

## RAPORT DE CERCETARE

- Titlul proiectului : *Studiul influenței convecției forțate și naturale asupra segregăției impurităților și stabilității stratului protector al creuzetului în metoda solidificării direcționale a siliciului policristalin pentru aplicații fotovoltaice*

- Partener român : Universitatea de Vest din Timisoara
- Partener străin: Institut National de l'Energie Solaire, CEA/DRT/LITEN/DTS
- Durata proiectului bilateral: 36 luni

- Obiectivele generale urmărite :

### **Obiectivul O1**

Studiul experimental și numeric al efectului convecției naturale asupra segregăției impurităților și stabilității stratului protector al creuzetului într-o instalație Bridgman pentru creșterea Si multicristalin (UVT, INES)

### **Obiectivul O2**

Modelarea creșterii cristalului de Si în instalația pilot cu mecanism de amestecare (UVT)

### **Obiectivul O3**

Creșterea siliciului multicristalin într-o instalație de laborator (2Kg) și una pilot (60 kg) cu un dispozitiv de amestecare (INES)

- Obiectivele fazei de execuție nr.1

#### **Activitate 1.1, în cadrul obiectivului O1:**

Creșterea siliciului multi-cristalin pentru diferiți gradienti de temperatură

#### **Activitate 2.1, în cadrul obiectivului O2:**

Construirea modelului global 2-dimensional a instalației pilot realizată la INES-CEA

### ○ Rezumatul fazei (maxim 2 pagini);

În cadrul acestei faze au fost realizat primele activități (A1.1 și A2.1) din cadrul Obiectivelor 1 și 2 ale proiectului. Primul pas în realizarea obiectivului 1 este obținerea unui cristal de siliciu cu structură multicristalină. Datorită costurilor moderate (diametrul creuzetului mic – maxim 3cm) echipamentul Bridgman din cadrul „Laboratorului de creșterea cristalelor” de la Facultatea de Fizică, Universitatea de Vest Timișoara este ideal pentru un studiu parametric. În vederea creșterii cristalelor de Siliciu, într-o primă fază a fost determinat profilul temperaturii în instalație pentru diferite valori ale punctelor monitor de pe rezistențe (legate direct de puterile rezistențelor). Apoi au fost obținute cristalele de siliciu pentru doi gradienti de temperatură (11K/cm și 4.5 K/cm). În figura 1 este prezentat primul cristal de siliciu obținut.

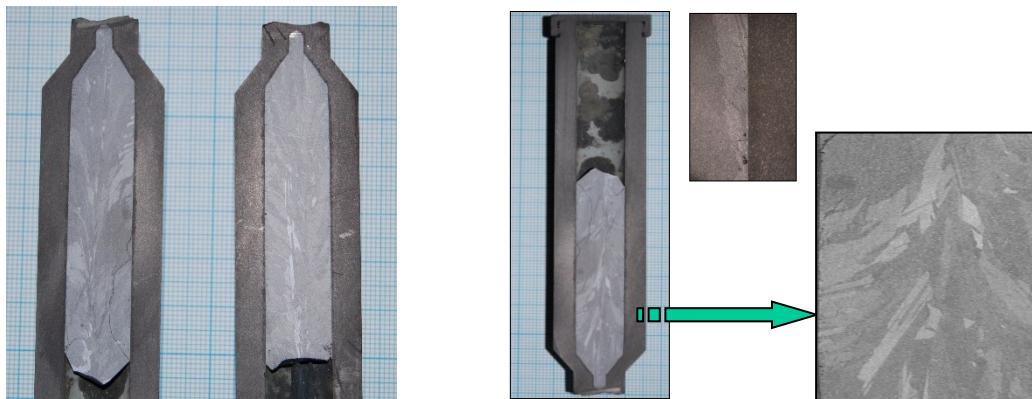


Figura. 1 Policristal de siliciu. Gradient: 11K/cm.

În urma experimentelor de creștere au fost constatate următoarele:

- Grosimea creuzetului utilizat este de 5,85 mm, o grosime inferioară (2,5 mm de exemplu) ducând la spargerea creuzetului. Cauzele nu sunt încă clare și vor fi investigate în etapele următoare ale proiectului.
- Cristalele de siliciu obținute nu au putut fi extrase complet din creuzetul din grafit datorită aderenței dintre siliciu și grafit.
- Structura cristalelor obținute este una policristalină
- Siliciul multicristalin obținut prezintă zone monocristaline bine individualizate puse în evidență prin observații de microscopie optică.
- Cristalul crescut într-un gradient de 11K/cm nu prezintă indicii de tensionare. În cazul cristalului crescut într-un gradient de 4.5K/cm, cristalul prezintă indicii de tensionare apărută în timpul procesului de răcire. Cu toate că gradientul de temperatură a fost corespunzător, se pare că temperatura în zona caldă a fost prea scăzută. Încercările următoare vor păstra acest gradient dar se va mări temperatura în zona caldă.

În urma acestor rezultate suntem optimiști în ceea ce privește evoluția ulterioară a obiectivelor proiectului. În această etapă s-a reușit obținerea cristalelor de siliciu în creuzete de grafit. În etapele ulterioare aceste cristale vor fi caracterizate (difracție de raze X, spectroscopie FTIR) și alți parametri ai procesului de creștere vor fi variați: viteza de tragere și materialul din care este confecționat creuzetul.

Din punct de vedere al Activității 2.1 a fost realizat un model computațional simplificat corespunzător geometriei instalației partenerului francez. Din păcate nu a putut fi considerată o geometrie mai complexă din cauza faptului că aceasta nu este încă disponibilă (instalația fiind în curs de dezvoltare la partenerul francez). Cu toate acestea geometria considerată este suficientă pentru a înțelege rolul convecției asupra transportului de dopant în topitura de siliciu. Astfel a fost realizat un model computațional pentru solidificarea direcțională a siliciului într-o matriță și în această fază ne-am concentrat pe calculul ratei de disoluție a creuzetului pentru diferite valori ale constantelor de difuzie. Pentru simulările numerice s-a folosit programul STHAMAS3D. STHAMAS3D a fost folosit anterior cu succes pentru simulări locale ale convecției topiturii în diverse configurații de creștere de cristale. S-a luat în considerare o matriță de creștere de dimensiuni tipice, 68x68x25 cm<sup>3</sup>. Rata de disoluție a creuzetului este estimată din masa totală de dopanți ce se găsește în topitură după o anumită perioadă de timp. Pentru a înțelege influența convecției asupra ratei de disoluție, întâi au fost efectuate simulări dependente de timp pentru un regim pur difuziv (fără convecție). Rata de disoluție a creuzetului este descrisă de întreaga masă de dopanți găsită în topitură după o perioadă de timp. Principalul rezultat al acestei activități este modul în care convecția existentă în topitura influențează rata de disoluție a creuzetului.

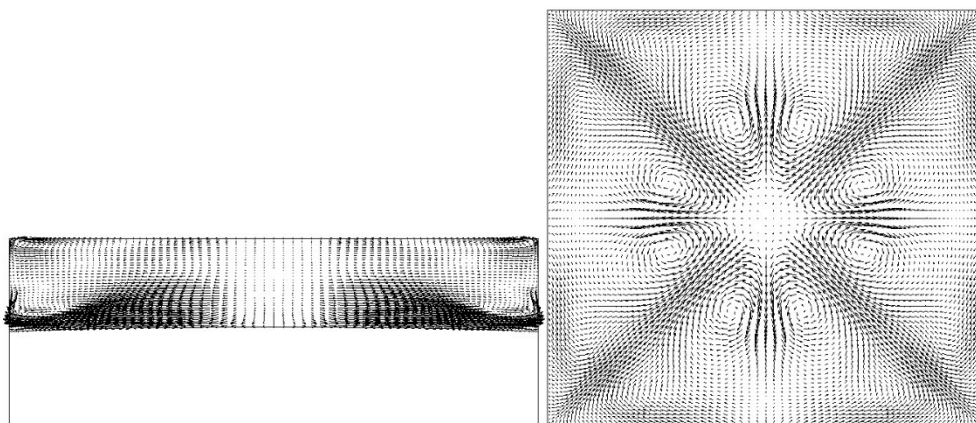


Figura 3. Campul vitezelor in geometria considerata.

In figura 3 este prezentat campul vitezelor pentru geometria considerata. Aceasta convecție naturala existenta in topitura va influenta transportul dopantilor in topitura.

Fig.2 arată că rata de disoluție crește mult mai mult în prezența convecției topiturii mai ales pentru valori mari ale coeficienților de difuzie. Pentru  $D=5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  rata de disoluție a creuzetului este de 4 ori mai mare decât în cazul pur difuziv. Pentru  $D=0.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  factorul de multiplicare este de doar 1.5.

Prin urmare se pare spune că rata de disoluție a creuzetului și transportul impurităților sunt dependente de coeficientul de difuzie. Acest efect este mai puternic pentru valori mai mari ale coeficienților de difuzie.

