Modelarea numerică a fenomenelor de transport într-un proces Czochralski de creștere a cristalelor de siliciu pentru aplicații fotovoltaice – Raport științific – 2018-2020

Etapa 1: Modelarea transportului de căldură într-o configurație de tip Czochralski pentru creșterea cristalelor de siliciu

Activitatea 1.1: Dezvoltarea unui model 3-dimensional de convecție (convecție, difuzie) pentru o configurație Czochralski utilizând programul de simulare STHAMAS3D

Primul pas pentru studierea fenomenelor de transport într-o instalație de tip Czochralski pentru creșterea cristalelor îl reprezintă definirea unui sistem solid-lichid pentru o astfel de configurație. Pentru realizarea modelărilor numerice se utilizează programul de simulare STHAMAS3D, software ce a fost deja validat de rezultate experimentale pentru sisteme de tip Czochralski pentru creșterea siliciului^{1,2}.

Domeniul de calcul constă din două zone, cristal și topitură așa cum se vede în Fig. 1.1.



Figura 1.1. Reprezentarea schematică a geometriei de tip Cz utilizată în modelarea numerică

² D. Vizman, O. Grabner, G. Mueller - *Three-dimensional numerical simulation of thermal convection in an industrial Czochralski melt: comparison to experimental results*, Journal of Crystal Growth 233, 687 (2001).

¹ D. Vizman, J. Friedrich, G. Mueller - *Comparison of the predictions from 3D numerical simulation with temperature distributions measured in Si Czochralski melts under the influence of different magnetic fields*, Journal of Crystal Growth 230, 73 (2001).

Modelul numeric tridimensional este format dintr-un cristal cilindric cu diametrul de aproximativ 200 mm și o înălțime de 4 cm. Creuzetul ce conține topitura are o formă emisferică cu un diametru de 490 de mm și o înălțime de 11,8 cm.

Procedura de discretizare a programului de simulare STHAMAS3D se bazează pe metoda volumului finit. Pentru descriere curgerilor turbulente în STHAMAS3D se folosește o combinație între schema cu diferențe finite înainte (UDS) și schema cu diferențe centrate (CDS) pentru interpolarea fluxurilor convective. Pentru corecțiile de presiune se aplică algoritmul SIMPLE, iar pentru rezolvarea integralelor de timp se utilizează metoda Euler implicită. Rețeaua bloc-structurată neortogonală utilizată pentru modelarea numerică a geometriei este împărțită în 11 blocuri formate din volume de control așa cum se vede in Figura 1.2(a), cu 5 din aceste blocuri fiind utilizate pentru discretizarea domeniului de calcul corespunzător cristalului (Figura 1.2(b)), iar 6 blocuri sunt utilizate pentru discretizarea topiturii (Figura 1.2(c)).



Figura 1.2. Domeniul de calcul bloc structurat utilizat în modelările numerice ale geometriei Czochralski

Modelul matematic utilizat pentru descrierea unui fluid incompresibil este compus din ecuațiile Navier-Stokes:

• ecuația de conservare a masei:

$$\nabla \vec{v} = 0 \tag{1.1}$$

• ecuația de conservare a impulsului:

$$\rho\left(\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \vec{v}\nabla\vec{v}\right) = -\nabla p + \mu\nabla^{2}\vec{v} + \vec{F}$$
(1.2)

• ecuația de transport a căldurii:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (k \nabla T) - \rho C_p \vec{v} \nabla T$$
(1.3)

• ecuația pentru difuzia de impurități:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla (D\nabla c) - \vec{v}\nabla c \tag{1.4}$$

unde \vec{v} este viteza fluidului, ρ densitatea fluidului, p este presiune, C_p este capacitatea calorică iar k reprezintă conductivitatea termică. Pentru ecuația de difuzie a impurităților, se mai adaugă două variabile: c concentrația de impurități și D coeficientul de difuzie al dopanților în topitură

Termenul de forță din ecuația de conservare a impulsului este dat de aproximația Boussinesq:

$$\vec{F} = -\rho T_{ref} \vec{g} \left(T - T_{ref} \right) \tag{1.5}$$

unde \vec{g} este accelerația gravitațională.

