

Raport științific

Etapa 3

Influența pe care diferite tipuri de câmp magnetic o au asupra transportului de impurități

Geometria utilizată în modelările numerice este prezentată în Figura 1.

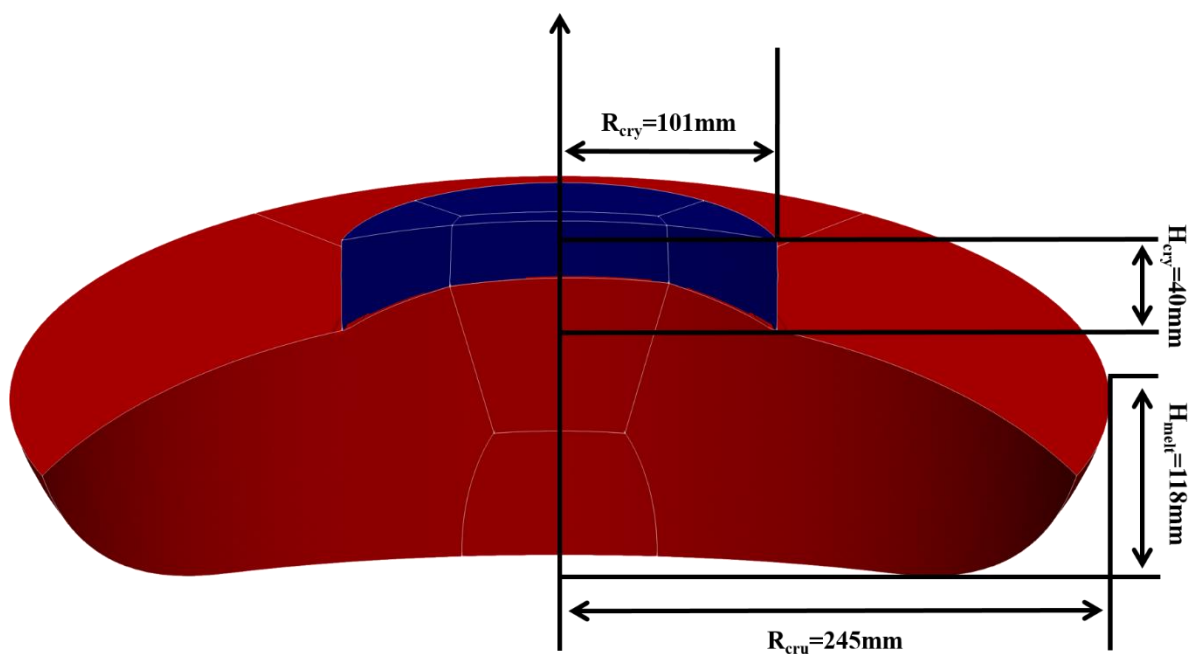


Figura 1. Reprezentarea schematică a geometriei 3D utilizată în modelările numerice

Geometria este compusă dintr-un cristal cu diametrul de 10 cm și o înălțime de 4 cm și dintr-un creuzet cu formă emisferică cu o rază maximă de 24,5 cm și o înălțime de 11,8 cm. Creuzetul conține topitură de siliciu ale cărei proprietăți sunt prezentate în Tabelul 1.

Parametru	Valoare	Unitate de măsură
	<i>Si topit</i>	
Conductivitate termică, k	66.5	W/m·K
Căldură specifică, c_p	911	J/kg·K
Densitate, ρ	2570	kg/m ³
Căldură latentă, ΔH	$4.6 \cdot 10^{-9}$	J/m ³
Temperatura de solidificare, T_m	1685	K
Vâscozitate, η	0.0008	kg/m·s
Coeficientul de difuzie pentru O	$5 \cdot 10^{-8}$	m ² /s

Tabelul 1. Proprietățile de material utilizate în modelările numerice

Curgerea topiturii de siliciu este descrisă de ecuațiile 3D dependente de timp pentru conservarea masei, conservarea impulsului și ecuația de transport a căldurii¹:

$$\frac{\partial}{\partial y_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \rho \frac{\partial u_i}{\partial y_j} u_j - \mu \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial y_j^2} + \frac{\partial^2 u_j}{\partial y_i \partial y_j} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y_i} + f_{g,i} + f_{L,i} \quad (2)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \nabla T) - \rho C_p \vec{v} \nabla T \quad (3)$$

unde u_i este componenta i a vitezei topiturii, ρ este densitatea fluidului, p este presiunea, C_p este capacitatea calorică iar k este conductivitatea termică.

Termenul de forță din ecuația impulsului are două componente:

- *Aproximația Boussinesq*, utilizată în modelările numerice pentru curgerea fluidului:

$$f_{g,i} = -\rho T_{ref} g_i (T - T_{ref})$$

¹ D. Vizman, C. Tanasie – *Novel method for melt flow control in unidirectional solidification of multi-crystalline silicon*, Journal of Crystal Growth 372, 1 (2013).

unde g_i este componenta i a accelerației gravitaționale, iar T_{ref} este o temperatură de referință.

- *Forța Lorentz* generată de câmpul magnetic:

$$f_{L,i} = (\vec{j} \times \vec{B})_i$$

unde $\vec{j}$ este densitatea de curent electric și $\vec{B}$ inducția câmpului magnetic.

Densitatea de curent este calculată prin legea lui Ohm:

$$\vec{j} = \sigma (\vec{E} + (\vec{v} \times \vec{B}))$$

unde σ este conductivitatea electrică, iar $\vec{E}$ este intensitatea câmpului electric.