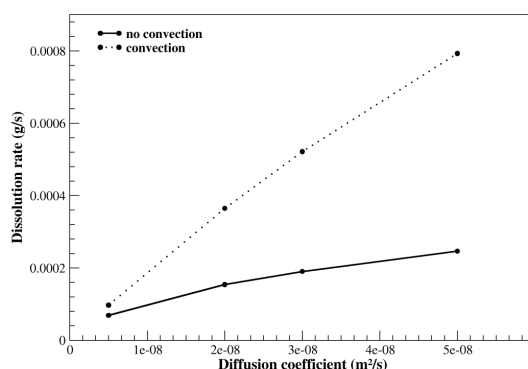


Figura 2: Rata de disoluție a creuzetului pentru cazurile cu și fără convecție

In concluzie putem spune ca in aceasta faza s-a analizat difuzia impurităților de la pereții creuzetului în topitură folosind modelarea numerică. Pentru o înțelegere fundamentală a influenței convecției asupra transportului de impurități și asupra ratei de disoluție a creuzetului s-au considerat două cazuri: un caz în care convecția a fost neglijată (regim pur difuziv) și un caz în care s-a luat în considerare convecția. S-a găsit că transportul impurităților dinspre pereții creuzetului în topitură este accelerat de convecție și că acesta duce la o creștere a ratei de disoluție a creuzetului. Simulările numerice arată că efectele convecției asupra transportului de impurități și asupra ratei de disoluție a creuzetului sunt mai puternice pentru valori mai mari ale coeficienților de difuzie.

- Descrierea științifică și tehnică, cu punerea în evidență a rezultatelor fazei și gradul de realizare a obiectivelor; (se vor indica rezultatele)

### 1.1. Creșterea siliciului multicristalin pentru diferiți gradienti de temperatură

Siliciul (monocristalin sau policristalin) reprezintă în prezent peste 90% din piața de materiale fotovoltaice utilizate pentru producția de energie fotovoltaică. Deși în următorii ani se așteaptă o creștere a tehnologiilor bazate pe straturi subțiri, siliciul cristalin va rămâne și în viitor o componentă majoră în construirea sistemelor PV.

Solidificarea direcțională a siliciului multi-cristalin reprezintă tehnologia industrială de producție a siliciului solar cu cea mai mare cotă de piață - 60% din producția totală. Solidificarea direcțională a siliciului fotovoltaic acoperă trei metode de creștere distincte (metoda Bridgman, metoda schimbului de căldură – HEM și variantele sale precum și metoda turnării - casting). Toate aceste metode au în comun distribuția temperaturii în care este obținut materialul cristalin (ce prezintă o zonă caldă – în care materia primă este adusă în stare topită, o zonă așa-zis adiabatică în care topitura este menținută pentru a fi stabilizată dpdv al curgerii și o zonă rece în care topitura este solidificată într-un gradient de temperatură specific), Fig. 1. Diferența dintre aceste metode este dată de modul în care se realizează solidificarea: într-un creuzet fix (metoda solidificării direcționale) sau într-un creuzet mobil (metoda Bridgman).

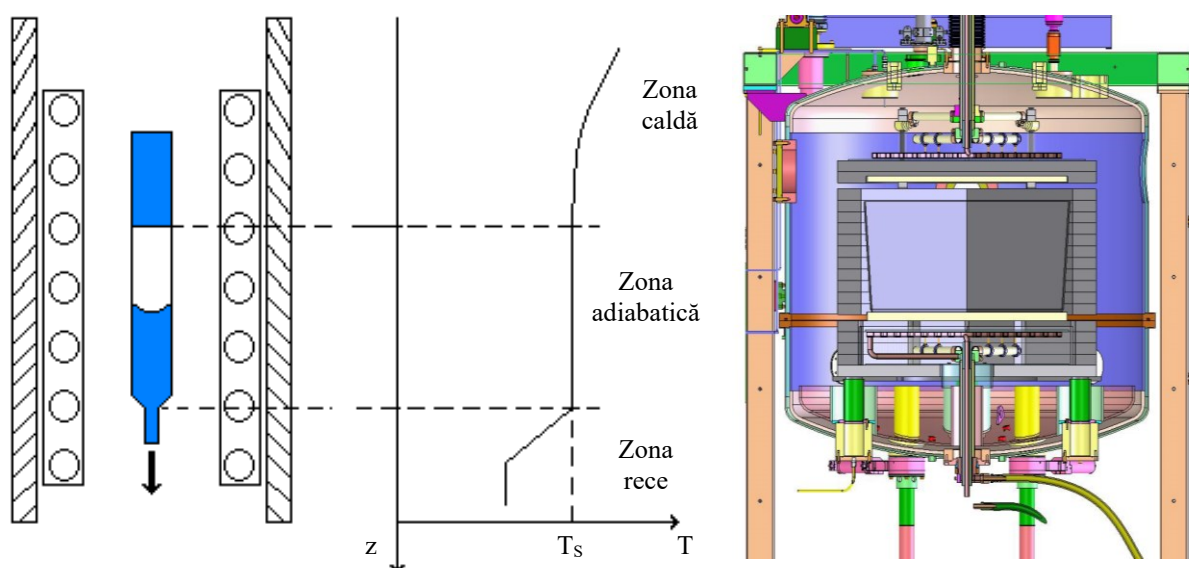


Fig. 1. Metoda Bridgman v metoda solidificării direcționale [www.cyberstar.fr].

Primul pas în realizarea obiectivului 1 al proiectului este obținerea unui cristal de siliciu cu structura multicristalină. Datorită costurilor moderate (diametrul creuzetului mic – maxim 3cm) echipamentul Bridgman din cadrul „Laboratorului de creșterea cristalelor” de la Facultatea de Fizică, Universitatea de Vest Timișoara este ideal pentru un studiu parametric. În cadrul activității 1.1 ne-am propus creșterea cristalelor de siliciu pentru doi gradienti de temperatură.

În cadrul acestui raport sunt descrise:

- principiile și modul de funcționare al metodei Bridgman de creștere a cristalelor;
- instalația Bridgman utilizată pentru obținerea cristalelor de siliciu;
- etapele procesului de obținere a cristalelor de siliciu și detalierea condițiilor de creștere (toți parametrii de creștere au fost menținuți constanți cu excepția distribuției de temperatură);
- metodele de investigare primară ale cristalelor obținute (microscopie optică);

#### Metoda Bridgman

Metoda Bridgman constă în solidificarea controlată într-un anumit câmp de temperatură (Fig. 1) a unei topituri aflate într-un creuzet. Dacă distribuția temperaturii este ca cea schițată în Fig. 1, adică prezentând o zonă caldă (unde substanța ce urmează a se solidifica este adusă în stare topită), o zonă adiabatică (unde topitura este menținută la o temperatură constantă, apropiată de temperatura de solidificare  $T_s$ ) și o zonă rece (zona de gradient – unde este asigurat gradientul de temperatură propice obținerii stării monocristaline) varianta metodei poartă numele de Bridgman – Stockbarger. Creuzetul este deplasat pe verticală cu o anumită viteză, de ordinul cm/h în cazul obținerii siliciului.

Procesul de creștere prin metoda Bridgman presupune existența unei topituri care se găsește într-un creuzet, temperatura întregului ansamblu fiind controlată în așa fel încât să conducă la o solidificare progresivă a topiturii. Elementele caracteristice metodei sunt: un sistem de încălzire care să asigure topirea materialului ce urmează să fie cristalizat; un sistem de control al temperaturii; o variantă de obținere a unui gradient de temperatură necesar solidificării; un creuzet

în care are loc cristalizarea; mediu ambiant izolat care să asigure ca procesul de solidificare să nu fie perturbat din exterior.

### **Dispozitivul experimental utilizat pentru obținerea siliciului multicristalin**

Instalația Bridgman folosită pentru obținerea siliciului policristalin (Fig. 2) a fost realizată de societatea Gero GmbH – Germania și funcționează atât în vid cât și cu gaz inert. Intervalul de presiune este de la  $5 \cdot 10^{-3}$  la 1500 mbar, presiune absolută. Gazul de lucru de la presiune atmosferică la suprapresiune este argonul. Procesul de creștere se desfășoară la o valoare constantă a presiunii. Instalația are prevăzut și un sistem de transfer de gaz cu rata de 100-1000 l/h, la presiunea absolută de 1000 mbar, ca de altfel și un sistem pentru eliminarea rapidă a gazului după evacuare.

Sistemul de pompare constă dintr-o pompă rotativă în două trepte. Incinta de creștere este securizată de o valvă de siguranță pentru suprapresiune pentru a fi protejată în cazul apariției suprapresiunii necontrolate. Instalația este prevăzută cu un sistem de detecție/poziționare care poate măsura poziția curentă a creuzetului. Rezoluția sistemului de detecție/poziționare este de ordinul 0.1mm. Motorul care stabilește viteza de tragere în timpul procesului de cristalizare este un motor în curent continuu cu o cutie de viteze special adaptată pentru viteze mici. Viteza de tragere se situează între 1 și 60 mm/h. Deplasarea, atât cu viteză mică cât și cu viteză mare se poate face atât în sus cât și în jos.

Stativul pe care este fixat creuzetul este confecționat din oțel inoxidabil și este prevăzut cu doi pereți externi care să permită curgerea fluidului de răcire (apă) de-a lungul axului și pentru a elimina căldura de la baza creuzetului. Debitul de apă poate fi ajustat pentru a crește sau a scădea viteza de răcire a dispozitivului de prindere. Temperatura apei poate fi afișată, înregistrată și arhivată cu un sistem de achiziție de date sau cu un sistem de arhivare.

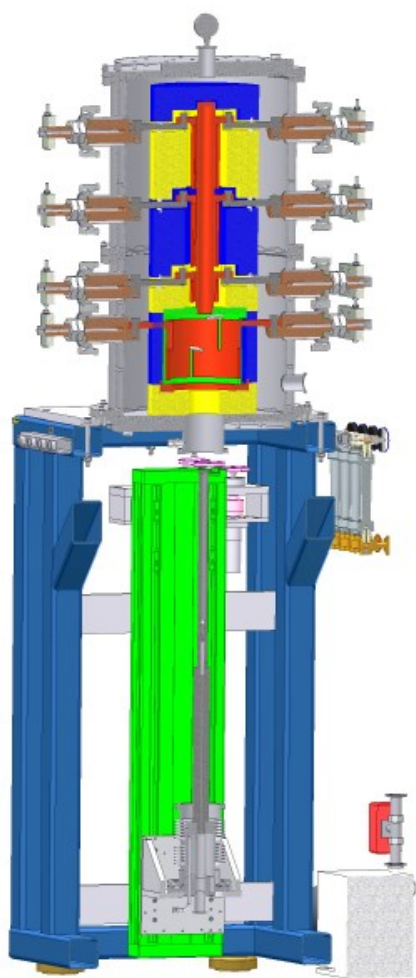


Fig. 2. Instalația Bridgman, Laboratorul de Creșterea Cristalelor, Univ. de Vest Timișoara.