La nivelul interfeței solid-lichid se ia în considerare generarea de căldură latentă pentru viteza de creștere a cristalului, v_g , fixată, pentru aceste studii, la $2 \cdot 10^{-5}$ m/s:

$$k_S \nabla T|_S k_L \nabla T|_L = \rho_S v_g \Delta H \tag{1.6}$$

unde k_S și k_L sunt conductivitatea termică în solid, respectiv în lichid, iar ΔH este căldura latentă.

Condițiile pe frontieră pentru temperatură sunt adaptate dintr-o modelare numerică 2D globale a unei geometrii cu dimensiuni similare, realizată la Institutul SINTEF de Materiale și Chimie din Norvegia. Pentru a putea fixa pe frontiere profilul de temperatură preluat din modelarea numerică bidimensională, condiții de tip Dirichlet s-au impus pe peretele creuzetului, pe partea laterală și cea de sus a cristalului, precum și la nivelul suprafeței libere a topiturii. Pentru a încărca aceste condiții pe frontieră pentru temperatură se citesc, în momentul rulării, fișierele *cru.dat, cri.dat, top.dat* și respectiv, *bor.dat* (așa cum e indicat în Figura 1.1). Fișierele conțin numărul de puncte în care se fixează temperatura de-a lungul unei frontiere, coordonatele fiecărui punct și temperatura fixată în acel punct.

Proprietățile de	material ale	topiturii și	cristalului	de siliciu	utilizate în	modelul	numeric
dezvoltat sunt date îr	n Tabelul 1.1						

Donomotiny	Valo	Unitatea de	
rarametru	Cristal de Si	Topitură de Si	măsură
Conductivitatea termică, k _{S,L}	22	66.5	W/m·K
Căldura specifică, c _p	927	911	J/kg·K
Densitatea, ρ	2330	2570	kg/m ³
Temperatura de topire, T_m	1685	1685	Κ
Vâscozitatea, <i>η</i>	-	0.0008	kg/m·s

Tabelul 1.1. Proprietățile de material ale siliciului

Viteza pe peretele creuzetului se aproximează cu ajutorul vitezei de rotație a creuzetului, ω_{cru} :

$$\vec{v} = 2\pi \vec{\omega}_{cru} \times r$$

iar la nivelul interfeței solid-lichid, pentru calculul vitezei se ia în considerare viteza de rotație a cristalului, ω_{cru} :

$$\vec{v} = 2\pi \vec{\omega}_{crv} \times r$$

Modelul numeric dezvoltat în cadrul acestei activități va fi utilizat pentru modelările numerice propuse în acest proiect.

Activitatea 1.2: Studiul influenței gradului de rafinare al rețelei de calcul asupra fluctuațiilor de temperatură

În general, într-o instalație Czochralski pentru creșterea cristalelor, pentru a obține un lingou, creuzetul și cristalul se rotesc în direcții opuse. Pentru a pune în evidență influența pe care gradul de rafinare al rețelei îl are asupra fluctuațiilor de temperatură s-a ales un studiu de caz cu o viteză de rotație a creuzetului de 4 rpm și o viteză de rotație a cristalului de -10 rpm.

O problemă importantă pentru calitatea modelărilor numerice o reprezintă alegerea rețelei de calcul. O rafinare a rețelei este necesară pentru a rezolva straturile limită. Pentru a calcula valoarea stratului limită s-au definit câteva mărimi caracteristice³:

• lungimea caracteristică, *L*, s-a ales a fi raza creuzetului:

$$L = D_{cru} = 0.245 \text{ m}$$

• viteza caracteristică, U, se definește în funcție de L și de viteza de rotație a creuzetului:

 $U = L \cdot \omega_{cru}$

³ A. Muiznieks, A. Krauze, B. Nacke - *Convective phenomena in large melts including magnetic fields*, Journal of Crystal Growth 303, 211 (2007).