Conform mecanismului de bază al magnetohidrodinamicii, atunci când curenții sunt induși de o mișcare a unui fluid conductor printr-un câmp magnetic, o forță Lorentz va acționa asupra fluidului și îi va modifica mișcarea. Mișcarea modifică câmpul și câmpul, la rândul său, reacționează modificând mișcarea. Acest lucru face ca teoria să fie foarte neliniară.

În cazul câmpurilor magnetice staționare, se poate introduce un potențial scalar pentru a descrie câmpul electric:

$$\vec{E} = \nabla\varphi$$

Astfel, ținând cont de ecuația de continuitate ($\nabla \cdot \vec{j} = 0$) se poate scrie o ecuație diferențială pentru potențialul electric scalar:

$$\nabla\varphi = \nabla(\vec{v} \times \vec{B})$$

Utilizarea forței Lorentz ca o componentă a termenului sursă în ecuația de conservare a impulsului este necesară pentru a putea studia influența pe care diferite tipuri de câmpuri magnetice o au asupra concentrației de impurități. Modelul numeric a fost extins pentru a calcula atât câmpurile magnetice cât și concentrația de impurități concomitent.

S-au luat în considerare trei tipuri de câmp magnetic:

- câmp magnetic vertical,
- câmp magnetic orizontal,
- câmp magnetic de tip cusp.

Atât pentru câmpul magnetic vertical cât și pentru câmpul magnetic orizontal, pentru modelările numerice propuse în această activitate, s-a utilizat o inducție magnetică $B = 128$ mT.

Câmpul magnetic de tip cusp este definit ca²:

$$\vec{B} = \frac{B}{R_{cru}}(x\vec{i} + y\vec{j} + 2(H - z)\vec{k})$$

cu $B = 40$ mT ca fiind intensitatea maximă a câmpului magnetic, R_{cru} este raza maximă a creuzetului, iar H reprezintă poziția axei de simetrie orizontale pentru câmpul magnetic de tip cusp. x , y și z sunt coordonatele sistemului.

Pentru a calcula concentrația de impurități, pe lângă ecuațiile (1) – (3) s-a calculat și ecuația de difuzie:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y_j} \left(u_j c - D \frac{\partial c}{\partial y_j} \right) \quad (4)$$

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

Condițiile pe frontieră pentru temperatură au fost preluate dintr-o simulare globală efectuată la Institutul pentru Materiale și Chimie, SINTEF, din Norvegia pentru o instalație de tip Czochralski utilizată în laborator care conține un sistem creuzet-cristal cu dimensiunile utilizate în modelarea numerică 3D.

Pentru condițiile pe frontieră pentru impuritățile de oxigen s-a utilizat modelul numeric descris în³:

² D. Vizman, et al. – *Influence of different types of magnetic fields on the interface shape in a 200 mm Si-EMCZ configuration*, Journal of Crystal Growth 303, 221 (2007).

³ S. Hisamatsu, et al. – *Numerical analysis of the formation of Si_3N_4 and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ during a directional solidification process in multicrystalline silicon for solar cells*, Journal of Crystal Growth 311, 2615 (2009)

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

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

$$a_0 = 1.32 \cdot e^{-7150/(T-6,99)}$$

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:

$$\varepsilon(T) = 5.9152 \cdot e^{-\frac{41559}{T}} [\times 10^7 \text{ m/s}]$$

Atunci când se discută despre metodele de creștere a cristalelor la nivel industrial, este important să se abordeze și curgerea topiturii, deoarece aceasta are influențe puternice asupra proprietăților, cum ar fi: rata de creștere, forma interfeței solid-lichid, structura cristalină și formarea defectelor. Pe lângă mijloacele mecanice de control al debitului topiturii (rotația creuzetului și a cristalului), pentru topiturile care au o conductivitate electrică relativ ridicată, putem vorbi despre controlul curgerii topiturii cu ajutorul câmpurilor magnetice. În această activitate ne-am propus să studiem efectul câmpurilor magnetice staționare asupra concentrației de impurități într-o configurație de tip Czochralski. În acest scop, am ales să comparăm rezultatele obținute din cinci cazuri diferite de câmpuri magnetice staționare: câmp magnetic orizontal, câmp magnetic vertical și trei configurații de câmpuri magnetice de tip cusp.

În prezența unui câmp magnetic orizontal (numit și câmp magnetic transversal) curgerea axială a topiturii este atenuată datorită forței Lorentz care acționează în sens opus asupra componentei de viteză care este perpendiculară pe direcția câmpului magnetic (Figura 2). În prezența unui câmp magnetic vertical (numit și câmp magnetic axial), curgerea transversală a topiturii este atenuată datorită efectului forței Lorentz (Figura 4). Aceste două tipuri de câmpuri magnetice au fost utilizate în scopuri specifice în trecut, din cauza efectelor lor negative, în special reducerea uniformității distribuției de dopanți în direcție radială în cazul unui câmp magnetic vertical și modificarea simetriei geometrice a curgerii topiturii în prezența unui câmp magnetic orizontal. Pentru a contracara aceste efecte, am studiat, de asemenea, efectele unui câmp magnetic de tip cusp (Figura 6). Un câmp magnetic de tip cusp are o simetrie axială și este perpendicular pe

interfața topitură-creuzet. Astfel, sub cristal este o zonă ce nu este afectată de câmpul magnetic, efectele acestuia având intensitatea maximă pe pereții creuzetului. Acest lucru ajută la menținerea unui flux radial în planul interfeței solid-lichid, în timp ce amortizează convecția turbulentă în restul topiturii. Pentru a studia pe deplin efectele unui câmp magnetic de tip cusp asupra concentrației de impurități, am ales să studiem trei configurații CMF: caz CMF1 - centrat orizontal pe suprafața liberă a topiturii; caz CMF2 - centrat orizontal la 40 mm sub suprafața liberă a topiturii; caz CMF3 - centrat orizontal la 40 mm deasupra suprafeței libere a topiturii.

