cu valori mai mici de 0,02 Hz, atât pentru fluctuațiile de temperatură cât și pentru distribuția striatiilor ceea ce indică un comportament similar atât în experiment cât și în modelarea numerică. Pornind de la axa cristalului (Figurile 2.2.5 (a) și 2.2.5 (c)) spre marginea cristalului (Figurile 2.2.5 (b) și 2.2.5 (d)) se observă că apar frecvențe mai mari (în principal în jurul valorii de 0,04 Hz) atât pentru fluctuațiile de temperatură cât și pentru distribuția striatiilor din cristal. De asemenea, se observă că, pentru punctul monitor situat pe marginea cristalului (MP2), diminuarea frecvențelor este mult mai bruscă decât în cazul

punctului de pe axa cristalului (MP1), ceea ce indică o curgere mai turbulentă înspre marginea cristalului decât în zona axei cristalului.

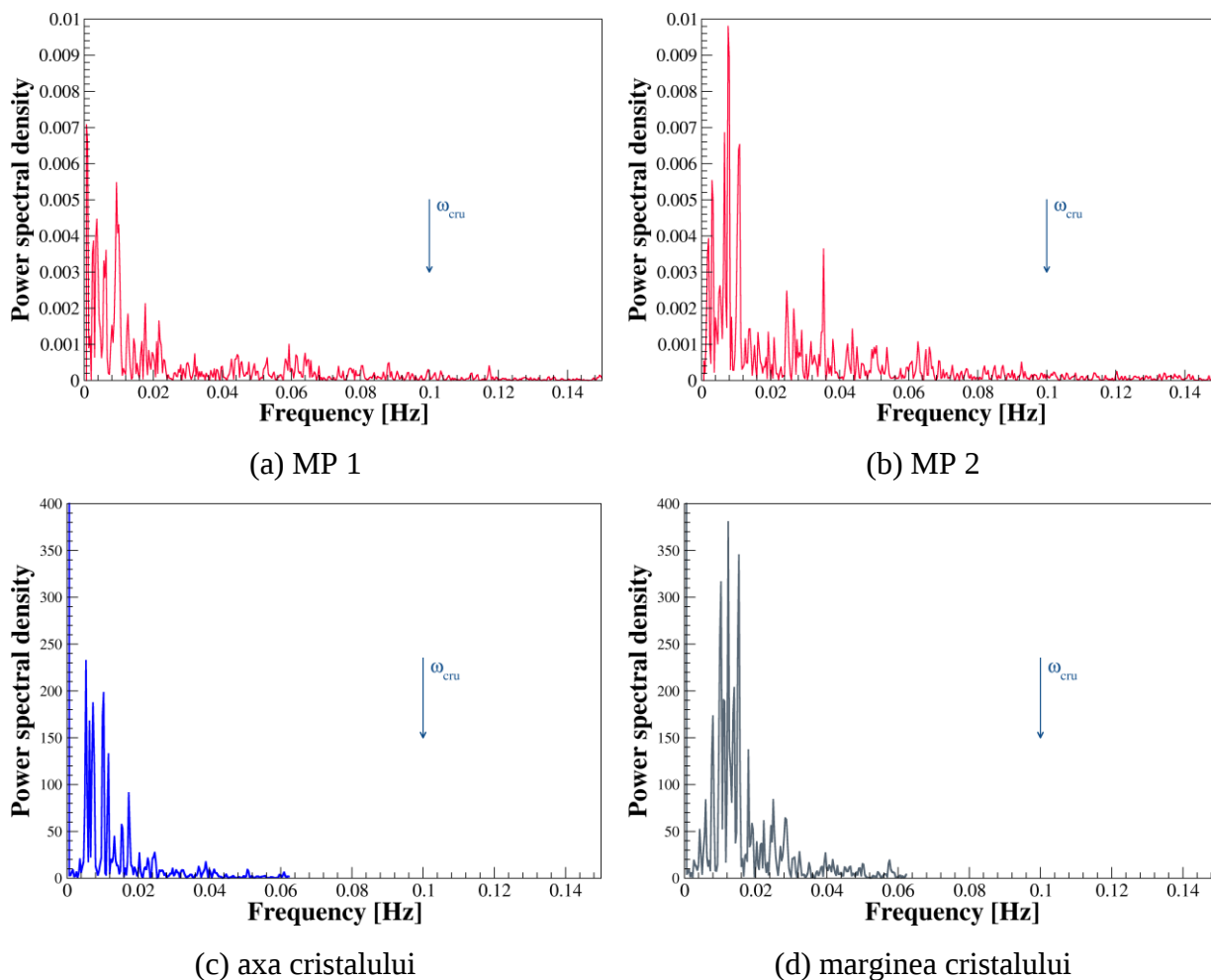


Figura 2.2.5. Densitatea spectrală de putere pentru fluctuațiile de temperatură obținute din modelarea numerică ((a) și (b)) și pentru striatiile din cristal observate în experiment ((c), (d))

Pentru a înțelege influența pe care viteza de rotație a creuzetului o are asupra calității cristalului, am studiat influența vitezei de rotație a creuzetului asupra evoluției în timp a temperaturii și concentrației de oxigen. S-au luat în considerare, pe lângă cazul de referință, încă trei valori pentru rotația creuzetului $\omega_{\text{cru}} = 2, 4$ and 8 rpm. Rotația cristalului a rămas fixată la 10 rpm pentru toate studiile efectuate.

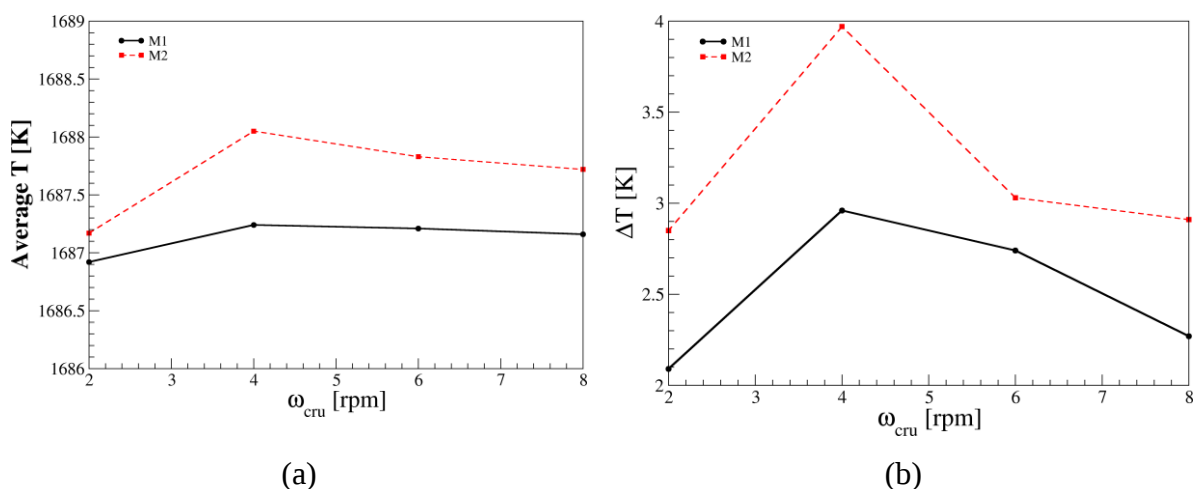
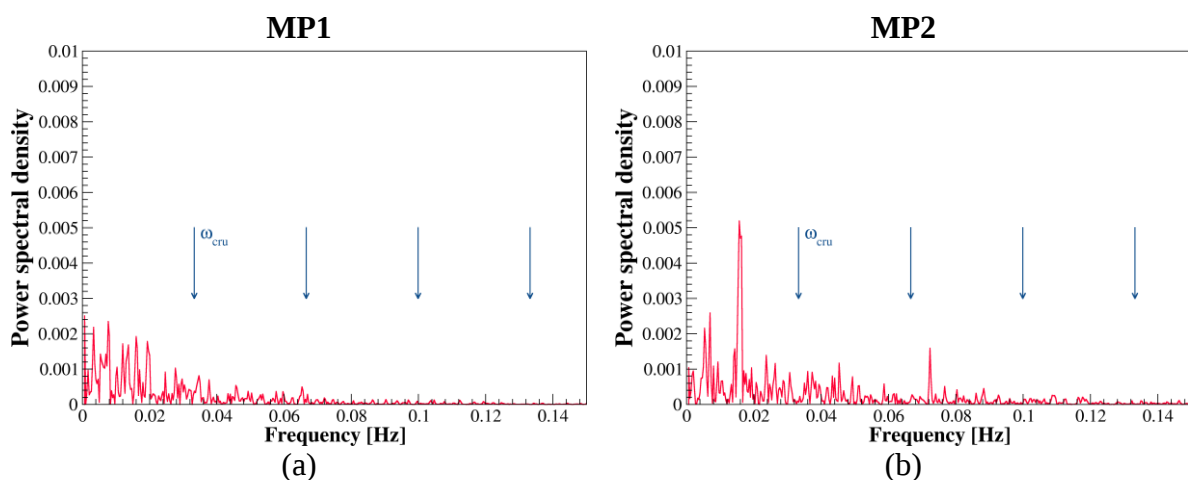