Pentru a respecta unitățile de măsură ale vitezei caracteristice, viteza de rotație a creuzetului trebuie exprimată în rad/s în loc de rpm. Astfel că, $\omega_{cru} = 4$ rpm = 0.42 rad/s. Prin urmare, viteza caracteristică va fi:

$$U = L \cdot \omega_{cru} = 0.245 \cdot 0.42 = 0.1029 \text{ m/s}$$

Folosind acești parametrii și proprietățile de material din Tabelul 1, putem calcula numărul Reynolds astfel:

$$Re = rac{
ho UL}{\eta} pprox 0.81 \cdot 10^5$$

Pentru a curgere cu Re $<2.10^5$, grosimea stratului limită se definește ca⁴:

$$\delta = \frac{L \cdot 4.64}{\sqrt{Re}}$$

Prin urmare, în cazul studiat în cadrul acestei activități, statul limită va fi $\delta \approx 4$ mm.

Diferite grade de rafinare ale rețelei au fost studiate pentru a determina numărul de volume de control necesare pentru a obține o soluție ce nu depinde de rețeaua de calcul. Simulările au început cu o rețea grosieră cu 286625 volume de control. Acestă rețea a fost apoi rafinată ajungând astfel la 485760 de volume de control. Cele două rețele de calul sunt prezentate în Figura 1.3.







Figura 1.3. Prezentare de ansamblu a rețelei de calcul utilizate în modelările numerice

Un studiul detaliat al rețelelor de calcul într-o secțiune transversală (Figura 1.4) ne arată că, în același loc de pe domeniul de calcul, apare o diferență semnificativă între numărul de volume de control cuprinse în stratul limită. Pentru rețeaua grosieră avem 6 volume de control în stratul limită, în timp de pentru rețeaua rafinată, numărul de volume de control se dublează, Figura 4(b) indicând că, pe o lungime de 4 mm, avem 12 volume de control.

De asemenea, comparând Figura 1.4(a) cu Figura 1.4(b) observăm că lățimea fiecărui volum de control este mai mică în cazul rețelei rafinate, ceea ce va duce la un număr mai mare

⁴ D. Jaćimovski, et al. - *Mass transfer and concentration boundary layer in a particulate fluidized bed*, Powder Technology 303, 68 (2016).

de puncte de rețea în apropiere de marginea creuzetului, iar acest lucru va duce la o mai bună aproximație a soluției numerice.

În plus, pentru a studia influența pe care gradul de rafinare a rețelei îl are asupra fluctuațiilor de temperatură în apropierea interfeței solid-lichid, 10 puncte monitor au fost alese pentru a înregistra evoluția în timp a temperaturii. Aceste puncte monitor sunt notate în Figura 1 cu MP1-MP10. Primele 5 puncte monitor sunt situate la 5 mm sub interfață, la o înălțime de 11,3 cm. Ultimele 5 puncte sunt la o înălțime de 10,8 cm, 10 mm sub interfața solid-lichid. Pentru discuțiile ce urmează ne vom concentra atenția asupra punctelor MP1, MP3 și MP5 dispuse așa cum se vede în Figura 1. Simulările au fost efectuate utilizând vitezele de rotație pentru creuzet și cristal menționate anterior ($\omega_{cru} = 4$ rpm și $\omega_{cry} = -10$ rpm, respectiv) și s-au extins pe 300 s, în timp real.