Toate simulările au fost efectuate utilizând software-ul STHAMAS3D și s-au extins pe 300 s în timp real cu un pas de timp de 0,1 s.

Activitatea 3.1 Modelarea numerică a fluctuațiilor concentrației de impurități în prezența unui câmp magnetic vertical

Câmpul magnetic vertical (VMF) este produs cu ajutorul unui magnet suficient de mare pentru a îngloba sistemul creștere în totalitate. O reprezentare schematică a configurației VMF este prezentată în Figura 2.

Pentru început a fost simulat un caz de referință fără niciun câmp magnetic extern aplicat. Viteza de rotație a creuzetului, ω_{cru} , a fost fixată la 10 rpm, iar viteza de rotație a cristalului, ω_{cry} , la 6 rpm. Figurile 3(a) și 3(c) ne arată că concentrația de oxigen are valori mai mari în apropierea pereților creuzetului comparativ cu centrul topiturii.

Când se mișcă doar creuzetul și cristalul, fără a se aplica vreo forță externă, mișcarea creuzetului este transferată către cea mai mare parte a topiturii dinspre margini către centru. Din cauza dimensiunilor mari ale creuzetului, vedem din Figura 3(a) și Figura 3(c) că partea centrală a topiturii nu este încă pusă în mișcare. O secțiune transversală prin topitură (Figura 3(a)) ne indică existența a două vortexuri ce se formează lângă pereții creuzetului care adună impuritățile de oxigen din pereții creuzetului, fabricat din SiO_2 și le mențin prinse în acele zone.

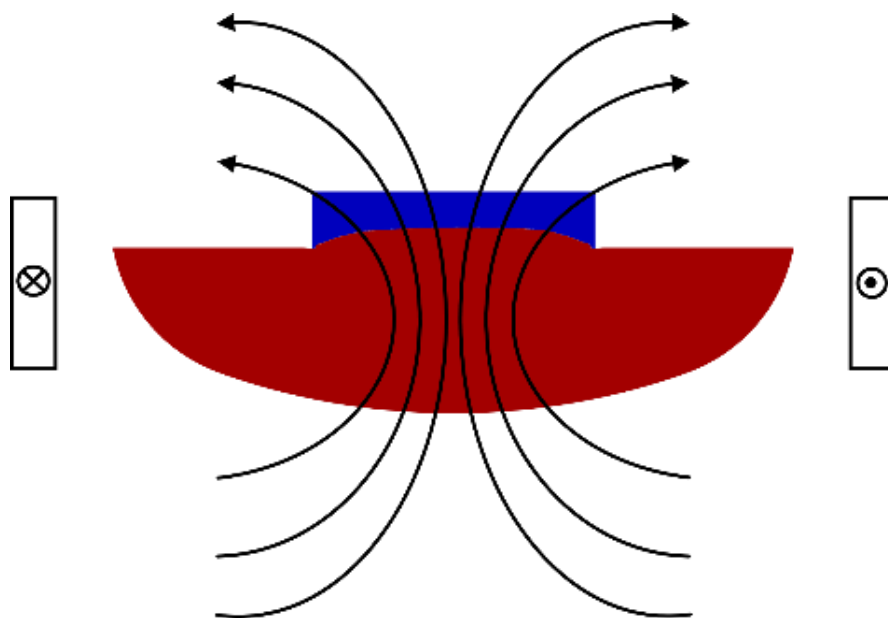


Figura 2. Reprezentarea schematică a VMF

În plan orizontal (Figura 3(c)) putem vedea că în apropierea pereților creuzetului topitura se rotește într-adevăr în aceeași direcție cu creuzetul și, prin urmare, reușește să măture impuritățile, crescând astfel concentrația de oxigen. În partea centrală a topiturii se poate observa influența cristalului care se rotește în direcția opusă creuzetului, generând o forță centrifugă ce nu permite impurităților, provenite din pereți, să pătrundă în acea zonă.

În comparație cu cazul de referință, curgerea topiturii se modifică atunci când se aplică un VMF. Vedem din Figura 3(b) că se formează două vortexuri principale în regiunea de mijloc, paralele cu liniile de câmp magnetic vertical. Se observă că topitura începe să se miște mai mult și pe direcție verticală. Cele două vortexuri principale se rotesc în direcții opuse și reușesc să adune impuritățile de pe pereți ducând astfel la o mai bună amestecare în partea centrală a topiturii. Dar, pe de altă parte, datorită faptului că aceste vortexuri se rotesc în direcții diferite, în partea de jos a creuzetului unde interacționează vortexurile, se observă că apare o zonă cu concentrație mare de impurități. De asemenea, datorită interacțiunii celor două vortexuri în partea de jos a creuzetului, se generează și o mișcare radială. Astfel că, nu toate impuritățile ajung la vârf, iar unele sunt direcționate către marginea creuzetului, așa cum se poate vedea din culoarea verde în Figura 3(b).