Figura 2.2.6. Variațiile valorilor medii ale temperaturii în funcție de viteza de rotație a creuzetului pentru cele două puncte monitor (a); amplitudinea fluctuațiilor de temperatură în funcție de viteza de rotație a creuzetului în cele două puncte monitor (b)

Din Figura 2.2.6 (a) putem observa că temperatura medie, în cele două puncte monitor, este foarte puțin afectată de viteza de rotație a creuzetului. În schimb, amplitudinea fluctuațiilor de temperatură este mult mai mult afectată de rotația creuzetului. Se poate observa că fluctuațiile de temperatură sunt mai pronunțate spre marginea cristalului (linia roșie din Figura 2.2.6 (b)) decât în partea centrală a topiturii (linia neagră în Figura 2.2.6 (b)), în principal deoarece partea centrală a topiturii este mai puțin afectată de rotațiile cristalului și creuzetului. Creșterea vitezei de rotație a creuzetului induce întâi o creștere a fluctuațiilor de temperatură și apoi, după ce atinge o valoare critică, duce la o descreștere a fluctuațiilor de temperatură Figura (2.2.6 (b)).



$\omega_{cru} = 2 \text{ rpm}$

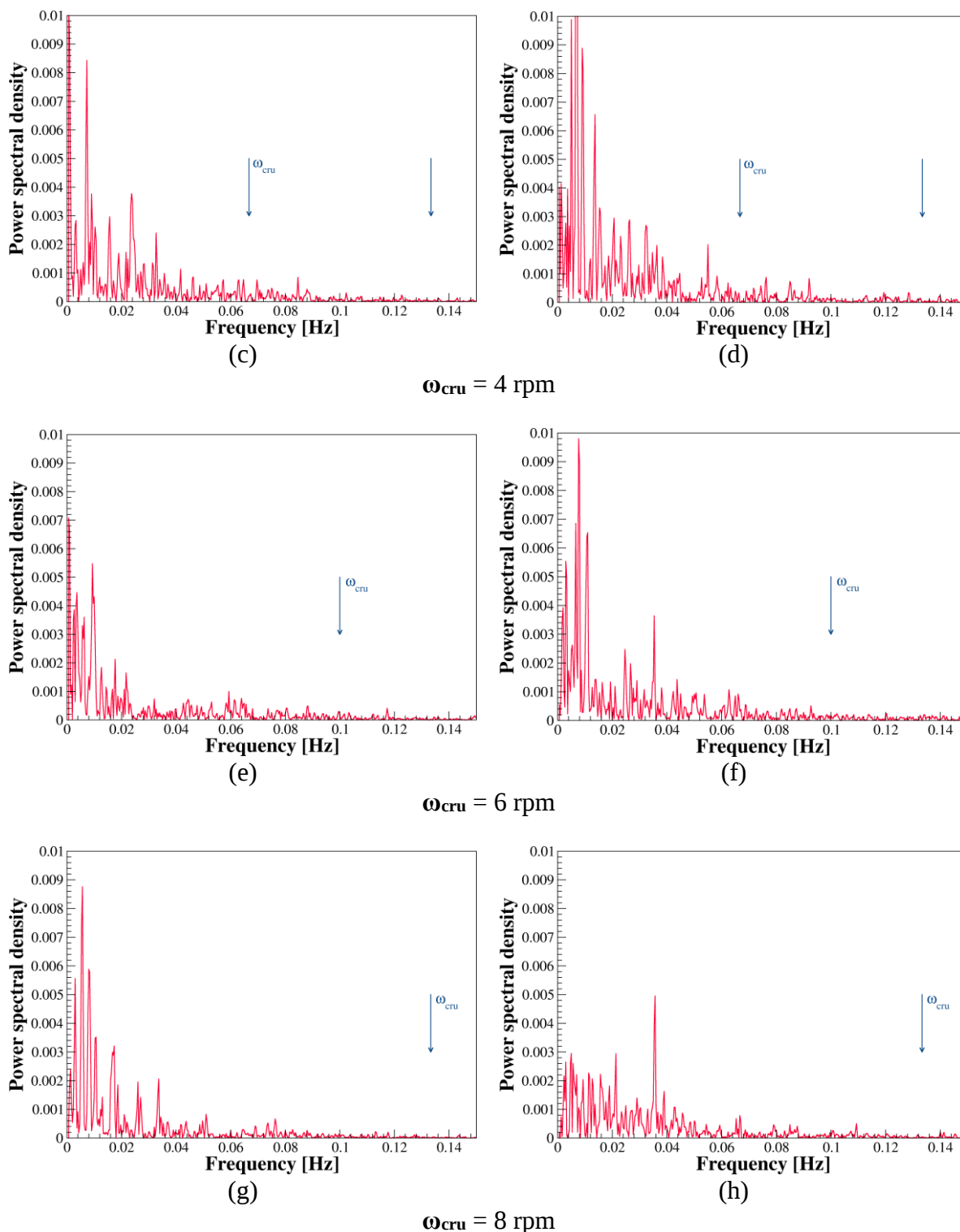


Figura 2.2.7. Densitatea spectrală de putere corespunzătoare fluctuațiilor de temperatură pentru două puncte monitor și diferite valori ale vitezelor de rotație ale creuzetului

Mai multe informații despre curgerea topiturii pot fi extrase din graficele PSD corespunzătoare fluctuațiilor de temperatură (Figura 2.2.7). Nu se observă nici un vârf de frecvență ce poate fi corelat cu rotația creuzetului sau a cristalului. Acest lucru ne indică faptul că, regiunea aflată sub cristal este dominată de convecția naturală. Pentru cea mai mică valoare a rotației creuzetului (2 rpm), puterea este oarecum distribuită uniform peste valorile frecvențelor pentru punctul monitor MP1, ceea ce indică o turbulență redusă a curgerii topiturii. Odată cu creșterea vitezei de rotație a creuzetului (4, 6, 8 rpm) puterea este concentrată cu precădere în prima parte a spectrului, la valori mici ale frecvenței (mai mici de 0,02 Hz) și se observă o scădere bruscă a puterii spre frecvențe mai mari ceea ce indică o turbulență mai puternică decât în cazul 2 rpm. În concluzie, se poate spune că curgerea topiturii în zona axei cristalului sub interfața solid-lichid (MP1) este mai puțin influențată de creșterea vitezei de rotație a creuzetului (PSD pentru MP1 cu viteza de rotație 4, 6 și 8 rpm sunt foarte similare, așa cum se vede din Figura 2.2.7 (c), (e), (g)). Comparativ cu MP1, în spectrul pentru punctul monitor MP2, apar puteri mai mari. Pentru viteza de rotație a creuzetului de 2 rpm, la fel ca în cazul punctului MP1, puterile sunt distribuite uniform, având doar un vârf semnificativ în jur de 0,016 Hz, ceea ce indică, și în acest caz, o turbulență redusă. Pentru vitezele rotație de 4 rpm și 6 rpm se remarcă faptul că mai multă putere se concentrează la frecvențe mai mici ($<0,02$ Hz) și se remarcă o scădere mai bruscă a puterii către frecvențe mai mari. (la fel ca în cazul MP1) ceea ce indică o turbulență mai crescută decât în cazul cu 2 rpm (Figura 2.2.7 (d) și (f)). Contrar cu ce se întâmplă în punctul MP1, pentru o viteză de rotație a creuzetului de 8 rpm, curgerea topiturii la marginea cristalului (MP2) este mai puțin turbulentă, puterile fiind mai uniform distribuite, având un singur vârf semnificativ în jurul frecvenței de 0,036 Hz. Acest comportament la valori mari ale vitezei de rotație a creuzetului se datorează forței centrifuge mai mari care reduce curgerea topiturii.