(b) refined grid

Figura 1.4. Secțiune transversală (stânga) si strat limită (dreapta) pentru două grade de rafinare a rețelei

Se observă din Figura 1.5 că, pentru MP1, situat pe axa de simetrie a cristalului, chiar sub interfața solid lichid, valorile de temperatură sunt mai mici decât în cazul celorlalte două puncte monitor. Se observă, de asemenea, că pentru toate cele trei puncte variațiile de temperatură sunt mai mici în cazul rețelei grosiere comparativ cu rețeaua rafinată. Acest lucru se datorează faptului că, în timp, avem mai multe vârfuri de temperatură în cazul rețelei rafinate. Dar, temperatura medie este mai mică în cazul rețelei rafinate, comparativ cu rețeaua grobă. În medie, temperatura este de 1686,97 K pentru rețeaua rafinată și 1687,13 K pentru rețeaua grosieră.



Figura 1.5. Evoluția în timp a temperaturii în trei puncte monitor situare sub interfața dintre cristal și topitură pe axa centrală a cristalului, MP1, și, simetric față de această axă, MP5 și MP3

Este de așteptat ca temperatura să varieze mai mult în jurul interfeței de solidificare din cauza influenței pe care o are gradientul de temperatură din cristal și datorită pierderii de energie la nivelul interfeței libere a topiturii. Prin urmare, se poate spune că o rețea mai rafinată poate oferi o descriere mai bună a curgerii topiturii la nivelul interfeței.

Din Figura 1.6 se observă că, pentru punctele situate în apropierea marginilor creuzetului, există o bună corelație între densitatea de putere spectrală între cele două grade de rafinare ale rețelei. Frecvențele dominante se formează în apropierea vitezei de rotație a creuzetului. În cazul punctului central, pentru rețeaua rafinată, se observă o mică deplasare a maximului frecvenței către dreapta.



Figura 1.6. Power spectral density pentru trei puncte monitor: MP1, MP5 și MP3

Secțiunile verticale prezentate în Figura 1.7 arată că, avem o convecție puternică sub interfața solid-lichid. Figura 1.7(b) pune în evidență faptul că rețeaua rafinată surprinde mai multe detalii ale curgerii topiturii atât la nivelul suprafeței libere cât și la marginea creuzetului observându-se o îndesire a izotermelor în aceste zone.

Secțiunile orizontale din topitură, situate la o înălțime de 11,3 cm de la baza creuzetului indică faptul că pentru ambele rețele considerate în acest studiul gradientul de temperatura radial este similar cu excepția zonei centrale. În Figura 1.8 se observă că, în zona aflată sub interfața de solidificare, pentru rețeaua rafinată avem o variație mai mare de temperatură, însă diferența de temperatură dintre cele două rețele nu este semnificativă, profilul de temperatură fiind aproape la fel pentru cele două rețele.



Figura 1.7. Câmpul de temperatură vertical (stânga) și orizontal (dreapta) pentru două grade de rafinare a rețelei



Figura 1.8. Profil de temperatură de-a lungul unei secțiuni orizontale aflate la 5 mm sub interfața de solidificare

Bazându-ne pe aceste observații, rețeaua rafinată, conținând 485760 de elemente de rețea, va fi utilizată pentru realizarea următoarelor activități propuse în acest proiect.

Etapa 2: Modelarea numerică a transportului de impurități într-o configurație Czochralski pentru creșterea cristalelor de siliciu

Modelul numeric utilizat în simulările 3D constă dintr-un cristal cu înălțimea de 4 cm și raza de 10 cm și un creuzet ce conține topitură de siliciu, la fel ca în cazul Activității 1.

Pentru a studia evoluția în timp a fluctuațiilor de temperatură și distribuția de impurități, sau 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.



Figura 2.1. Geometria 3D utilizată în modelarea numerică

Toate modelările numerice au fost realizare 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 etalon. Profilurile celor trei gradienți 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 gradienților de temperatură utilizați în modelarea numerică

	Gradient de temperatură vertical	
Profilul etalon	0.087	0.177
Profilul 1	0.049	0.101
Profilul 2	0.156	0.324

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

Figura 2.1.2 ne arată că avem o evoluție temporală a temperaturii similară pentru toate cele trei profiluri ale gradienților luate în considerare, cu o valoare medie a temperaturii de ~1687K. 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 corespondentă.