Sistemul de control al instalației este asigurat de controlere de calitate. Astfel, patru controlere sunt responsabile cu menținerea unei temperaturi exacte în fiecare zonă. Alimentarea pentru zonele de încălzire este proiectată pentru aplicații de tensiune mică și intensitate mare.

Pentru a avea o imaginea cât mai bună a procesului și un sistem de arhivare a datelor ușor de folosit care să ofere posibilitatea analizei procesului mai târziu, sistemul este prevăzut cu un software specific.

Incinta de creștere poate să mențină un profil de temperatură caracteristic, determinat de 4 zone de încălzire și controlat de 4 controlere de temperatură. Valoarea măsurată a temperaturii se obține prin folosirea a 4 termocuple ce pot fi poziționate în centrul fiecărei zone calde.

Afișarea profilului de temperatură este determinată de prezența a alte trei termocuple. Primul se găsește exact sub cea mai mică zonă de încălzire. Al doilea termocuplu se află la 1cm sub primul. Al treilea termocuplu este instalat în stativul mobil care ține proba, exact sub creuzet. Acest termocuplu poate fi folosit pentru a găsi poziția ideală pentru începerea procesului de cristalizare. În timpul creșterii, acesta afișează cea mai mică temperatură din vecinătatea sămânței, care se găsește în vârful creuzetului.

### ***Determinarea gradientului de temperatură necesar obținerii siliciului policristalin***

Siliciul are punctul de topire între în jur de 1685K, valoarea aceasta putând varia în funcție de proveniența materiei prime și a conținutului de impurități.

Creșterea siliciului policristalin prin metoda Bridgman presupune cristalizarea din topitură. Răcirea se efectuează treptat în cuptor, cu un gradient de temperatură cuprins între 10 - 20°C/cm. Găsirea parametrilor potriviți are o importanță primordială pentru cristalul ce urmează să fie crescut. Un gradient prea mare de temperatură poate cauza tensiuni în cristal mai mari decât cele critice, ducând la apariția de fracturi în cristal. Acest lucru este reliefat în cazul unei răcirii bruște și accidentale în Fig. 3.

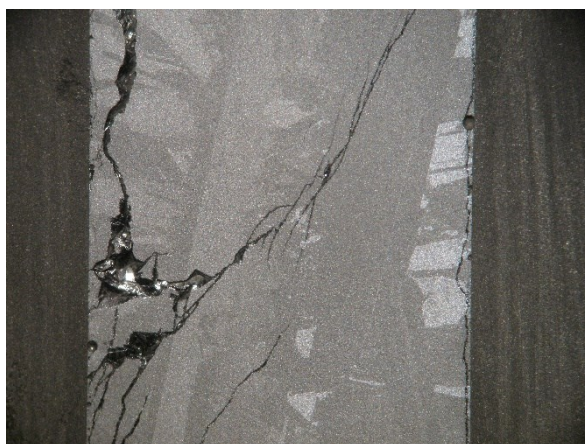


Fig. 3. Tensiuni în cristalele de Si.

Optimizarea ratei de răcire sporește calitățile materialului cristalin. Distribuția temperaturii, precum și fluctuațiile de temperatură din interiorul cuptorului pot fi măsurate pe parcursul procesului de creștere utilizând un aranjament de termocuple sau / și un termocuplu mobil. Măsurătorile primare realizate până acum au scopul de a optimiza parametrii procesului de creștere. Totodata ele pot fi utilizate pentru verificarea modelelor numerice.

Rezultatele ce vor fi analizate în continuare prezintă distribuția temperaturii în funcție de poziția elementelor rezistive (patru rezistențe), care asigură încălzirea instalației de tip Bridgman de creșterea a siliciului policristalin. Acest lucru este important în determinarea gradientului de temperatură potrivit, fără de care procesul de cristalizare nu ar avea loc.

În Fig. 4. sunt prezentate cele 4 rezistențe din grafit care asigură încălzirea sistemului și sunt marcate de asemenea pozițiile în care se regăsesc cele 4 termocuple care asigură controlul termic al instalației. Trebuie precizat faptul că vîrfurile celor 4 termocuple utilizate pentru controlul temperaturii în instalația de creștere sunt situate în partea exterioară retortei, din acest motiv va exista o diferență între temperaturile impuse pe rezistențe și valoarea temperaturii măsurate de-a lungul axei de simetrie a instalației.

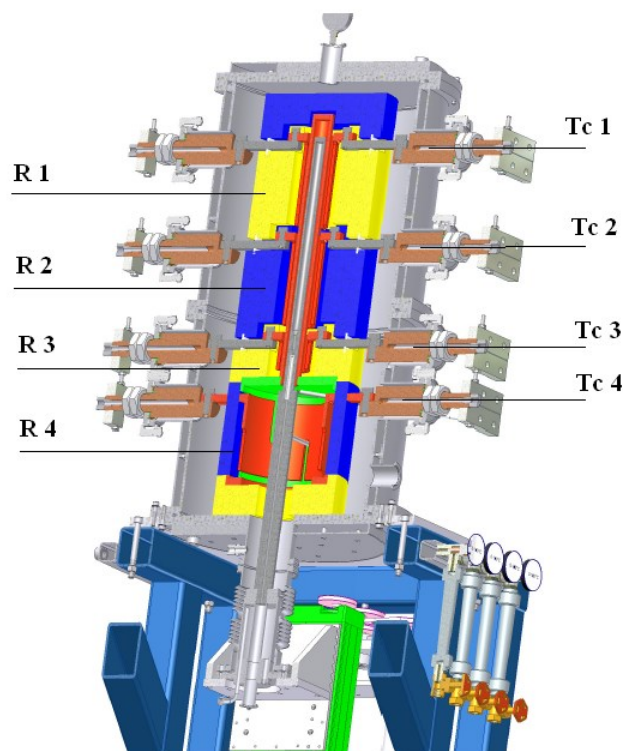


Fig. 4. Reprezentarea grafică a poziției celor 4 rezistențe și a celor 4 termocuple utilizate pentru controlul temperaturii.

În vederea creșterii cristalelor de Siliciu, într-o primă fază a fost determinat profilul temperaturii în instalație. În tabelul 1 sunt prezentate toate încercările efectuate pentru determinarea profilului de temperatură necesar obținerii siliciului policristalin. Au fost efectuate 8 măsurători, durata medie de realizare a unui astfel de experiment fiind de 18 ore.

Tabelul 1. Valorile temperaturilor impuse pe cele 4 rezistențe în vederea determinării profilului de temperatură necesar obținerii siliciului policristalin.

| Nr. Crt. | Data (Identificare gradient) | T (R1) (°C) | T (R2) (°C) | T (R3) (°C) | T (R4) (°C) |
|----------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 1        | 05.10.2010                   | 1370        | 1370        | 1385        | 1130        |
| 2        | 17.10.2010                   | 1370        | 1370        | 1385        | 1130        |
| 3        | 26.10.2010                   | 1370        | 1370        | 1375        | 1120        |
| 4        | 26.10.2010                   | 1370        | 1370        | 1385        | 1130        |
| 5        | 03.11.2010                   | 1370        | 1370        | 1395        | 1140        |
| 6        | 08.11.2010                   | 1360        | 1370        | 1400        | 1130        |
| 7        | 14.11.2010                   | 1380        | 1360        | 1360        | 1140        |
| 8        | 16.11.2010                   | 1370        | 1360        | 1355        | 1125        |

În partea superioară a profilului de temperatură trebuie asigurate condițiile necesare topirii substanței ce urmează a fi solidificate și o zonă de temperatură constantă, valoare apropiată temperaturii de solidificare. În zona caldă valoarea maximă a temperaturii trebuie să nu fie cu mult peste punctul de solidificare al materiei prime (15-20K) pentru a împiedica vaporizarea acesteia și pentru a limita la maxim reacțiile chimice din incinta de creștere, reacții a căror dinamică crește odată cu creșterea temperaturii.

În Fig. 5 este reprezentată distribuția temperaturii pentru 3 situații distincte.

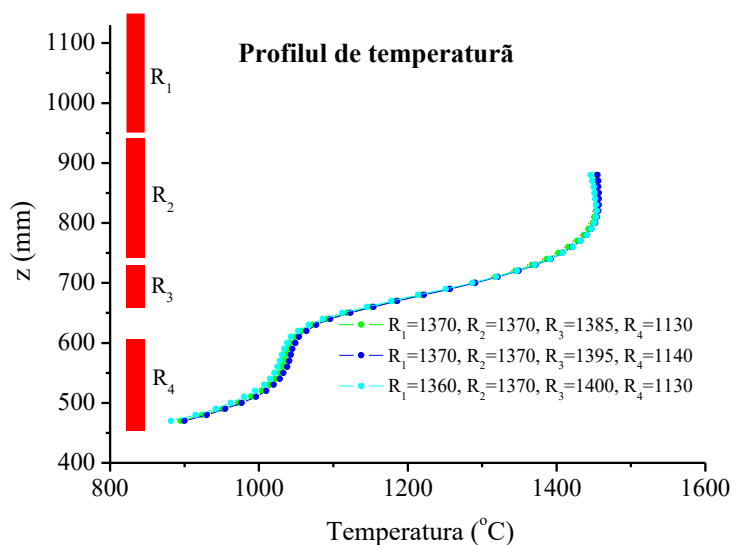


Fig. 5. Determinarea zonei calde și a zonei adiabatică pentru obținerea siliciului policristalin.