Activitatea 2.3 Dezvoltarea unui model numeric 3-dimensional de difuzie pentru transportul de impurități într-o configurație de tip Czochralski utilizând programul de simulare STHAMAS 3D

Pentru a studia transportul de impurități într-o configurație de tip Czochralski, în programul de simulare STHAMAS3D, s-a utilizat o geometrie 3D, formată din cristal și topitură, așa cum e prezentată în Figura 2.1.

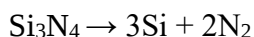
Așa cum s-a discutat în activitățile anterioare, pentru a avea condiții cât mai apropiate de un experiment real, condițiile pe frontieră pentru temperatură au fost importate dintr-o simulare numerică 2D globală realizată la Institutul pentru Materiale și Chimie, SINTEF, din Norvegia pentru o instalație Czochralski din laborator.

Pentru a studia și transportul de impurități în topitură, în modelul matematic, pe lângă ecuația de conservare a masei, ecuația de conservare a impulsului și ecuația de transport al căldurii, s-a luat în considerare și ecuația de difuzie:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y_j} \left(u_j c - D \frac{\partial c}{\partial y_j} \right)$$

unde, c reprezintă concentrația de impurități, u_j este viteza de creștere a cristalului, iar D este coeficientul de difuzie al impurităților.

Pentru creșterea siliciului cu metoda Czochralski pentru aplicații fotovoltaice, se utilizează de obicei creuzete din dioxid de siliciu (SiO_2). Acest tip de creuzet reprezintă o sursă de impurități de O în topitură și, prin urmare, în cristalul crescut. Un alt dezavantaj al creuzetelor fabricate din SiO_2 îl reprezintă faptul că nu poate fi utilizat decât pentru creșterea unui singur cristal ceea ce duce la mărirea costurilor de producție. De aceea se caută alternative pentru materialul de fabricație al creuzetelor, iar un candidat promițător este azotatul de siliciu (Si_3N_4), acesta având marele avantaj de a putea fi utilizat de mai multe ori. Însă, pe de altă parte Si_3N_4 reprezintă o sursă de impurități de azot în topitura de siliciu. La temperaturi foarte mari are loc reacția de descompunere:



O altă sursă de impurități a topiturii de siliciu o reprezintă elementele de încălzire din instalație, majoritatea fabricate din grafit. Astfel, pe la nivelul suprafeței libere, impurități de carbon pot pătrunde în topitură acestea având un efect dăunător asupra eficienței celulelor solare.

Prin urmare, în cadrul acestui proiect s-a studiat difuzia acestor trei tipuri de impurități în topitura de siliciu.

Pentru a studia transferul impurităților de oxigen, la nivelul suprafeței libere a topiturii s-a luat în considerare concentrația de echilibru a oxigenului, C_O , concentrație ce depinde de temperatură. Astfel, în codul sursă, la interfața dintre topitură și creuzet, s-a implementat următoarea formulă [1]:

$$C_O = \frac{1}{2} \cdot \frac{a_0}{1 - a_0} [\times 10^{23} \text{ atomi/cm}^3]$$

unde a_0 este un coeficient ce ne indică dependența de temperatură a concentrației și se poate scrie ca [1]:

$$a_0 = 1,32 \cdot e^{-7150/(T-6,99)}$$

În plus, la nivelul suprafeței libere a topiturii s-a luat în considerare și rata de evaporare a oxigenului care, la rândul ei, este o funcție ce depinde de temperatură [1]:

$$\varepsilon(T) = 5,9152 \cdot e^{-\frac{41559}{T}} [\times 10^7 \text{ m/s}]$$

Pentru a simula difuzia impurităților de azot și carbon, pe peretele interior al creuzetului s-a implementat o condiție de tip Dirichlet, fixându-se o valoare a concentrației de $3,46 \times 10^{18}$ atomi/cm³.

S-au luat în considerare și coeficienții de difuzie în topitura de siliciu pentru fiecare tip de impuritate. Astfel, în baza de date de materiale s-au adăugat următoarele valorile din Tabelul 2.3.1 pentru coeficienții de difuzie.

Timpul de impuritate	O	N	C
Coeficientul de difuzie, $D [\times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}]$	5 [1]	3.6 [2]	3.5 [2]

Tabelul 2.3.1 Coeficienții de difuzie a impurităților, utilizați în modelarea numerică

Pentru a studia transport de impurități, s-a considerat că în momentul inițial cantitatea de topitură este zero.

Bibliografie:

- [1] S. Hisamatsu, et al. – *Numerical analysis of the formation of Si_3N_4 and Si_2N_2O during a directional solidification process in multicrystalline silicon for solar cells*, Journal of Crystal Growth 311, 2615 (2009)
- [2] C. Reimann, et al. – *Modeling of incorporation of O, N, C and formation of related precipitates during directional solidification of silicon under consideration of variable processing parameters*, Journal of Crystal Growth 312, 878 (2010)

Activitatea 2.4 Studiul influenței gradului de rafinare al rețelei de calcul asupra fluctuațiilor de concentrație

Pentru a studia influența pe gradul de rafinare al rețelei o are asupra variațiilor de concentrație din topitura de siliciu s-au luat în considerare două tipuri de rețea:

- O rețea grobă formată din 286625 de volume de control

și

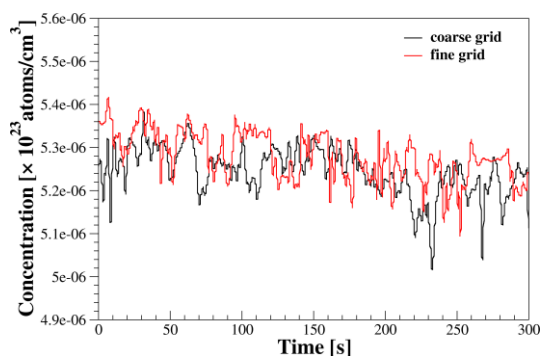
- O rețea rafinată formată din 485760 de volume de control.

În studiile efectuate în cadrul activității 1.2 a acestui proiect s-a arătat că, pentru cotele pe care le are geometria utilizată în modelarea numerică, stratul limită are o grosime de 4 mm ceea ce înseamnă că pentru rețeaua grobă avem 6 volume în stratul limită și, respectiv 12 în cazul rețelei rafinate. Ceea ce înseamnă că este de așteptat ca în cazul rețelei fine rezultatele să aibă o precizie mai mare.

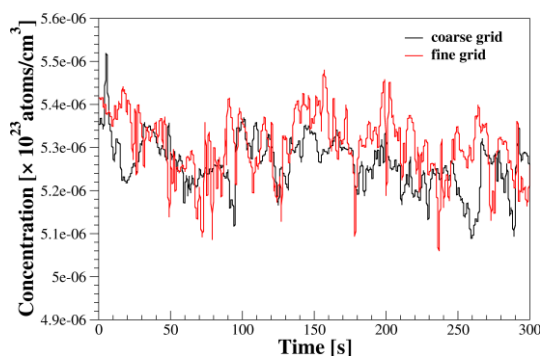
În studiile conținute în această activitate s-a considerat că viteza de rotație a creuzetului este 4 rpm, iar cea a cristalului de -10 rpm. Simulările s-au extins pe o perioadă de 300 s în timp real, cu un pas de timp de 0,1 s.

Datele referitoare la distribuția de concentrație s-au extras din 2 puncte monitor situate la 5 mm sub interfața de solidificare. Primul punct monitor, MP1, este fixat pe axa de simetrie a cristalului, iar cel de-al doilea este fixat la 5,9 mm față de axa de simetrie înspre marginea cristalului. Distribuția celor două puncte monitor poate fi observată în Figura 2.1.