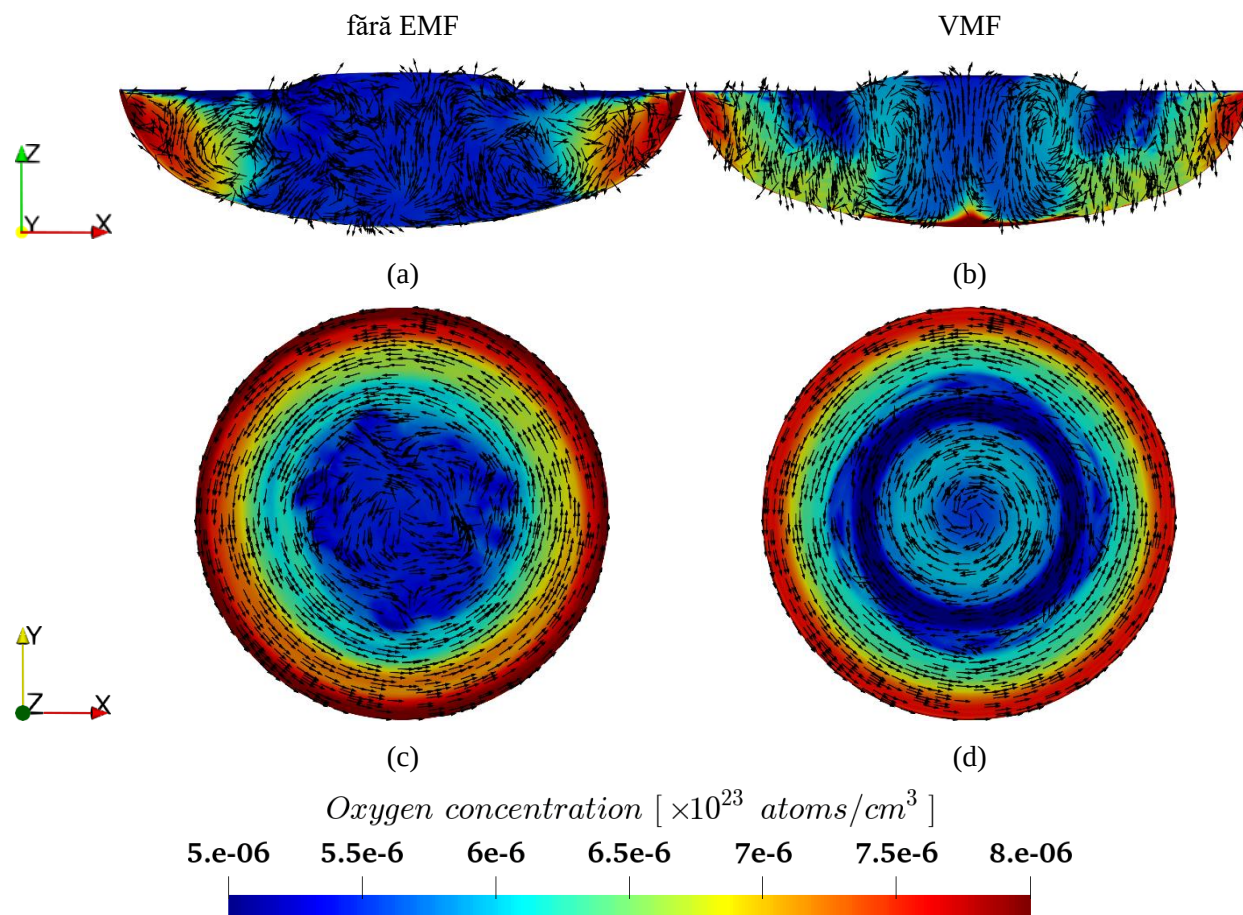


Figura 3. Distribuția concentrației de oxigen în plan vertical și într-un plan orizontal situat la 10cm de fundul creuzetului pentru cazul de referință (a) și (c) și pentru VMF, (b) și (d)

În plan orizontal, Figura 3(d), curgerea topiturii seamănă cu cea din cazul de referință. Totuși, putem vedea că o cantitate mai mare de oxigen ajunge în partea centrală, în prezența unui VHF decât în cazul fără câmp magnetic. Zona care separă cele două regiuni cu concentrație mai mare se datorează schimbării direcției de curgere a topiturii. În partea centrală, rotația cristalului reușește să aibă o influență asupra direcției de curgere a fluidului, astfel că topitura se rotește în direcția cristalului și în direcție opusă creuzetului. Bariera care se creează datorită schimbării direcției de curgere a topiturii împiedică o bună omogenizare a impurităților în topitură.

Activitatea 3.2 Modelarea numerică a fluctuațiilor concentrației de impurități în prezența unui câmp magnetic orizontal

Un câmp magnetic orizontal (HMF) este produs folosind un sistem extern de bobine, așa cum se vede în figura 4. HMF este orientat perpendicular pe forța gravitațională și pe direcția de creștere a cristalului și este mult mai ușor de produs decât VMF.