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

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 si pentru profilul 2, valoarea medie a concentrației de oxigen (~5.7·10⁻⁶) este un pic mai mică decât în cazul profilului 1 (~5.81·10⁻⁶). 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.



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 ți 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.

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 cristalul pe măsură ce crește

viteza de rotație a creuzetului se observă că se reduce rolul convecției în apropiere de pereții creuzetului.



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

și 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 striații 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 striațiilor 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 striațiilor 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 striațiilor 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 striațiilor 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 simulare ((a) și (b)) și pentru striațiile din cristal observate în experiment ((c), (d))



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)

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 $\omega_{cru} = 2$, 4 and 8 rpm. Rotația cristalului a rămas fixată la 10 rpm pentru toate studiile efectuate.

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)).

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 spere 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.





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

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 (1.4).

Pentru creșterea siliciului cu metoda Czochralski pentru aplicații fotovoltaice, se utilizează de obicei creuzete din dioxid de siliciu (SiO₂). 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 SiO₂ 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 (Si₃N₄),

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:

$$Si_3N_4 \rightarrow 3Si + 2N_2$$

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 difuzia de impurități în topitură, în modelul dezvoltat, s-a luat în calcul posibilitatea de a fixa o concentrație de dopanți pe pereții creuzetului, la interfața dintre topitură și creuzet. Pentru studiul difuziei impurităților de oxigen la intersecția dintre lichid și peretele creuzetului s-a fixat concentrația de oxigen ca o funcție ce depinde de temperatura⁵:

$$C_0(T) = 0.5 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1.32 \cdot \exp(-7150/T - 6.99)}{1 - 1.32 \cdot \exp(-7150/T - 6.99)} [\times 10^{23} \text{ at/cm}^3]$$

De asemenea, la nivelul suprafeței libere se ia în considerare evaporarea oxigenului:

$$-D_0 \nabla C = R(T)C$$

unde D_O reprezintă coeficientul de difuzie al oxigenului în topitura de siliciu, iar C este concentrația de oxigen locală la nivelul suprafeței libere. Viteza de evaporare a oxigenului se consideră a fi o funcție de temperatură, astfel:

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

exprimată în m/s.

La interfața solid-lichid se ia în considerare segregarea impurităților:

$$\rho_S D_S \nabla C|_S - \rho_L D_L \nabla C|_L = \rho_S (1 - k_0) v_g C_L$$

 D_L și D_S reprezintă coeficienții de difuzie în topitură și în cristal, iar k_0 este coeficientul de segregare. Pentru a se seta o condiție de flux zero la nivelul interfeței solid-lichid, coeficientul de difuzie al impurităților în solid trebuie fixat la 0, iar coeficientul de segregare, k_0 , se va egala cu 1.

⁵ S. Hisamatsu et al., Journal of Crystal Growth 311, 2615 (2009).

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	0	Ν	С
Coeficientul de difuzie, $D [\times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}]$	5 [1]	3.66	3.5^{6}

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.

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.

⁶ 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)

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.



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					
	MP1		MP3		
Parametrul statistic					
Gradul de rafinare al rețelei	grobă	fină	grobă	fină	
Concentrația medie	5 24.10-6	5 28.10-6	5 26.10-6	5 3.10-6	
$[\times 10^{23} \text{ atomi/cm}^3]$	5.27 10	5.20 10	5.20 10	5.5 10	
ΔC	3 66.10-7	3 22.10-7	1 20.10-7	1 10.10-7	
$[\times 10^{23} \text{ atomi/cm}^3]$	5.00 10	3.22 10	4.29 10	4.19.10	

Tabelul 2.4.1 Valoarea medie a concentrației de oxigen și variația de concentrație în douăpuncte 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 si 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 (3,4×10¹⁸ atomi/cm³).