Pentru început s-a studiat distribuția în timp a concentrației în cele două puncte monitor utilizând ambele rețele. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 2.4.1.



(a) MP1



(b) MP3

Figura 2.4.1 Comparația distribuției de O lângă axa cristalului (a) și lângă marginea cristalului (b) utilizând două grade de rafinare a rețelei

Se observă că atât în punctul fixat pe axa de simetrie a cristalului cât și în cel fixat la marginea cristalului distribuția de concentrație este similară pentru cele două moduri de rafinare a rețelei.

Datele din tabelul 2.4.1 ne confirmă acest lucru. Se observă că atât pentru MP1 cât și pentru MP3 valoarea medie a concentrație este aproximativ la fel, cu o ușoară creștere (<1%) în cazul rețelei fine. De asemenea, din Tabelul 2.4.1 se observă că pentru MP3 atât în cazul rețelei grobe cât și în cazul rețelei fine, valoarea medie este mai mare decât în cazul punctului MP1.

Punctul monitor Parametrul statistic	MP1		MP3	
	grobă	fină	grobă	fină
Concentrația medie [$\times 10^{23}$ atomi/cm ³]	$5.24 \cdot 10^{-6}$	$5.28 \cdot 10^{-6}$	$5.26 \cdot 10^{-6}$	$5.3 \cdot 10^{-6}$
ΔC [$\times 10^{23}$ atomi/cm ³]	$3.66 \cdot 10^{-7}$	$3.22 \cdot 10^{-7}$	$4.29 \cdot 10^{-7}$	$4.19 \cdot 10^{-7}$

Tabelul 2.4.1 Valoarea medie a concentrației de oxigen și variația de concentrație în două puncte monitor utilizând două grade de rafinare a rețelei

În Figura 2.4.2 sunt reprezentate densitățile spectrale de putere corespunzătoare distribuțiilor de concentrație prezentate în figura anterioară. Analizând aceste grafice observăm

că, pentru punctul fixat pe axa de simetrie a cristalului, MP1, frecvențele dominante sunt în prima parte a spectrului, având valori mai mici de 0,1 Hz. Mergând spre marginea cristalului, din Figura 2.4.2 (b) observăm că pentru rețeaua fină, linia roșie, spectrul mai prezintă un vârf în jurul frecvenței de 0,135 Hz, valoare ce nu apare și în cazul rețelei grobe. De asemenea, se observă că scăderea PSD cu frecvența este mai bruscă în cazul punctului MP1 decât în cazul punctului MP3 ceea ce indică o curgere mai turbulentă spre marginea cristalului decât în partea centrală. Prin urmare, putem spune că punctul MP1 este mai puțin afectat de convecția datorată rotației creuzetului decât punctul MP3.

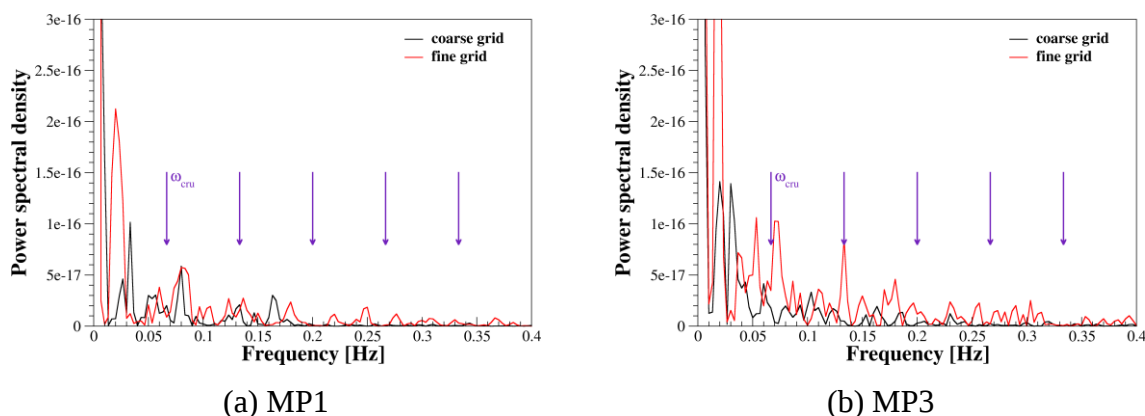


Figura 2.4.2 Densitatea spectrală de putere în două puncte monitor. Comparație între rețea grobă și rețea fină

Acest lucru poate fi o explicație a faptului că, așa cum se vede din Figura 2.4.1 și din Tabelul 2.4.1, concentrația de impurități e mai mare în punctul situat înspre marginea cristalului. Deoarece curgerea este mai turbulentă în acea zonă, forța centrifugă împiedică impuritățile ce provin dinspre pereții creuzetului să pătrundă înspre centru.

Așa cum se vede din Figura 2.4.2 (b), dar rețeaua fină reușește să surprindă acest efect al curgerii. Prin urmare, toate studiile au fost efectuate cu rețeaua mai rafinată.

Activitatea 2.5 Modelarea numerică a fluctuațiilor de concentrație pentru diferite tipuri de impurități (*C, N, O, P, B*)

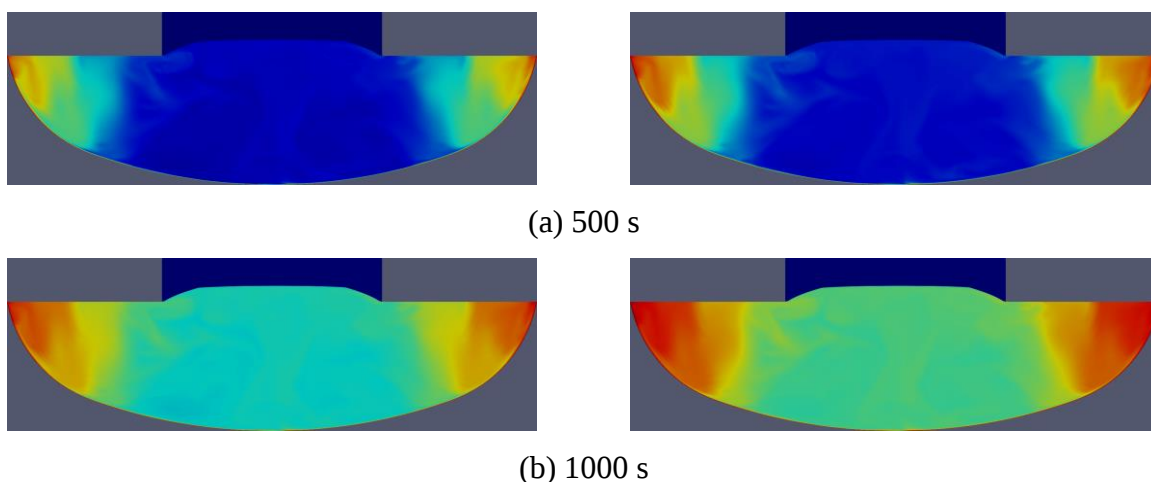
Pentru studia modul în care diferite tipuri de impurități sunt distribuite în topitura de siliciu într-o instalație de tip Czochralski, s-a dezvoltat un model numeric așa cum e descris în activitatea 2.3. Pentru simulările efectuate în cadrul activității 2.5 s-au fixat vitezele de rotație ale creuzetului

și cristalului la 6 rpm, respectiv 10 rpm. Simulările s-au efectuat pentru o perioadă de 3 ore (10800 s) în timp real, cu un pas de timp de 0,5 s.

Pentru început s-a considerat că, în topitură, concentrația de impurități ca fiind zero. Pentru fiecare tip de concentrație s-a fixat un coeficient de difuzie în topitura de siliciu.

Pentru impuritățile de carbon și azot s-a fixat o sursă constantă de impurități pe marginea interioară a creuzetului. Ținând cont de faptul că aceste impurități nu se evaporă la nivelul suprafeței libere și, în modelul numeric, nu se ia în considerare formarea de compuși chimici, este de așteptat ca pentru C și O nivelul de concentrație să ajungă la o stare de echilibru.