Se observă că zona adiabatică este menținută pe o lungime mai mare de 50mm ceea ce denotă o stabilitate foarte bună a dispozitivului termic. Valoarea temperaturii caracteristice zonei adiabatică este mai mare decât temperatura impusă pe rezistențe cu 80°C, punând în evidență rolul ecranelor dar mai ales al retortei în menținerea temperaturii pe axul central al instalației de creștere. Ca și o observație generală, profilul de temperatură nu a putut fi măsurat până în partea superioară a rezistenței R1 deoarece nu am dispus de un termocuplu atât de lung. Este însă evident că zona neinvestigată păstrează aceleași caracteristici termice, și anume o temperatură constantă, egală ca valoare cu cea măsurată de-a lungul rezistenței R2.

După cum precizăm și mai devreme, obținerea unui material de calitate necesită existența unui gradient de temperatură cu o valoare de 10-20°C/cm și a unei zone de răcire lente, care să nu permită tensionarea termică, și apoi implicit mecanică a cristalului obținut.

Din examinarea Fig. 5 se poate constata că elementul esențial în obținerea gradientului de temperatură corect îl va juca valoarea temperaturii impuse pe rezistența R4.

În Fig. 6 este prezentată distribuția optimă a temperaturii al cărui profil a fost utilizat pentru obținerea siliciului policristalin.

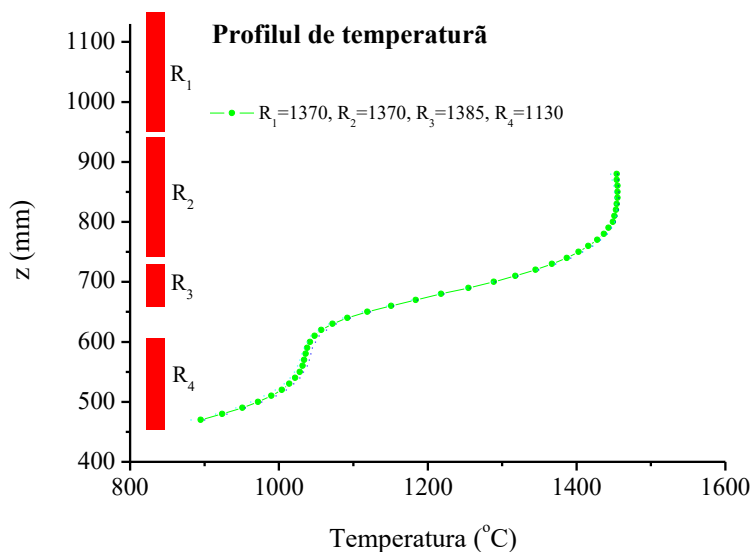


Fig. 6. Distribuția temperaturii de-a lungul axei de simetrie a instalației în cazul obținerii siliciului policristalin.

În această situație, pentru o lungime de minim 50mm se asigură un gradient de temperatură de 11°C/cm. Răcirea se face într-un gradient de temperatură de 22°C/cm.

Studiul influenței gradientilor de temperatură necesar obținerii siliciului policristalin a fost realizat prin 2 experimente în timpul cărora a fost studiată influența celor 4 rezistențe asupra profilului de temperatură. Principalele concluzii sunt:

- instalația este foarte stabilă din punct de vedere termic;
- retorta ajută la omogenizarea câmpului termic și la obținerea unei zone adiabactice pe o lungime destul de mare;
- caracteristicile geometrice ale rezistenței R4 ce impun o serie de restricții (temperatura maximă posibilă pe rezistența R4 este de 1200°C) au dus la numărul mare de experimente deoarece am fost nevoiți să modificăm doi parametri ( $T(R3)$ ,  $T(R4)$ ) în loc de unul singur ( $T(R4)$ );
- profilul de temperatură determinat și considerat a fi optim este menținut cu ușurință pe durata unui proces de creștere.

### **Obținerea siliciului policristalin pentru diferiți gradienti de temperatură**

În continuare sunt prezentate cristalele siliciu obținute prin metoda Bridgman pentru doi gradienti de temperatura (11K/cm și 4.5 K/cm) gradienti de temperatură și rezultatele caracterizărilor primare care ne permit punerea în evidență a grăunțelor și a limitelor de grăunțe (prin microscopie optică).

#### Materia primă utilizată

Siliciul se găsește în natură în două forme cristaline, hexagonală și cubică (Fig. 7), fiecare cu un spectru de difracție caracteristic, cu maxime de difracție specifice.

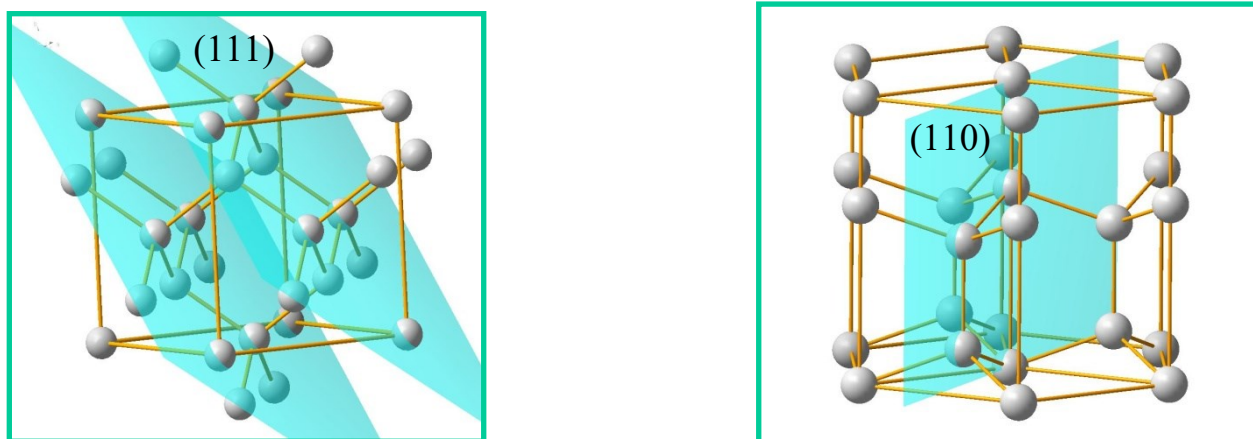


Fig. 7. Structura cristalografică a siliciului: a. cubică; b. hexagonală.

Materia primă utilizată a fost investigată prin difractometrie cu raze X iar rezultatul a scos în evidență faptul că materia primă utilizată în acest studiu prezintă o structură cubică (Fig. 8).

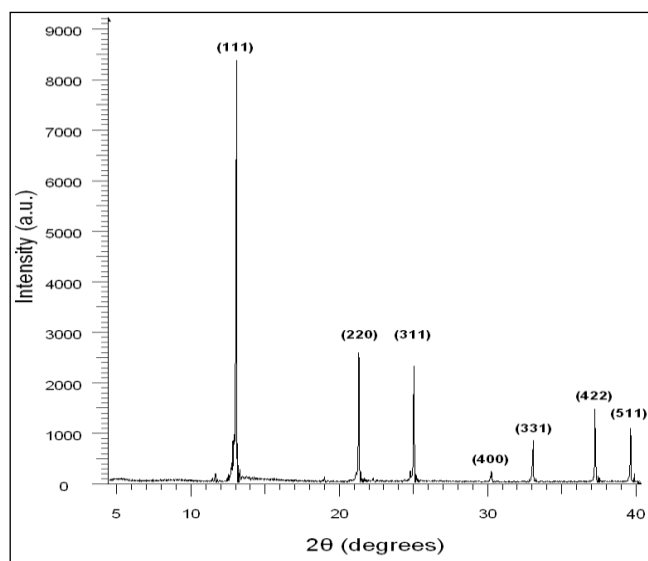


Fig. 8. Spectrul de difracție al materiei prime. Maximele obținute scot în evidență structura cubică a materialului utilizat.

### Observații generale

- Cristalele de siliciu obținute nu au putut fi extrase complet din creuzetul din grafit datorită aderenței dintre siliciu și grafit (Fig. 9).
- Structura cristalelor obținute este una policristalina
- Grosimea creuzetului utilizat este de 5,85 mm, o grosime inferioară (2,5 mm de exemplu) ducând la spargerea creuzetului (Fig. 10). Cauzele vor fi investigate în etapele următoare ale proiectului.



Fig. 9.  
Aderența siliciu policristalin / creuzet grafit.



Fig. 10.  
Distrugerea creuzetului cu grosimea de 2,5 mm în timpul procesului de creștere.

Primul cristal crescut (Proba 1 - gradient 11K/cm )1 (Fig. 11)



Fig. 11. Siliciu policristalin, proba 1.

**Parametrii de creștere:**

|                            |                     |                     |
|----------------------------|---------------------|---------------------|
| Creuzet:                   | Material:           | Grafit spectral pur |
|                            | Diametrul exterior: | 25,2 mm             |
|                            | Diametrul interior: | 13,5 mm             |
| Materia primă:             | Siliciu:            | structură cubică    |
|                            | Cantitate:          | m = 21,798 g        |
| Atmosfera de creștere:     | Argon:              | p = 1 atm           |
| Caracteristici geometrice: | Diamterul:          | d = 13,5 mm         |
|                            | Lungimea:           | L = 72 mm           |
| Viteza de creștere:        |                     | 10 mm/h             |
| Gradientul de temperatură: | zona caldă:         | 11°C/cm             |
|                            | zona rece:          | 22°C/cm             |
| Durată experiment:         |                     | 29 h                |

### Observații experimentale:

Microscopie optică – punerea în evidență a grăunților și a limitelor de grăunți.