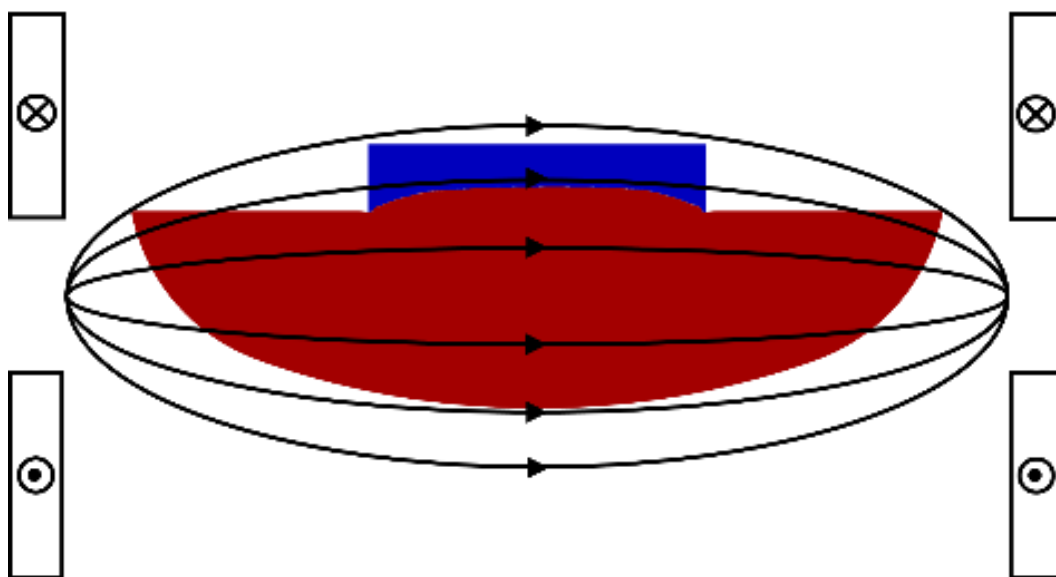


Figura 4. Reprezentarea schematică a unui HMF

Prin aplicarea unui HMF curgerea topiturii se modifică complet în comparație cu cazurile anterioare. În Figura 5 avem două planuri verticale, unul paralel cu liniile de câmp magnetic orizontal (Figura 5(a)) și unul perpendicular pe liniile de câmp magnetic orizontal (Figura 5(b)).

Din Figura 5(a) putem vedea că în partea superioară a topiturii se formează două vortexuri radiale. Vortexurile se mișcă în direcții opuse și se întâlnesc în partea centrală a topiturii. Aceste vortexuri reușesc să colecteze impuritățile provenite din pereții creuzetului și cele adunate la suprafața liberă a topiturii și să le amestece în topitură. Deoarece viteza este mult mai mică în

centrul vortexurilor, există două zone mici în care topitura nu se mișcă și unde concentrația de oxigen este scăzută. Aproape de fundul creuzetului nu există un vortex vizibil în acest plan.

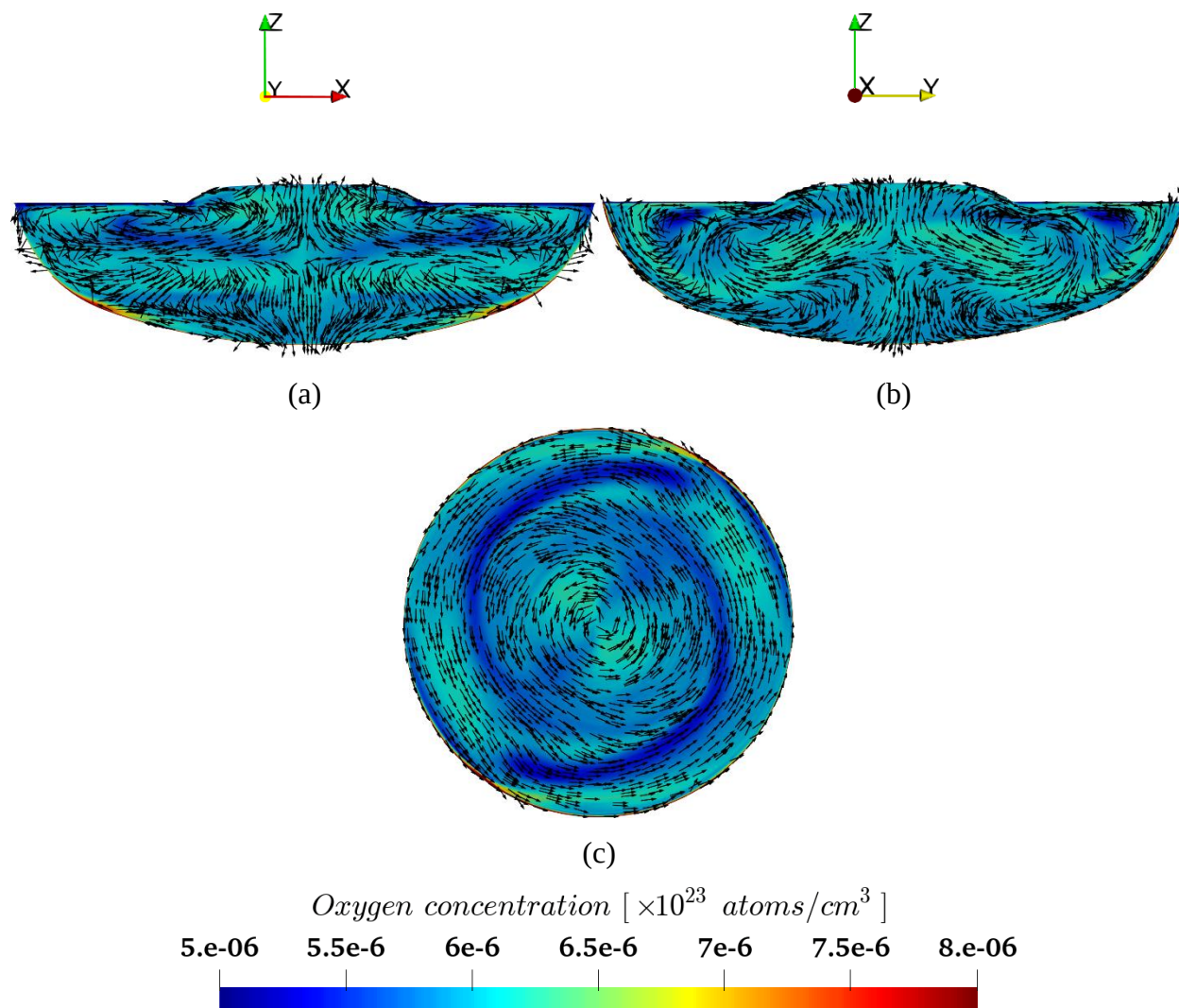


Figura 5. Distribuția concentrației de oxigen: într-un plan vertical paralel cu liniile câmpului magnetic (a) și perpendicular pe liniile câmpului magnetic (b); (c) plan orizontal situat la 10 cm de fundul creuzetului