În Figura 2.5.1, se prezintă o secțiune transversală prin cristal și topitură pentru carbon și azot. Se observă, ca la începutul procesului de difuzie nu există o diferență majoră între ceea ce se întâmplă cu distribuția concentrației de C și cea de N. Însă pe măsură ce avansăm în timp, Figura 2.5.2 (b)-Figura 2.5.2 (d), se observă că pentru azot omogenizarea impurităților se realizează mai rapid decât în cazul carbonului. Observăm că sunt necesare 2000 de secunde pentru a obține o distribuție aproape uniformă a impurităților de azot, însă, la același moment de timp, concentrația de C este mai mare înspre marginile creuzetului și mai mică în zona situată sub cristalul de Si. Acest lucru se datorează coeficientului de difuzie care este mai mic în cazul carbonului decât cel al azotului. De aceea, 2000 de secunde nu sunt suficiente pentru a reuși o distribuție uniformă a C în întreg volumul topiturii.



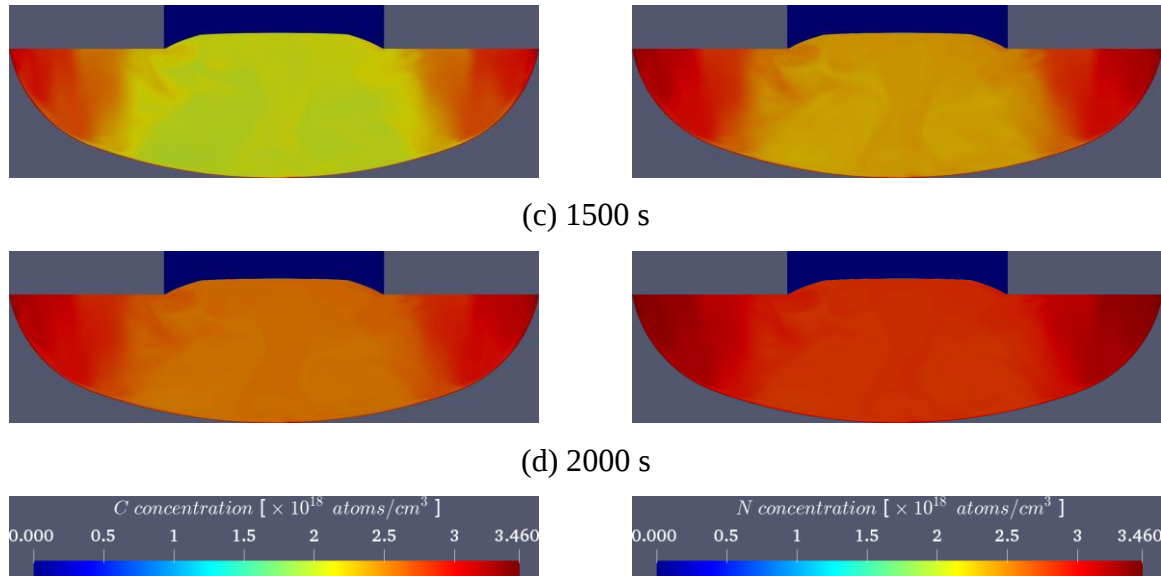


Figura 2.5.1 Evoluția în timp a concentrației de carbon (stânga) și azot (dreapta) într-o secțiune transversală

Observăm acest lucru și din Figura 2.5.2, care ne indică faptul că, atât în apropierea axei de simetrie a cristalului (M1) cât și înspre marginea cristalului (M2), concentrația de N este mai mare decât cea de carbon. Abia după aproximativ 7000 de secunde se observă că cele două concentrații se egalizează și ating valoarea de echilibru ($3,4 \times 10^{18}$ atomi/ cm^3).

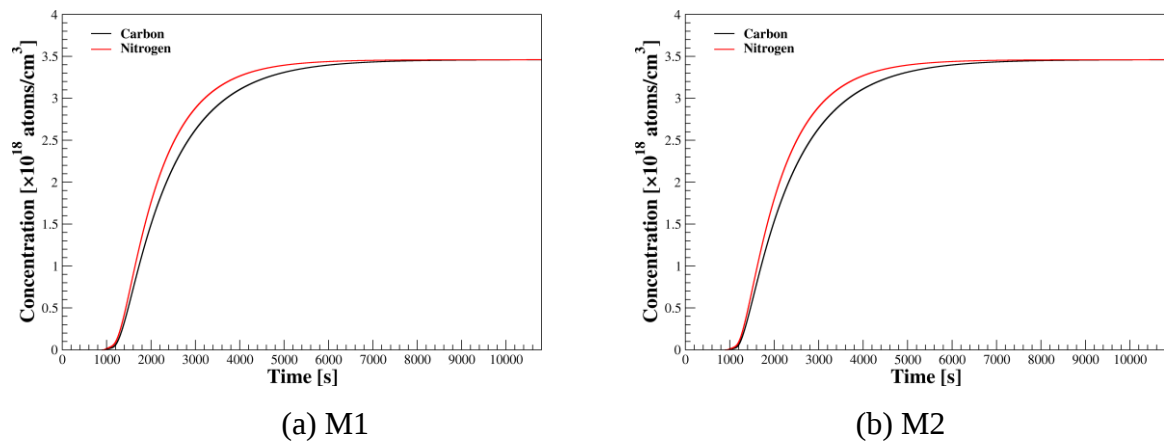
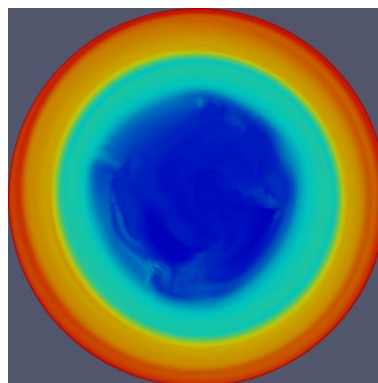
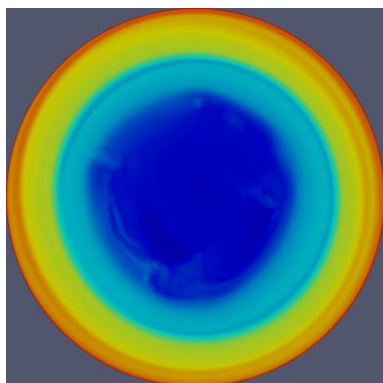
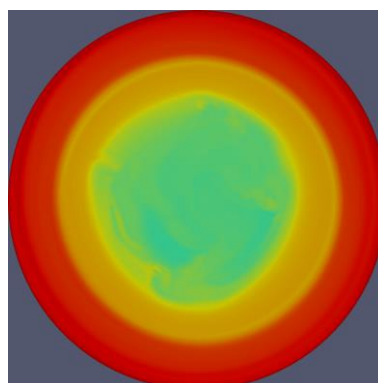
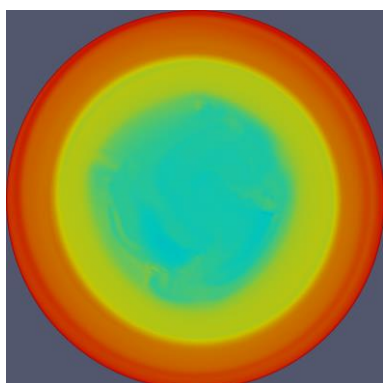


Figura 2.5.2 Profilul temporal de concentrație pentru carbon (linia neagră) și azot (linia roșie) în două puncte monitor

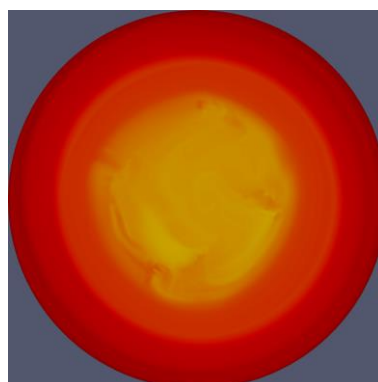
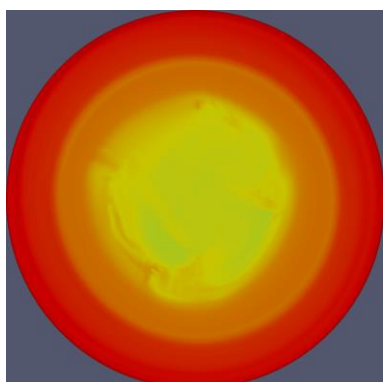
Am studiat, de asemenea, și distribuția de concentrație pentru cele două tipuri de impurități într-o secțiune orizontală prin topitură situată la 5 mm sub nivelul interfeței de solidificare. Această secțiune a fost aleasă pentru că este cea care conține cele două puncte monitor.