Figura 2.5.2 Profilul temporal de concentrație pentru carbon (linia neagra) 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.



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 că ajungă în partea centrală a topiturii înaintea impurităților de carbon.



Figura 2.5.4 Gradul de omogenizare a concentrației ce 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 ~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

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 3.1. Dimensiunile geometriei sunt cele prezentate în Activitatea 1.1



Figura 3.1. Reprezentarea schematică a geometriei 3D utilizată 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 căldurii⁷:

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

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

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (k \nabla T) - \rho C_p \vec{v} \nabla T$$
(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, în acest caz, două componente:

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

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

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

• Forța Lorentz generată de câmpul magnetic:

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

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

Densitatea de curent este calculată prin legea lui Ohm:

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

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

⁷ D. Vizman, C. Tanasie – *Novel method for melt flow control in unidirectional solidification of multi-crystalline silicon*, Journal of Crystal Growth 372, 1 (2013).

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 $(\nabla \vec{j} = 0)$ se poate scrie o ecuație diferențială pentru potențialul electric scalar:

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

Utilizarea forței Lorenz 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 ca⁸:

$$\vec{B} = \frac{B}{R_{cru}} \left(x\vec{\imath} + y\vec{\jmath} + 2(H-z)\vec{k} \right)$$

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:

⁸ 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).

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

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.

Condițiile pe frontieră penrtu difuzia impurităților de oxigen sunt cele descrise în Activitatea 2.3.

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 3.2). În prezența unui câmp magnetic vertical (numit și câmp magnetic axial), curgerea transversală a topiturii este atenuată datorită efectului forței Lorentz (Figura 3.4). 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 3.6). 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 sa 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 3.2.



Figura 3.2. Reprezentarea schematică a VMF

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 3.3(a) și 3.3(c) ne arată că concentrația de oxigen are valori mai mari în apropierea pereților creuzetului comparativ cu centrul topiturii.



Figura 3.3. 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)

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 3.3(a) și Figura 3.3(c) că partea centrală a topiturii nu este încă pusă în mișcare. O secțiune transversală prin topitură (Figura 3.3(a)) ne indică existența a două vortexuri ce se formează lângă pereții creuzetului care adună impuritățile de oxigen din pereții creuzetului, fabricat din SiO₂ și le mențin prinse în acele zone.

În plan orizontal (Figura 3.3(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 3.3(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 3.3(b).

În plan orizontal, Figura 3.3(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 3.4. HMF este orientat perpendicular pe forța gravitațională și pe direcția de creștere a cristalului și este mult mai ușor de produs decât VMF.



Figura 3.4. Reprezentarea schematică a unui HMF

Prin aplicarea unui HMF curgerea topiturii se modifică complet în comparație cu cazurile anterioare. În Figura 3.5 avem două planuri verticale, unul paralel cu liniile de câmp magnetic orizontal (Figura 3.5(a)) și unul perpendicular pe liniile de câmp magnetic orizontal (Figura 3.5(b)).



Figura 3.5. Distribuția concentrației de oxigen: într-un plan vertical paralel cu liniile câmpului magnetic (a) și perpendiculare pe liniile câmpului magnetic (b); (c) plan orizontal situat la 10 cm de fundul creuzetului

Din Figura 3.5(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.

Însă, în planul perpendicular pe liniile de câmp magnetic orizontal (Figura 3.5(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 3.5(a).

Planul orizontal (Figura 3.5(c)) arată faptul că prin aplicarea unui HMF influența rotației cristalului este suprimată și topitura se rotește în totalitate în direcția creuzetul, 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 3.6.



Figura 3.6. 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 3.7. 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 (Figura 3.7):

 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 3.8. 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 3.8. 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 3.9.

Putem vedea din Figura 3.9 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 3.9, 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 3.3(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 3.9). 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 3.9 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 3.9. 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 striațiile observate experimental în cristal⁹.

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.

⁹ 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