Însă, în planul perpendicular pe liniile de câmp magnetic orizontal (Figura 5(b)) vedem că în partea superioară se formează din nou două vortexuri și sunt conectate cu cele observate în planul xOz. Dar, din moment ce câmpul magnetic este perpendicular pe acest plan, se observă o mișcare

a topiturii și în direcția verticală. În regiunea în care interacționează cele două vortexuri, în mijloc, o parte a topiturii urcă spre cristal prin partea centrală și se întoarce în creuzet pe marginile cristalului. Iar o parte din topitură coboară spre fundul creuzetului și apoi se ridică pe pereții creuzetului ducând la formarea altor două vortexuri în apropierea suprafeței libere a topiturii. Topitura care curge în jos afectează, de asemenea, topitura în planul xOz , după cum se poate vedea din Figura 5(a).

Planul orizontal (Figura 5(c)) arată faptul că prin aplicarea unui HMF influența rotației cristalului este suprimată și topitura se rotește în totalitate în direcția creuzetului, obținându-se astfel o distribuție mai omogenă a impurităților de oxigen în lichid.

Activitatea 3.3 Modelarea numerică a fluctuațiilor concentrației de impurități în prezența unui câmp magnetic de tip cusp

Un câmp magnetic de tip cusp (CMF) este generat de două bobine operate în sensuri opuse, așa cum se vede în Figura 6.

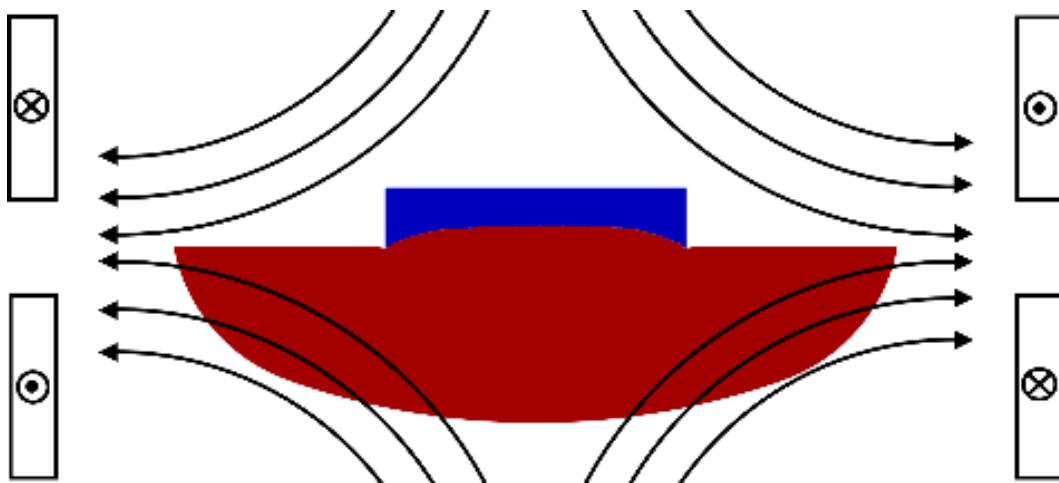


Figura 6. Reprezentarea schematică a unui CMF

O caracteristică importantă a CMF este că intensitatea maximă a câmpului este de ordinul a zeci de mT în comparație cu VMF și HMF care au intensități de ordinul a sute de mT. Pentru

simulările noastre am folosit o intensitate de 40 mT. Au fost studiate trei cazuri, în funcție de poziția centrului CMF:

- CMF1 - cu centrul poziționat la suprafața liberă a topiturii,
- CMF2 - cu centrul la 4 cm sub suprafața liberă a topiturii și
- CMF3 cu centrul la 4 cm deasupra suprafeței libere a topiturii.