(a) 500 s



(b) 1000 s



(c) 1500 s

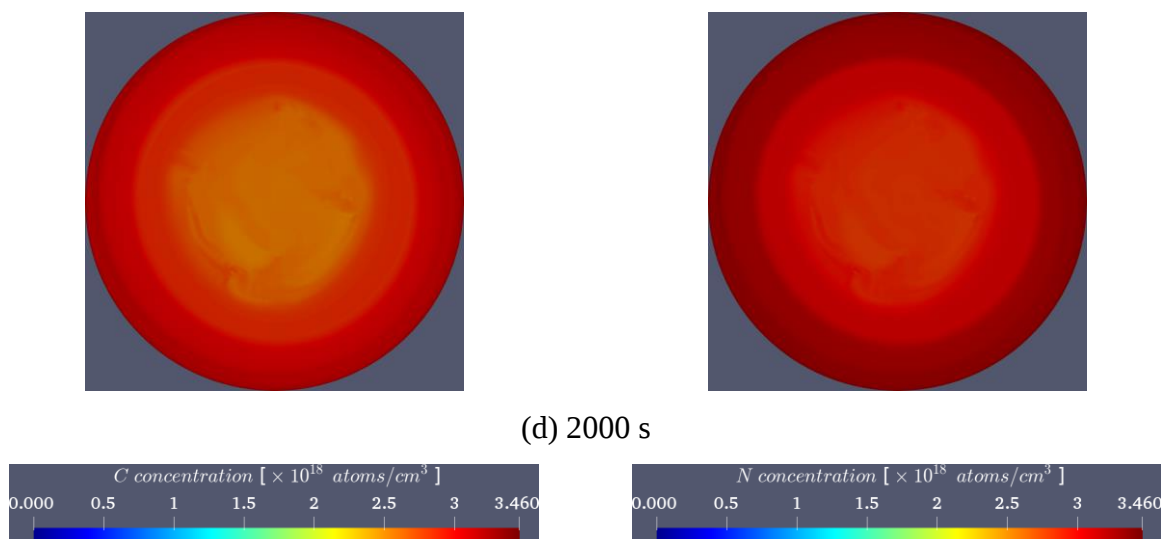


Figura 2.5.3 Evoluția în timp a concentrației de carbon (stânga) și azot (dreapta) într-o secțiune orizontală situată în topitură la 5 mm sub interfața solid-lichid

În Figura 2.5.3 este prezentat modul în care evoluează în timp concentrațiile de carbon și azot în secțiunea transversală. Se observă că și în acest caz impuritățile de azot sunt cele care reușesc să ajungă în partea centrală a topiturii înaintea impurităților de carbon.

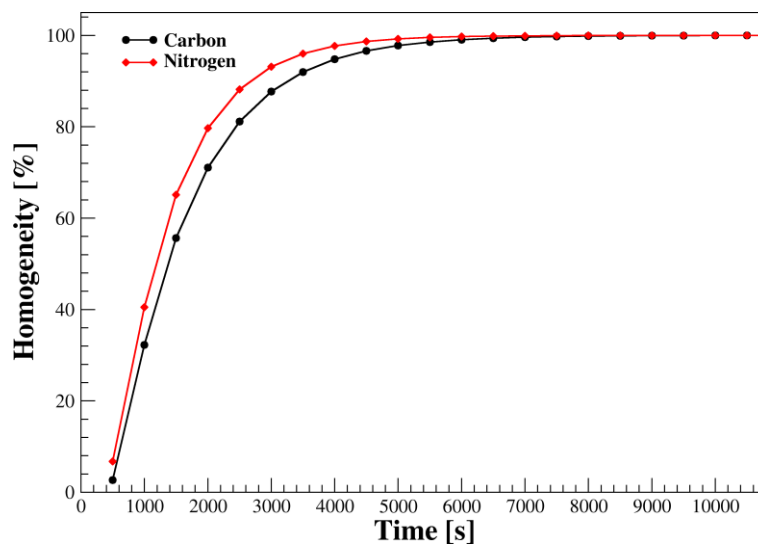
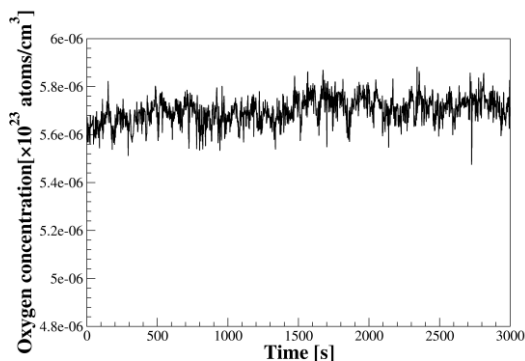


Figura 2.5.4 Gradul de omogenizare a concentrației de carbon și azot într-o secțiune orizontală situată la 5 mm sub interfața de solidificare

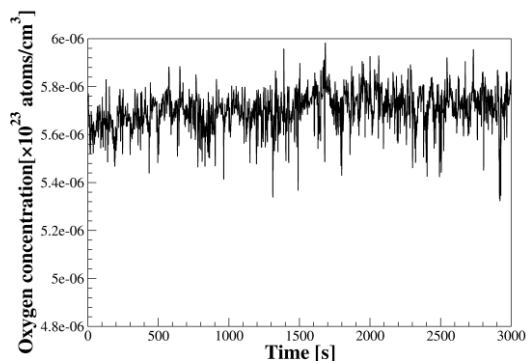
Analizând gradul de omogenizare al impurităților în secțiunea orizontală prin topitură, observăm din Figura 2.5.4 că după doar 500 s de la începutul difuziei, concentrația de N este mare decât cea de C și acest comportament se păstrează în continuare, azotul reușind să atingă concentrația de impurități mai repede decât carbonul. Se observă că abia după 7000 s se obține o omogenizare de $\sim 100\%$ pentru ambele tipuri de impurități.

În ceea ce privește impuritățile de oxigen condițiile pe frontiere sunt diferite, așa cum sunt prezentate în activitatea 2.3. Concentrația de O depinde de temperatură, iar la suprafața liberă se ia în considerare evaporarea acestuia prin impunerea unui coeficient ce depinde, la rândul său, de temperatură.

În Figurile 2.5.5 (a) și 2.5.5 (b) sunt prezentate evoluțiile în timp ale concentrației de oxigen în două puncte monitor, unul situat pe axa cristalului, iar celălalt spre marginea cristalului la 5 mm sub interfața solid-lichid. Se observă că evoluția este similară în ambele puncte, valoarea medie a concentrației fiind $\sim 5,7 \times 10^{17}$ atomi/cm³ în ambele cazuri.



(a) M1 (axa cristalului)



(b) M2 (marginea cristalului)

Figura 2.5.5. Concentrația de oxigen în 2 puncte monitor, la axa cristalului, respectiv marginea cristalului obținute din modelările numerice

În activitatea 2.6 s-a realizat un studiu mai amănunțit asupra modului în care concentrația de oxigen poate fi controlată prin controlul parametrilor externi.

Activitatea 2.6 Modelarea numerică a fluctuațiilor de concentrație pentru diferite valori ale vitezelor de rotație ale cristalului și creuzetului

În continuarea studiilor efectuate în activitatea 2.2, în cadrul acestei activități am studiat influența pe care fluctuațiile de temperatură o au asupra concentrației de oxigen în topitura de siliciu. Am considerat viteza de rotație fixată la 10 rpm și am utilizat patru valori ale vitezei de rotație a creuzetului: 2, 4, 6 și 8 rpm. În Figura 2.6.1 și Figura 2.6.2 sunt reprezentate fluctuațiile de concentrație în două puncte monitor: MP1, fixat pe axa cristalului și, respectiv, MP2, situat lângă marginea cristalului. Din aceste grafice se observă că, în ambele puncte monitor, concentrația de oxigen are un comportament similar. Cantitatea de impurități încorporată în topitură crește odată cu creșterea ratei de rotație a creuzetului. Singura excepție este cazul în care viteza de rotație a creuzetului este de 4 rpm, caz în care concentrația scade comparativ cu cazul în care viteza de rotație este 2 rpm.