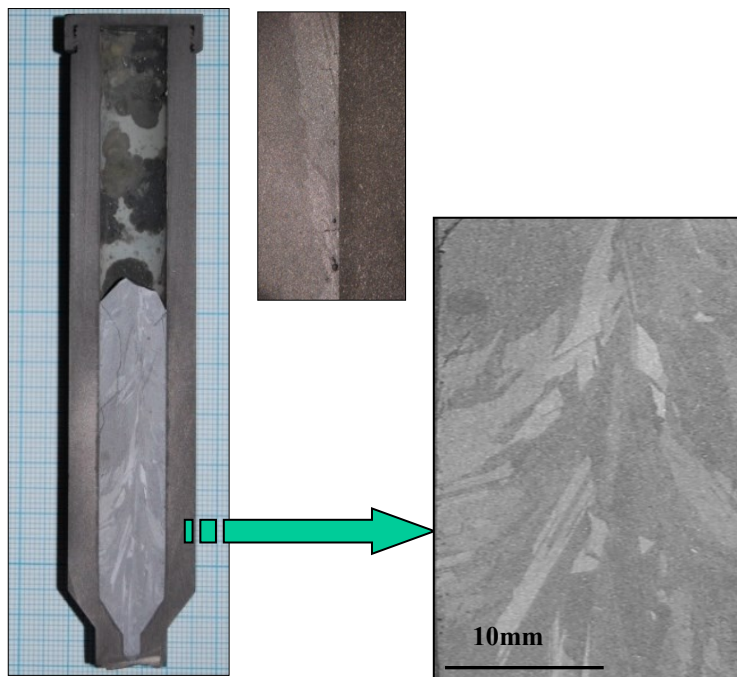


Fig. 12. Siliciu policristalin, proba 1. Punerea în evidență a grăunților și a limitelor de grăunți.

### Observații generale:

- Siliciul multicristalin obținut prezintă zone monocristaline bine individualizate puse în evidență prin observații de microscopie optică.
- Cristalul crescut nu prezintă indicii de tensionare.
- În următoarele etape va fi efectuată o caracterizare completă a probelor obținute (difracție raze X, FTIR, etc).

Al doilea cristal crescut (Proba 2 - gradient 4.25K/cm )1 (Fig. 13)



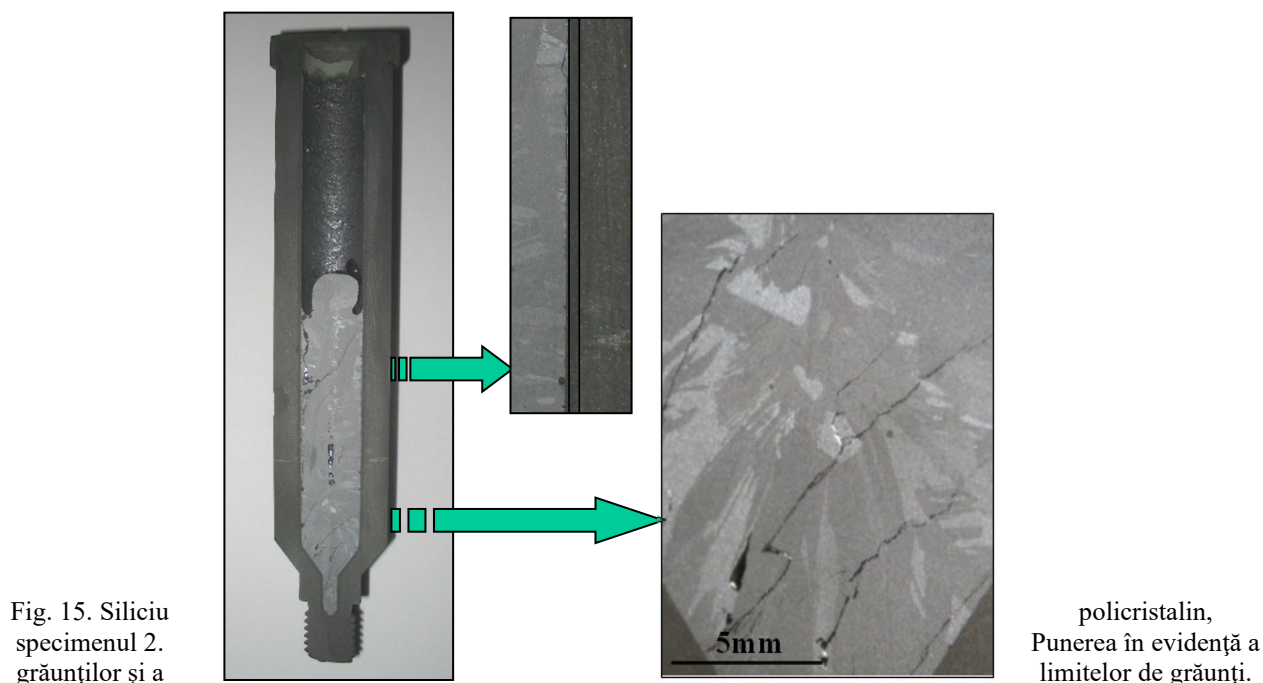
Fig. 13. Siliciu policristalin, Proba 2.

### Parametrii de creștere:

|                            |                     |                     |
|----------------------------|---------------------|---------------------|
| Creuzet:                   | Material:           | Grafit spectral pur |
|                            | Diametrul exterior: | 25,2 mm             |
|                            | Diametrul interior: | 13,5 mm             |
| Materia primă:             | Siliciu:            | structură cubică    |
|                            | Cantitate:          | m = 21,48 g         |
| Atmosfera de creștere:     | Argon:              | p = 1 atm           |
| Caracteristici geometrice: | Diamterul:          | d = 13,5 mm         |
|                            | Lungimea:           | L = 75 mm           |
| Viteza de creștere:        |                     | 10 mm/h             |
| Gradientul de temperatură: | zona caldă:         | 4,25°C/cm           |
|                            | zona rece:          | 12 °C/cm            |
| Durată experiment:         |                     | 29 h                |

### Observații experimentale:

Microscopie optică – punerea în evidență a grăunților și a limitelor de grăunți.



### Observații generale:

- Siliciul multicristalin obținut prezintă zone monocristaline bine individualizate puse în evidență prin observații de microscopie optică.
- Cristalul prezintă indicii de tensionare cauzate de răcirea necorespunzătoare. Cu toate ca gradientul de temperatura a fost corespunzător, se pare ca temperatura in zona calda a fost prea scazuta. Incercarile urmatoare vor pastra acest gradient dar se va mari temperatura in zona calda.

### **Concluzii**

În urma studiului efectuat putem menționa următoarele:

- au fost identificate condițiile optime necesare obținerii siliciului multicristalin prin metoda Bridgman;
- au fost obținute 2 cristale, pentru diferiți gradienti de temperatură;
- Cristalele obținute au fost investigate primar prin microscopie optică (pentru identificarea grăunților și a limitelor de grăunți)
- primele analize arată că siliciul multicristalin obținut permite studiul investigațiilor propuse în cadrul proiectului.

## 2.1 Construirea modelului global 2-dimensional a instalatiei pilot realizata la INES-CEA

### Introducere

Solidificarea direcțională este cea mai importantă metodă industrială folosită la producerea de siliciu policristalin pentru celule solare. În ultimii ani, odată cu creșterea cererii de siliciu solar policristalin, o problemă importantă în industrie o reprezintă reducerea costurilor pentru consumabile și echipamente în special prin reutilizarea creuzetelor și reducerea diferitelor contaminări. Proprietățile siliciului policristalin, ca timpul de viață al purtătorilor minoritari sau lungimea de difuzie, proprietăți importante pentru eficiența celulei solare, sunt corelate cu conținutul și apariția de C, N, O, metale și dopanți accidentali, precum și defecte structurale (dislocații, limite de grăunți) și interacțiunile dintre ele [1-3]. Contaminarea cu C și N a siliciului va duce la formarea de precipitații de SiC și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> în topitură și în cristal [4-8]. Acești precipitați pot duce la defecte în celulele solare. Există trei surse importante de dopanți în lingouri: conținutul de impurități din materia primă, disoluția care apare în creuzet și elementele de încălzire. Prin urmare, calculul ratei de disoluție a creuzetului este foarte important. S-a arătat deja că convecția topiturii joacă un rol important pentru forma interfeței [9,10] și pentru distribuția de dopanți [4, 5, 11]. Este de așteptat să joace un rol important și pentru rata de disoluție a creuzetului. O rată de disoluție ridicată poate afecta straturile protectoare și concentrația de impurități din topitură. Nu sunt rezultate consemnate în literatură în legătură cu influența convecției asupra ratei de disoluție. Unul dintre parametrii importanți pentru difuzia dopanților în topitura de siliciu este coeficientul de difuzie. Deoarece acest tip de constantă de material este foarte dificil de măsurat la temperatura de topire, simulările numerice pot fi afectate de erori ale constantelor de difuzie. Pe de altă parte, coeficienții de difuzie pentru C, N și O sunt foarte apropiați, între  $2 - 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  [5,11]. Scopul acestei lucrări este de a investiga influența pe care convecția o are asupra ratei de disoluție pentru diferite valori ale coeficienților de difuzie din intervalul menționat anterior.