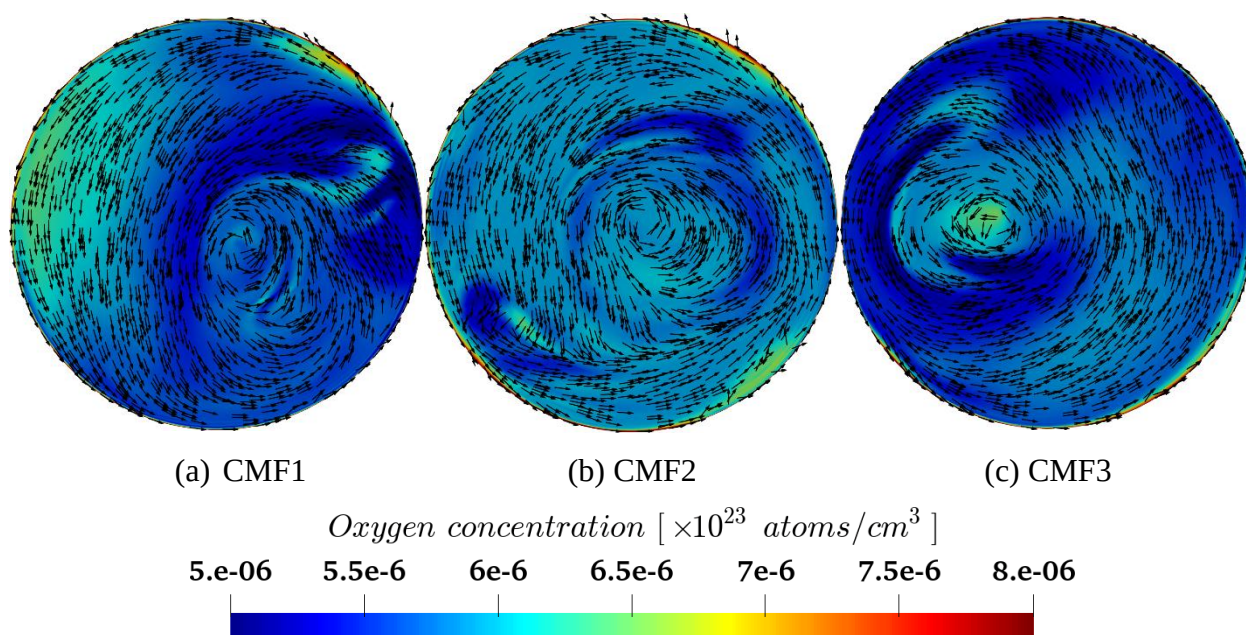


Figura 7. Distribuția concentrației de oxigen într-un plan orizontal situat la 10 cm de fundul creuzetului, pentru trei tipuri de CMF

Diferențe în curgerea topiturii sunt, de asemenea, observate și în funcție de locul unde este poziționată axa de simetrie orizontală a CMF:

- dacă axa de simetrie este fixată la suprafața liberă a topiturii (CMF1) și deasupra suprafeței libere a topiturii (CMF3) observăm că, deși concentrația totală este mai mică, există zone în topitură cu concentrații mai mari.

când axa de simetrie orizontală a CMF este fixată la 4 cm sub suprafața liberă a topiturii (cazul CMF2), se realizează o mai bună amestecare a impurităților de oxigen în topitură. Acest

lucru se datorează faptului că o parte mult mai mare a topiturii se află sub influența câmpului magnetic de intensitate ridicată.

Același comportament poate fi observat și din planurile verticale din Figura 8. Cea mai bună amestecare a topiturii se realizează pentru CMF2 atunci când centrul câmpului magnetic este în topitură la 4 cm sub suprafața liberă a topiturii.

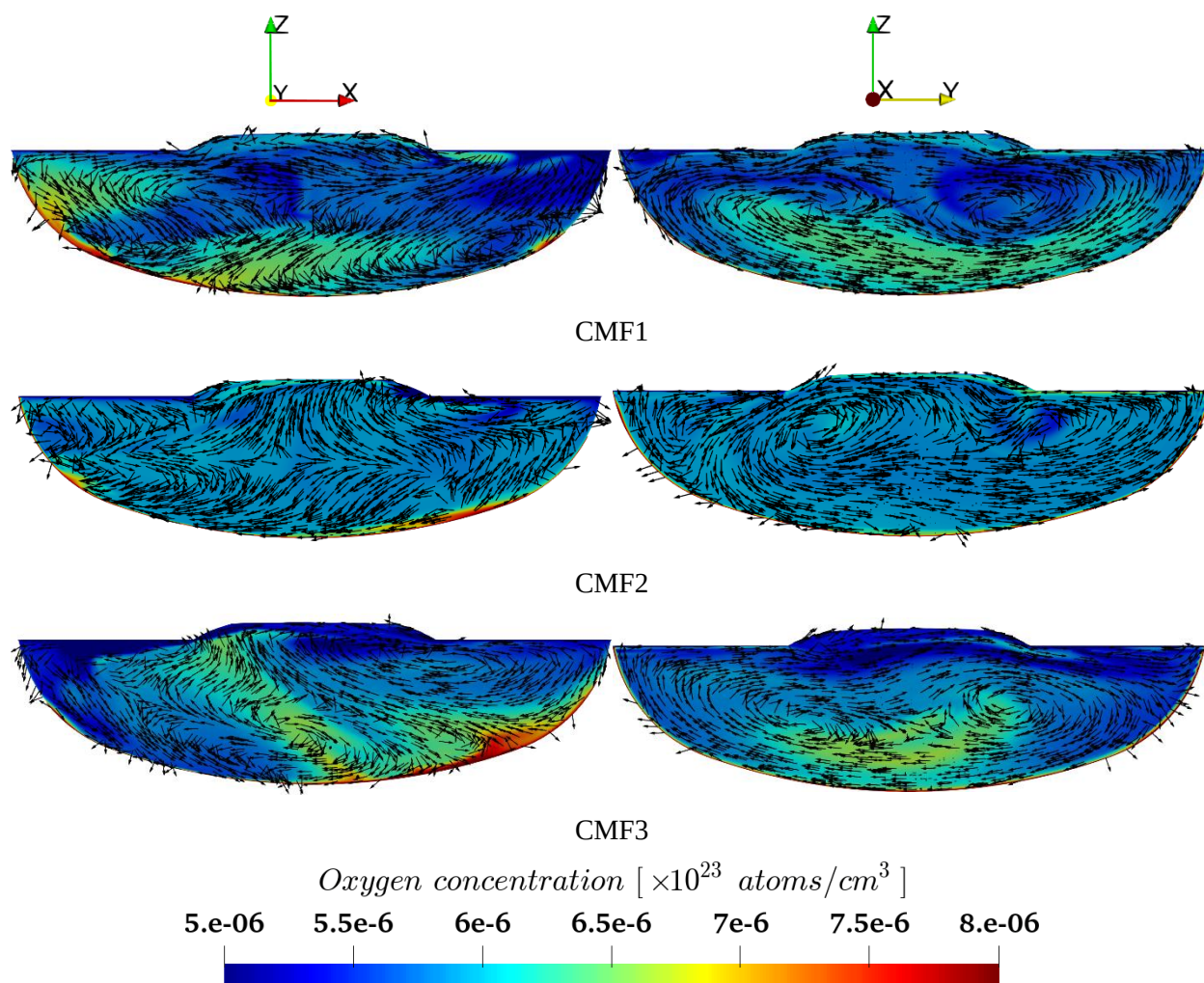


Figura 8. Distribuția concentrației de oxigen pentru trei tipuri de CMF într-un plan transversal

Fluctuațiile de concentrație au fost măsurate în două puncte de monitorizare: M1 pe axa cristalului și M2 la 5,8 mm distanță de axa cristalului spre marginea cristalului. Ambele puncte

sunt situate la 5 mm sub suprafața liberă a topiturii. Evoluția în timp a concentrației de oxigen în cele două puncte monitor este prezentată în Figura 9.