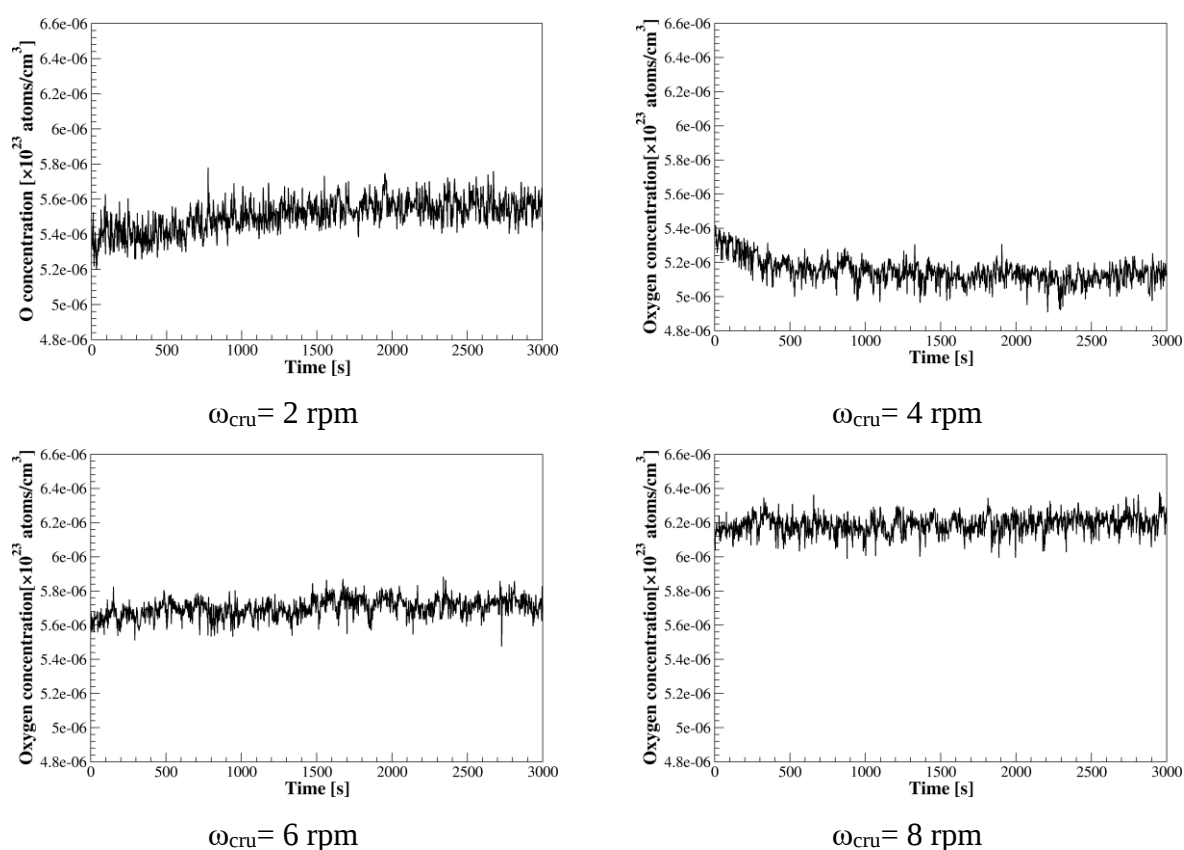


Figura 2.6.1. Fluctuațiile concentrației de oxigen în punctul monitor MP1 pentru diferite valori ale vitezei de rotație a creuzetului

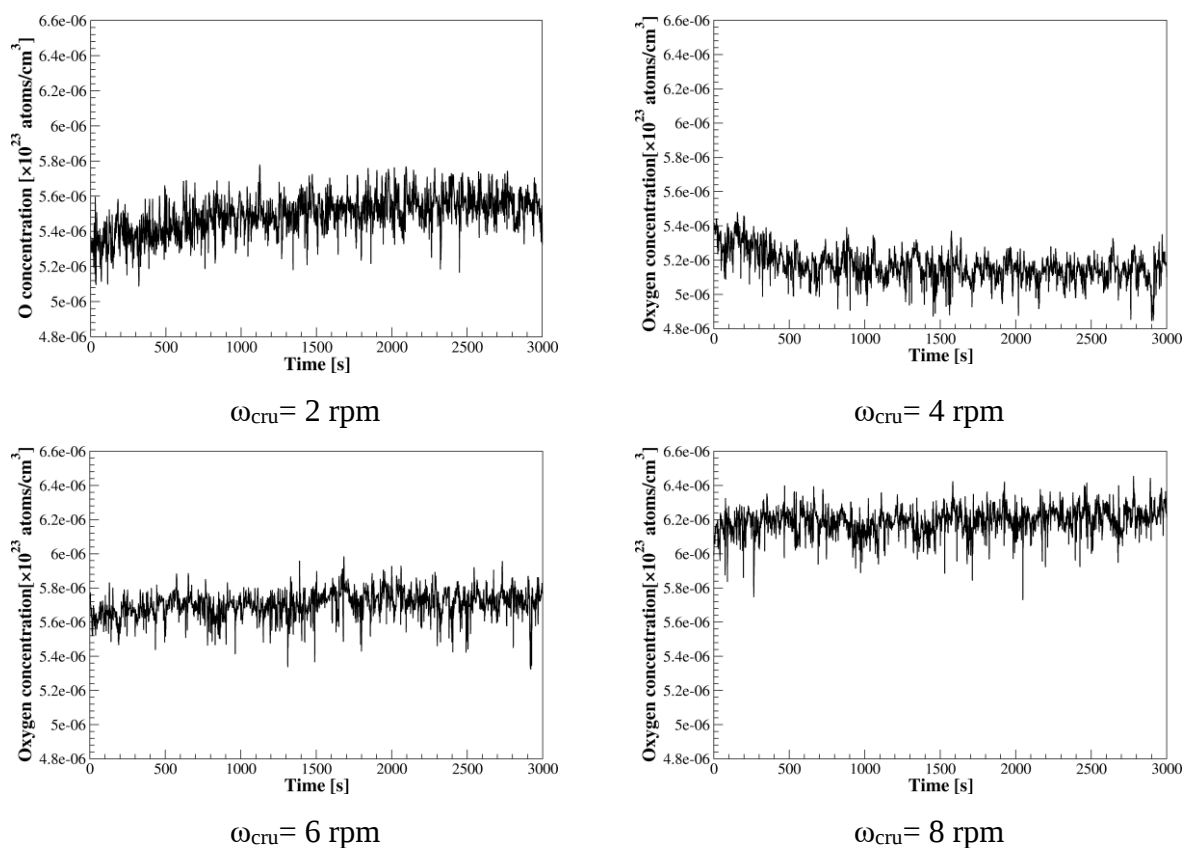


Figura 2.6.2. Fluctuațiile concentrației de oxigen în apropiere de marginea cristalului pentru diferite valori ale ratei de rotație a creuzetului

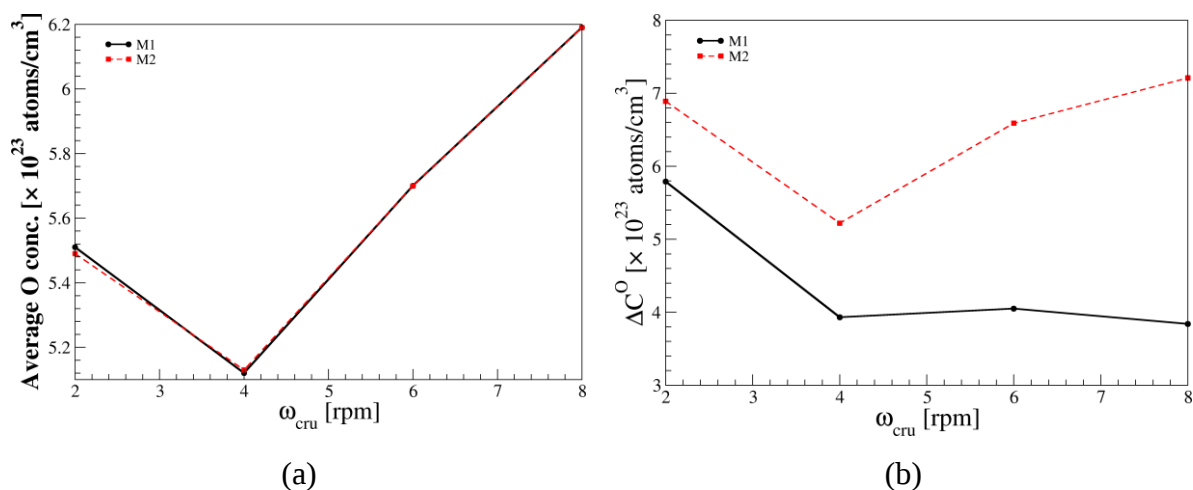


Figura 2.6.3. Variația valorilor medii ale concentrației de oxigen în funcție de viteza de rotație a creuzetului pentru două puncte monitor (a); Amplitudinea fluctuațiilor concentrației de oxigen in funcție de viteza de rotație a creuzetului pentru două puncte monitor (b).