Pentru a înțelege rolul convecției libere asupra ratei de disoluție a fost dezvoltat un model tridimensional simplificat pentru solidificarea direcțională a siliciului într-o matriță și ne-am concentrat pe calculul ratei de disoluție a creuzetului pentru diferite valori ale constantelor de difuzie. Pentru simulările numerice s-a folosit programul STHAMAS3D. STHAMAS3D a fost folosit anterior cu succes pentru simulări locale ale convecției topiturii în diverse configurații de creștere de cristale. S-a luat în considerare o matriță de creștere de dimensiunii tipice,  $68 \times 68 \times 25 \text{ cm}^3$ . Rata de disoluție a creuzetului este estimată din masa totală de dopanți ce se găsește în topitură după o anumită perioadă de timp. Pentru a înțelege influența pe care convecția topiturii o are asupra ratei de disoluție a creuzetului este luat în considerare și cazul în care convecția topiturii se neglijează (se calculează numai difuzia).

### Modelul numeric

Domeniul computațional folosit în simulările 3D locale este prezentat în fig.1. Domeniul constă din topitură și cristal de siliciu.

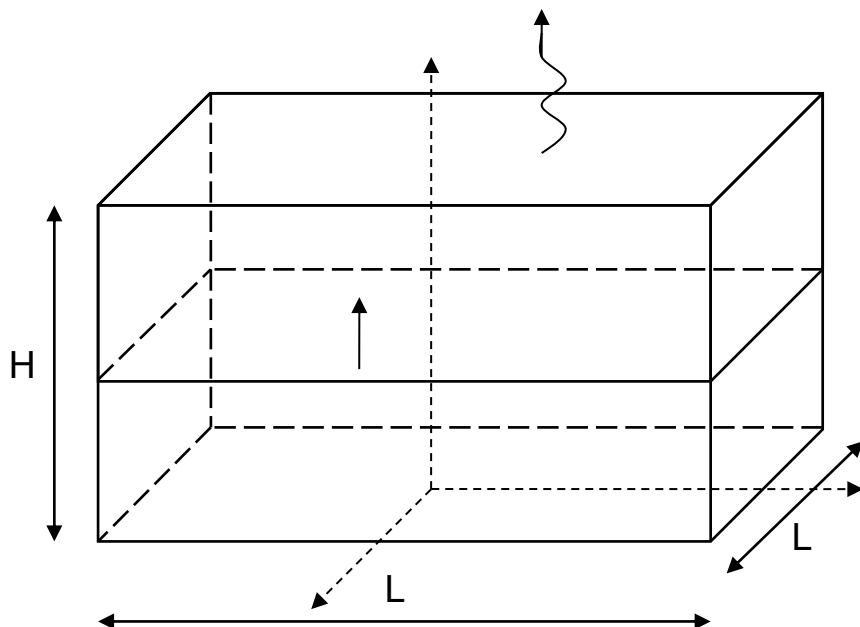


Figura 1: Figură schematică a modelului 3D local pentru procesul de turnare a lingourilor de siliciu

Curgerea fluidului este descrisă de ecuațiile tridimensionale pentru masă, impuls, transportul căldurii și difuzie. Pentru un fluid Newtonian incompresibil într-un sistem de coordonate cartezian aceste ecuații iau forma:

$$\nabla \vec{u} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} - \mu \nabla^2 \vec{u} = -\nabla p - \vec{f} \quad (2)$$

$$\rho C_p \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) T \right] - k \nabla^2 T = 0 \quad (3)$$

$$\rho \left[ \frac{\partial c}{\partial t} + (\vec{u} \cdot \nabla) c \right] - D \nabla^2 c = 0 \quad (4)$$

Unde  $\rho$  densitatea fluidului,  $\vec{u}$  este viteza fluidului,  $p$  presiunea,  $C_p$  capacitatea calorică,  $k$  conductivitatea termică,  $c$  este concentrația de dopanți și  $D$  coeficientul de difuzie al dopanților în topitură. Aproximarea Boussinesq pentru un fluid incompresibil este luată în considerare pentru a descrie termenul de forță din ecuația impulsului:  $\vec{f} = \rho(T_{ref}) \vec{g} \beta (T - T_{ref})$ .

Vitezele fluidului de-a lungul frontierelor corespunzătoare creuzetului și cristalului sunt fixate la  $\vec{v} = 0$ . De-a lungul suprafeței topituri este impusa condiția de “suprafața liberă”. Temperaturile de-a lungul peretelui vertical lateral și la bază sunt fixate. S-a folosit un gradient de temperatură de  $G_m = 2 K/cm$  în topitură și de  $G_c = 10 K/cm$  în solid. La suprafața liberă s-a aplicat un schimb radiativ cu temperatura ambientală de  $T_{rad} = 1713 K$ .

La interfața lichid-solid se consideră generarea de căldură latentă pentru viteza de cristalizare considerată:

$$k_s \nabla T|_s - k_L \nabla T|_L = u_g \rho_s \Delta H \quad (5)$$

unde  $k_s$  și  $k_L$  reprezintă conductivitățile termice din solid și lichid,  $u_g$  este viteza de creștere setată la 10 mm/h pentru simulările noastre și  $\Delta H$  este căldura latentă.

De asemenea, segregarea a fost luată în considerare la interfața solid-lichid:

$$\rho_s D_s \nabla c|_s - \rho_L D_L \nabla c|_L = (1 - k_0) u_g c_L \rho_s \quad (6)$$

cu observația că nu s-a calculat concentrația de dopanți din cristal.

Coeficientul de segregare,  $k_0$ , a fost fixat la  $7 \cdot 10^{-2}$  [11], valoare caracteristică pentru carbon, și a fost fixată pentru toate valorile coeficienților de difuzie.

Pentru coeficienții de difuzie a dopanților în topitura de siliciu s-au folosit patru valori diferite:  $D_L = 0.5 \cdot 10^{-8} m^2/s$ ;  $D_L = 2 \cdot 10^{-8} m^2/s$ ;  $D_L = 3 \cdot 10^{-8} m^2/s$  și  $D_L = 5 \cdot 10^{-8} m^2/s$ , valori caracteristice pentru impuritățile găsite în lingourile de siliciu obținute printr-un proces de turnare în matrițe. Concentrația de dopanți este fixată de-a lungul pereților laterali și este fixată la  $9.1 \cdot 10^{18} atoms/cm^3$  care reprezintă solubilitatea carbonului la temperatura de topire a siliciului [12].

La suprafața liberă, pentru dopanți, a fost impusă o condiție de flux zero. Concentrația de dopanți inițială din topitură este fixată la zero.

Toate celelalte proprietăți ale materialelor folosite în simulări sunt date în tabelul 1.

| Proprietatea fizică              | Valoarea             | Unitatea          |
|----------------------------------|----------------------|-------------------|
| <b>Si topitură</b>               |                      |                   |
| Densitate                        | $2.52 \cdot 10^3$    | kg/m <sup>3</sup> |
| Viscozitate dinamică             | $7.56 \cdot 10^{-4}$ | Ns/m <sup>2</sup> |
| Conductivitate termică           | 60.6                 | W/mK              |
| Căldură specifică                | 911.                 | J/kgK             |
| Coeficient de expansiune termică | $1.44 \cdot 10^{-4}$ | K <sup>-1</sup>   |
| Coeficient Marangoni             | $-4 \cdot 10^{-4}$   | N/Km              |
| <b>Si solid</b>                  |                      |                   |
| Densitate                        | $2.52 \cdot 10^3$    | kg/m <sup>3</sup> |
| Conductivitate termică           | 22.                  | W/mK              |
| Căldură specifică                | 927.                 | J/kgK             |
| Coeficient de expansiune termică | $1.44 \cdot 10^{-4}$ | K <sup>-1</sup>   |
| Căldură latentă                  | $158.7 \cdot 10^4$   | J/kg              |

Table 1: Proprietăți de material folosite în simulările numerice

Pentru sistemul dat numărul Grashof  $Gr$  este aproximativ  $10^9$ .

Calculule dependente de timp au fost efectuate folosind softul STHAMAS3D care a fost dezvoltat la Laboratorul de Creșterea Cristalelor din Erlangen și care a fost folosit deja pentru simularea convecției în configurații de solidificare direcțională [9]. Procedura de discretizare a STHAMAS3D este bazată pe metoda volumului finit. Algoritmul SIMPLE este aplicat pentru corecții ale presiunii, iar metoda Euler implicită este utilizată pentru integrări dependente de timp. În schema noastră numerică nu s-au luat în considerare modele de turbulență.

Rețeaua computațională neortogonală structurată pe blocuri este subîmpărțită în două blocuri cu o îndesire a rețelei locale la pereți pentru a rezolva straturile limită. Rețeaua se compune în mod tipic, în topitură, din 512.000 volume de control care sunt suficiente pentru a rezolva cele mai importante proprietăți ale curgerii.

Pentru a obține o soluție realistă pornind de la o soluție inițială arbitrară, s-au simulat 3600 de secunde de timp real cu un pas de timp de 0.1 secunde. Prin urmare este nevoie de o putere de calcul imensă pentru a realiza studiul parametric în condițiile date. Simulările 3D dependente de timp au fost realizate pe un cluster HP-AMD-Opteron 2.2GHz (1 Gbit/s switched) cu 12 noduri, folosind o versiune paralelizată a STHAMAS3D.

### Rezultatele simulărilor

Pentru a înțelege influența convecției asupra ratei de disoluție, întâi au fost efectuate simulări dependente de timp pentru un regim pur difuziv (fără convecție). Rata de disoluție a creuzetului este descrisă de întreaga masă de dopanți găsită în topitură după o perioadă de timp:  $\text{Dopant mass} = \int_V c dV$ .