Putem vedea din Figura 9 că pentru cazul de referință (linia neagră) concentrația are un comportament fluctuant pentru toate cele 300s simulate. Când se aplică câmpul magnetic, la început există o creștere a concentrației, dar pe măsură ce procesul de creștere avansează, concentrația atinge o valoare de echilibru și comportamentul fluctuant este suprimat. Această observație este valabilă pentru toate tipurile de câmp magnetic aplicat.

În cazul VMF, linia verde din Figura 9, există o creștere constantă a concentrației în apropierea axei de simetrie a cristalului, punctul M1, cu toate acestea valorile rămân scăzute. Mergând spre marginea cristalului, punctul M2, creșterea concentrației este mult mai rapidă și atinge un nivel mai înalt decât în apropierea axei cristalului.

Ambele puncte monitor sunt situate în interiorul zonei în care topitura se rotește în direcția cristalului, așa cum se vede în Figura 3(d). În centrul topiturii, în jurul axei de simetrie a cristalului, viteza topiturii este scăzută, astfel concentrația de impurități de oxigen are valori foarte mici. Mergând spre marginea cristalului, concentrația crește datorită vortexurilor formate în planul xOz așa cum este descris în Activitatea 3.1.

Aplicarea unui HMF duce, la început, la o creștere importantă a concentrației (linia roșie din Figura 9). Acest lucru se datorează faptului că HMF generează un flux radial puternic care aduce o cantitate mare de oxigen de pe pereții creuzetului în interiorul topiturii. Cu toate acestea, după un timp, câmpul magnetic atenuează curgerea topiturii, ducând la o evoluție liniară a concentrației de oxigen.

Aceeași tendință este observată și pentru CMF. O creștere inițială a concentrației urmată de o aplatizare pe măsură ce se avansează în timp.

Figura 9 indică faptul că un CMF cu o axă de simetrie orizontală fixată la 4 cm deasupra suprafeței libere a topiturii duce la valori mai mici de concentrație și, după fluctuațiile inițiale, are o evoluție lină atât pe axa de simetrie a cristalului, cât și lângă marginea cristalului.

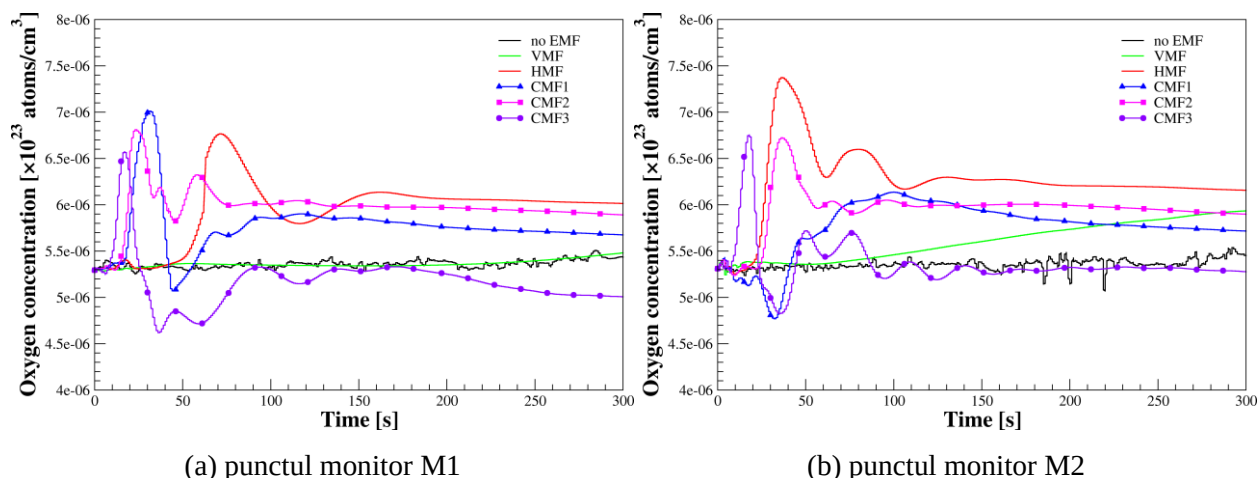


Figura 9. Evoluția în timp a concentrației de oxigen în două puncte de monitorizare: M1 - pe axa de simetrie a cristalului și M2 - lângă marginea cristalului.

S-a demonstrat că fluctuațiile de concentrație în apropierea interfeței solid-lichid sunt legate de fluctuațiile de temperatură, dar și de striatiile observate experimental în cristal⁴.

Câmpurile magnetice staționare aplicate pe geometria studiată duc la o evoluție temporală mai lină a concentrației de oxigen și la o distribuție mai uniformă a impurităților de oxigen în topitură fapt ce poate avea un efect benefic asupra calității cristalului de siliciu crescut.

⁴ A. Popescu, M.P. Bellman, D. Vizman - *Effect of crucible rotation on the temperature and oxygen distributions in Czochralski grown silicon for photovoltaic applications*, 2020, trimis spre publicare în CRYSTENGCOMM