Nivelul concentrației de oxigen, atât lângă axa cristalului cât și înspre marginea cristalului, la început scade cu viteza de rotație a creuzetului și apoi crește, așa cum se poate observa în Figura 2.6.3 (a). Acest lucru ne indică faptul că există o valoare critică a vitezei de rotație a creuzetului, valoare de la care concentrația de oxigen din topitura de sub cristal crește cu creșterea vitezei de rotație a creuzetului.

Comparând comportamentul temperaturii (Figura 2.2.6) cu cel al concentrației (Figura 2.6.3) putem observa că viteza de rotație a creuzetului are o influență mai mare asupra câmpului de concentrație decât asupra câmpului de temperatură. Din Figura 2.6.3 (b) se observă că variația amplitudinii concentrației de oxigen este mai mare la marginea cristalului decât în partea centrală a topiturii, lângă axa cristalului. Pentru valori mai mari ale vitezelor de rotație a creuzetului amplitudinea fluctuațiilor concentrației de oxigen crește ușor cu viteza de rotație, spre deosebire de temperatură care descrește cu rata de rotație a creuzetului (Figura 2.2.6 (b)).

Este important să remarcăm că există o distribuție radială omogenă a concentrației de oxigen sub interfața solid-lichid, așa cum se observă din distribuția de oxigen de-a lungul unei linii situate la 11,3 cm față de baza creuzetului (Figura 2.6.4). Același lucru îl putem observa și din Figura 2.6.3 (a). În comparație, câmpul de temperatură nu are o distribuție atât de omogenă sub interfața solid-lichid, existând o diferență de aproximativ 1K între profilul de lângă axa de simetrie și cel de lângă marginea cristalului (Figura 2.2.6(a)).

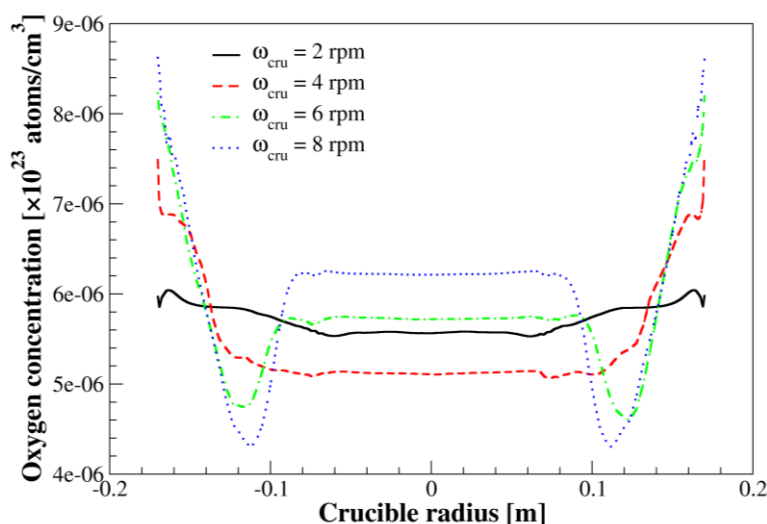


Figura 2.6.4. Distribuția concentrației de oxigen de-a lungul unei linii situate la 5 mm sub interfața solid-lichid.

Pentru a înțelege modul în care concentrația de oxigen variază cu rotația creuzetului, distribuția temporală (pe o perioadă de 800s) a concentrației de O este reprezentată într-o secțiune verticală (xOz) pentru fiecare viteză rotație a creuzetului (Figura 2.6.5). Se poate observa că, la o viteză scăzută a rotației creuzetului, concentrația de oxigen este mai uniform distribuită în topitură datorită difuziei și convecției. Odată cu creșterea rotației creuzetului, forța centrifugă crește și rolul principal de convecție este împins către pereții laterali. Astfel, oxigenul generat la peretele creuzetului poate fi transportat mai greu spre centrul topiturii și se va acumula în apropierea peretelui creuzetului. În această regiune concentrația de oxigen va crește constant odată cu rotația creuzetului. Nivelul de oxigen din partea centrală a topiturii, sub interfața S-L, este generat atât de convecție, cât și de difuzie. O creștere ușoară a vitezei de rotație a creuzetului (4 rpm) va împiedica oxigenul să circule prin convecție sub interfața S-L, deci concentrația de oxigen de sub interfața S-L va scădea și va crește aproape de peretele creuzetului. Prin creșterea și mai mult a rotației creuzetului, concentrația de oxigen din apropierea peretelui creuzetului va crește, iar procesul de difuzie din partea centrală a topiturii se va intensifica, ceea ce duce la o creștere a nivelului de oxigen sub interfața S-L.

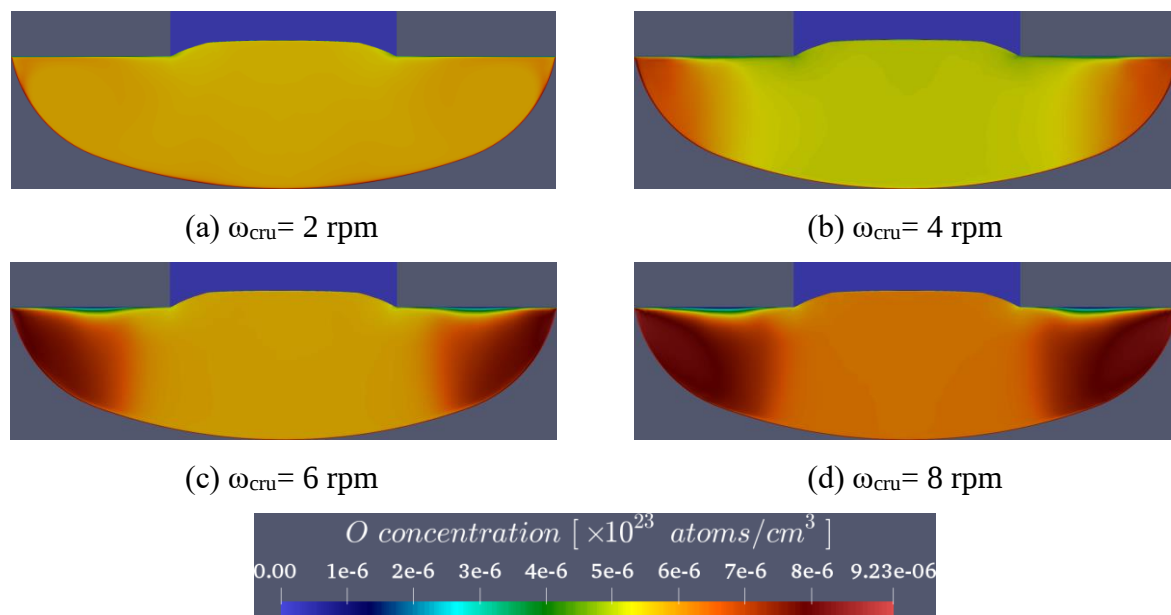


Figura 2.6.5. Media temporală a câmpului de concentrație pentru diferite valori ale vitezei de rotație ale creuzetului