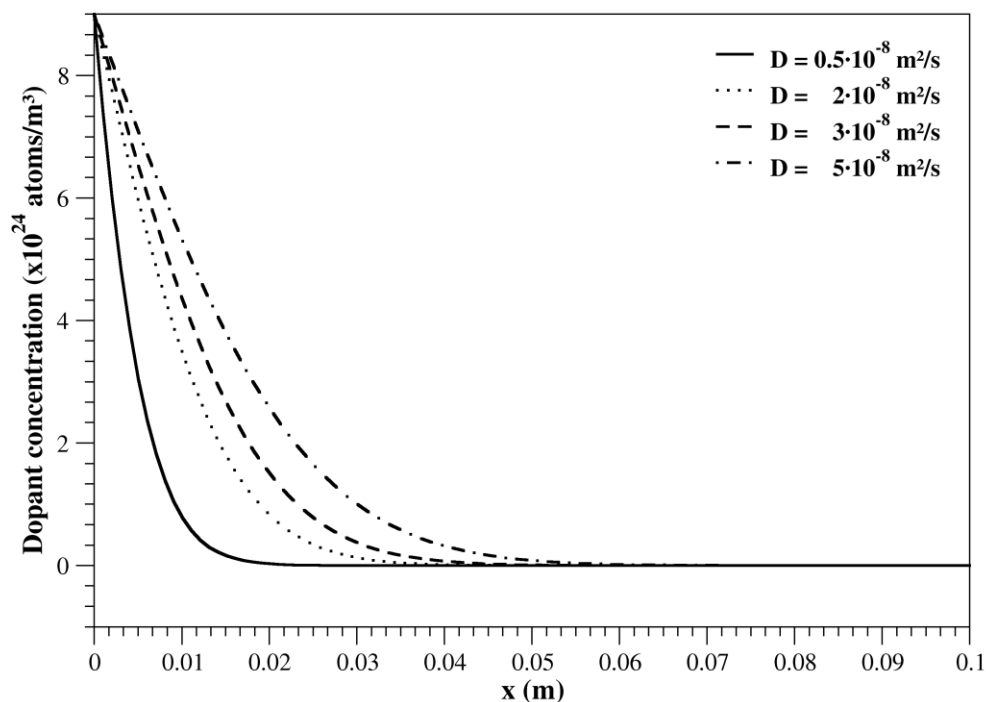


Figura 2: Concentrația de dopanți de-a lungul axei Ox pentru diferite valori ale coeficienților de difuzie

Simulările dependente de timp au fost efectuate timp de 1 oră în timp real și masa de dopanți a fost calculată la fiecare 100 s. Se observă din figura 2 că lungimea de difuzie a dopanților în siliciu crește odată cu creșterea coeficienților de difuzie. Lungimea de difuzie după o oră este aproximativ 2 cm pentru  $D=0.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  și aproximativ 5.5 cm pentru  $D=5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ .

De asemenea, se observă din fig.4a că în cazul unui regim pur difuziv masa totală de dopanți găsită în topitură după o perioadă de timp crește ușor cu creșterea coeficientului de difuzie. De asemenea, din figura 6 se observă o creștere ușoară a ratei de disoluție.

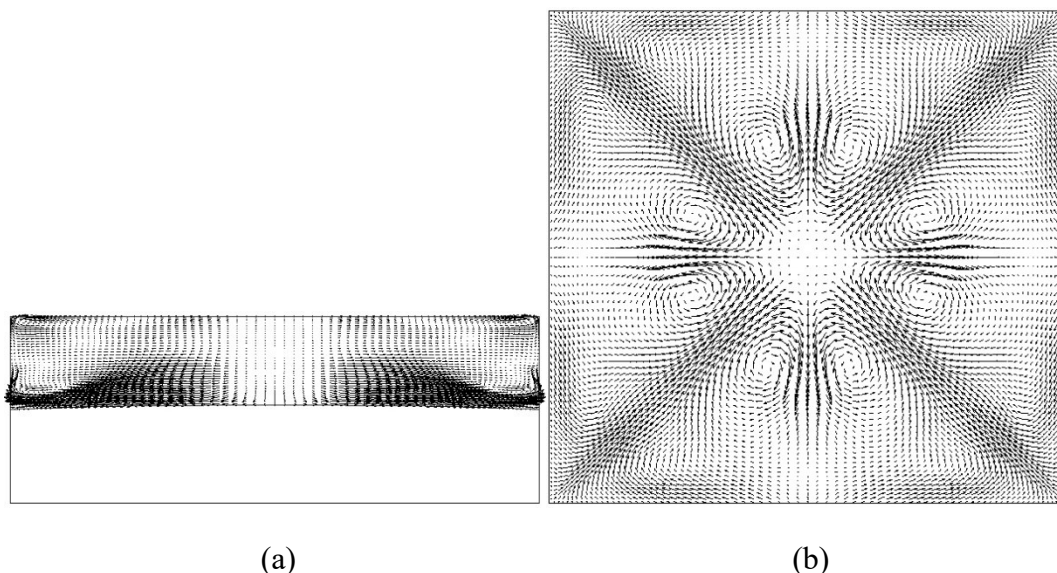


Figura 3: Câmpul vitezelor în (a) secțiune xOz și (b) secțiune xOz la jumătate din înălțimea topirii

Simularea numerică variabilă a convecției topirii s-a efectuat pentru configurația descrisă în capitolul anterior. S-a obținut o curgere liberă clasică generată de deflecția interfeței. În secțiunea verticală (planul Oxz, fig.3a.) se observă două zone principale de convecție: una lângă suprafața liberă generată de gradientii de temperatură radiali de la suprafața liberă și una lângă interfață generată de deflecția interfeței. Viteza maximă a curgerii în zona din apropierea interfeței este 0.4 cm/s. Aceasta este o imagine tipică a modelului de convecție compus din două zone principale de convecție lângă interfața s-l. Componentele vitezei în planul xOy la mijlocul înălțimii topirii (fig. 3b) arată în mod clar cum curgerea fluidului transportă dopanți dinspre pereții creuzetului spre mijlocul topirii. Prin urmare este de așteptat ca o cantitate mai mare de dopanți să se găsească în topitură în cazul în care convecția este luată în considerare față de regimul pur difuziv. Acest comportament poate fi observat în fig.5: concentrația de dopanți din topitură după o oră este mai mare atunci când convecția este luată în considerare (linia punctată) decât în cazul pur difuziv (linia continuă). De asemenea, din fig. 4b se observă ca masa totală de dopanți după o perioadă de timp crește puternic odată cu creșterea coeficienților de difuzie.

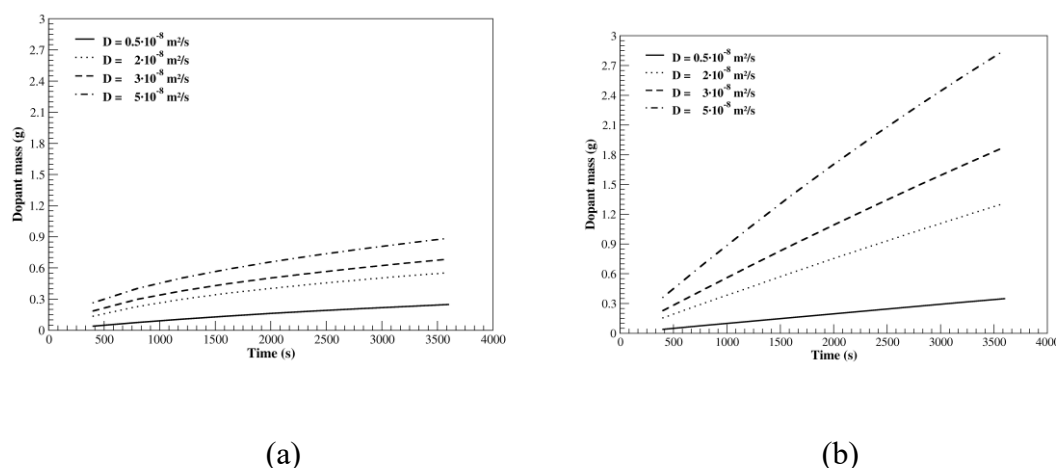


Figura 4: Evoluția în timp a masei de dopanți pentru diferite valori ale coeficienților de difuzie: a) fără convecție; b) cu convecție

Fig.6 arată că rata de disoluție crește mai mult în prezența convecției topirii mai ales pentru valori mari ale coeficienților de difuzie. Pentru  $D=5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  rata de disoluție a creuzetului este de 4 ori mai mare decât în cazul pur difuziv. Pentru  $D=0.5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$  factorul de multiplicare este de doar 1.5.

Prin urmare se pare spune că rata de disoluție a creuzetului și transportul impurităților sunt dependente de coeficientul de difuzie. Acest efect este mai puternic pentru valori mai mari ale coeficienților de difuzie.

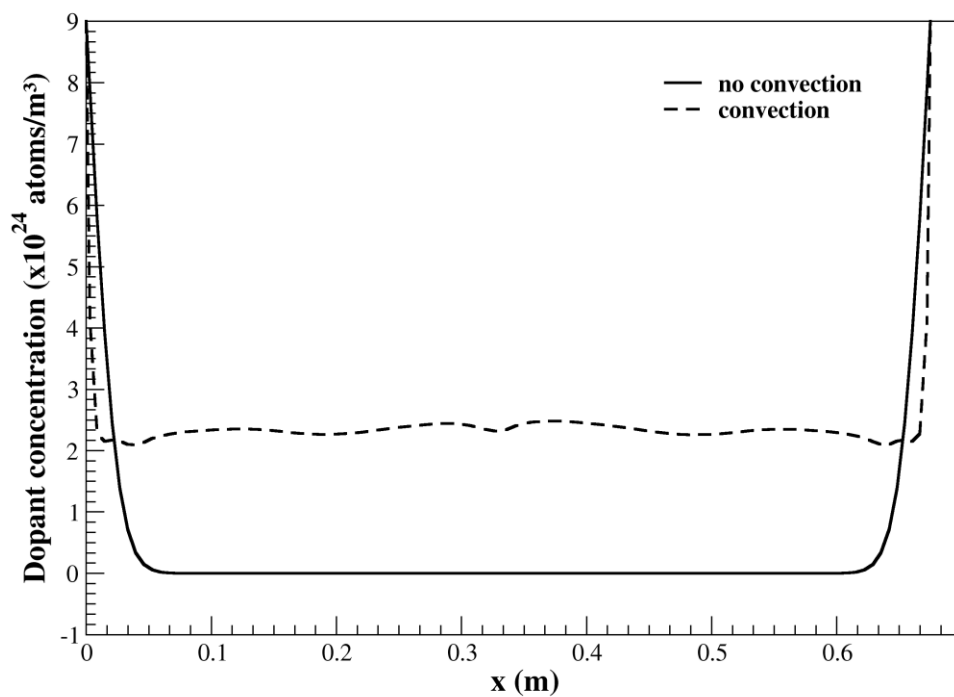


Figura 5: Concentrația de dopanți la jumătate din înălțimea topiturii de-a lungul lungimii topiturii

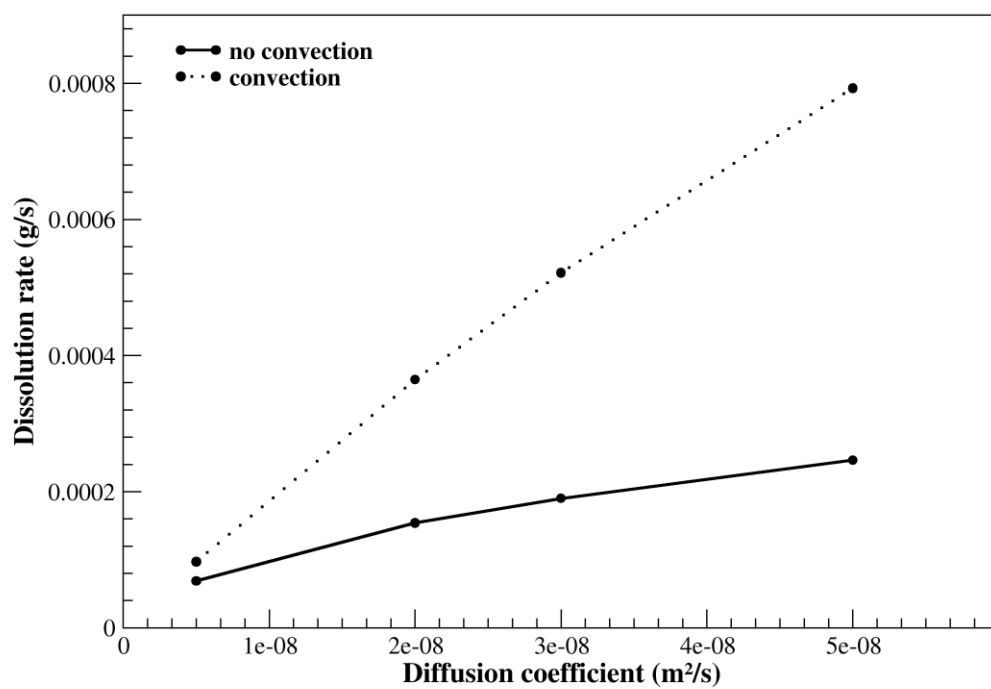


Figura 6: Rata de disoluție a creuzetului pentru cazurile cu și fără convecție

## Concluzii

S-a analizat difuzia impurităților de la pereții creuzetului în topitură folosind modelarea numerică. Pentru o înțelegere fundamentală a influenței convecției asupra transportului de impurități și asupra ratei de disoluție a creuzetului s-au considerat două cazuri: un caz în care convecția a fost neglijată (regim pur difuziv) și un caz în care s-a luat în considerare convecția. S-a găsit că transportul impurităților dinspre pereții creuzetului în topitură este accelerat de convecție și că acesta duce la o creștere a ratei de disoluție a creuzetului. Simulările numerice arată că efectele convecției asupra transportului de impurități și asupra ratei de disoluție a creuzetului sunt mai puternice pentru valori mai mari ale coeficienților de difuzie.

## Referințe:

- [1] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido, S. Tsurekawa, Electron-beam-induced current study of grain boundaries in multicrystalline silicon, *Journal of Applied Physics* 96 (10) (2004) 5490-5495.
- [2] T. Buonassisi, et al., Chemical Natures and Distributions of Metal Impurities in Multicrystalline Silicon Materials, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 14 (2006) 513-531.
- [3] C. Reimann, M. Trempa, J. Friedrich, G. Müller, About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feedstock, *Journal Of Crystal Growth* 312 (2010) 1510-1516.
- [4] B.Gao, S. Nakano, K. Kakimoto, Global Simulation of Coupled Carbon and Oxygen Transport in a Unidirectional Solidification Furnace for Solar Cells, *Journal of Electrochemical Society* 157(2010)2, H153-H159.
- [5] C. Reimann, M. Trempa, T. Jung, J. Friedrich, G. Müller, 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 (2010) 878-885.
- [6] A. K. Soiland, E. J. Ovreliid, T. A. Engh, O. Lohne, J. K. Tuset, O. Gjerstad, SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> inclusions in multicrystalline silicon ingots, *Materials Science In Semiconductor Processing* 7 (2004) 39-43.
- [7] A. Lawerenz, et.al., Infrared Transmission Investigations of Rod - Like Defects in Multicrystalline Silicon, *Solid State Phenomena* 95-96 (2004) 501-506.
- [8] C. Reimann, T. Jung, J. Friedrich, G. Mueller, The importance of convective heat and mass transfer for controlling material properties in ingot casting of multicrystalline-silicon for photovoltaic applications in: *Proceedings of the 33rd IEEE PVSC*, 2008, pp. 1795-1800.
- [9] D. Vizman, J. Friedrich, G. Mueller, 3D time-dependent numerical study of the influence of the melt flow on the interface shape in a silicon ingot casting process, *Journal Of Crystal Growth* 303 (2007) 231-235.
- [10] H. Miyazawa, L. Liu, S. Hisamatsu, K. Kakimoto, Numerical analysis of the influence of tilt of crucibles on interface shape and fields of temperature and velocity in the unidirectional solidification process, *Journal Of Crystal Growth* 310 (2008) 1034-1039.
- [11] Y.-Y. Teng, J.-C. Chen, C.-W. Lu, C.-Y. Chen, The carbon distribution in multicrystalline silicon ingots grown using the directional solidification process, *Journal Of Crystal Growth* 312 (2010) 1282-1290.
- [12] J. Lu, G. Rozgonyi, J. Rand, R. Jonczyk, Secondary phase inclusions in polycrystalline sheet silicon, *Journal Of Crystal Growth* 269 (2004) 599-605.

### ○ Posibilități de valorificare economică a rezultatelor obținute

Prin realizarea acestui proiect (prin implementarea unui mecanism de amestecare în metoda solidificării direcționale) se va deschide o nouă posibilitate de îmbunătățire a calității siliciului multicristalin pentru aplicații fotovoltaice.

Beneficiile tehnologice ale înțelegerii efectelor produse de convecția naturală și forțată asupra segregării impurităților și stabilității învelișului vor facilita dezvoltarea ulterioară a metodei solidificării direcționale pentru creșterea de Siliciu pentru aplicații fotovoltaice. În acest context, se așteaptă ca eficiența de conversie a energiei să fie mai mare de 15% pentru 80% din lingoul crescut în instalația pilot (lingouri de 60kg) cu dispozitiv de amestecare, instalație ce va fi dezvoltată în cadrul acestui proiect.

## Anexa la Raportul Științific și Tehnic

### Indicatori de realizare a fazei (conform specificului fiecărui proiect)

| Nr. crt. | Indicatori                                                                                                                                                       | UM            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1.       | Număr de publicații în reviste:<br>- Indexate ISI (trimise spre publicare)<br>- Incluse în alte baze de date internaționale recunoscute (trimise spre publicare) | Nr.<br>1<br>1 |
| 2.       | Cărți publicate în edituri din străinătate                                                                                                                       | Nr.           |
| 3.       | Participări la conferințe internaționale                                                                                                                         | Nr.           |
| 4.       | Alte manifestări internaționale (workshop, etc.)                                                                                                                 | Nr. 1         |
| 5.       | Pliante, broșuri, postere pentru diseminare de informații                                                                                                        | Nr.           |
| 6.       | Patente                                                                                                                                                          | Nr.           |
| 7.       | Tehnologii                                                                                                                                                       | Nr.           |
| 8.       | Teze de doctorat/masterat                                                                                                                                        | Nr.           |
| 9.       | Premii                                                                                                                                                           | Nr.           |

#### Articole trimise spre publicare:

1. Numerical study of the melt convection on the crucible dissolution rate in a silicon directional solidification process, A. Popescu, D. Vizman, trimis spre publicare la Int. Journal of Heat and Mass Transfer.

2. Influence of temperature gradient on the quality of multicrystalline silicon obtained by Bridgman method, O. Bunoiu, M. Stef, I. Nicoara, P. Bavinschi, D. Vizman, trimis spre publicare la Proceeding of TIM10 conference, AIP publication.