

RAPORT DE CERCETARE

- Titlul proiectului : *Studiul influenței convecției fortate și naturale asupra segregatiei 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 segregatiei 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.4

Activitate 1.5 în cadrul Obiectivului O1

Simularea numerică a proceselor de cristalizare pentru a evalua nivelul de convecție

Activitate 1.6 în cadrul Obiectivului O1

Compararea rezultatelor experimentale cu simulările numerice și diseminarea rezultatelor

Activitate 2.5 în cadrul Obiectivului O2

Construirea unui model 3D pentru instalația pilot cu multiple plăci rotitoare construită la INES-CEA

Activitate 2.6 în cadrul Obiectivului O2

Compararea rezultatelor experimentale cu simulările numerice și diseminarea rezultatelor

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

1.5. Simularea numerică a proceselor de cristalizare pentru a evalua nivelul de convecție

Dacă facem referire la fenomenul curgerii lichidelor vâscoase (în cazul de față la convecția topiturii), ecuațiile care-l descriu se referă la conservarea masei (ecuația de continuitate), conservarea impulsului (ecuația impulsului) și ecuația de transport pentru o mărime scalară, Φ , care poate fi temperatura, concentrația etc. Acestea, în literatura de specialitate, sunt cunoscute sub denumirea de ecuațiile Navier-Stokes. Pentru un lichid newtonian (curgere laminară, izoterm staționară, iar tensiunea tangențială este proporțională cu gradientul vitezei) incompresibil ecuațiile scrise în coordonate carteziane (y_1, y_2, y_3) au forma:

1. Conservarea masei

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

2. Conservarea impulsului

$$\frac{\partial}{\partial y_i}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial y_i}(\rho u_i u_j + \tau_{ij}) = -\frac{\partial p}{\partial y_i} + s_i^u, i \in \{1, 2, 3\}$$

3. Transportul mărimii scalare Φ

$$\frac{\partial}{\partial y_i}(\rho \Phi) + \frac{\partial}{\partial y_i}(\rho u_i \Phi - \Gamma_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial y_i}) = s_\Phi$$

unde: ρ , densitatea lichidului; u_i , componenta "i" a vitezei în coordonate carteziane; p , presiunea; Γ_Φ , coeficientul de difuzie pentru mărimea scalară Φ ; s_Φ , termenul sursă pentru mărimea scalară Φ ; s_i^u , termenul sursă pentru impuls; τ_{ij} , tensorul tensiunilor.

Convecția naturală a topiturii este un fenomen generat de diferențele de densitate ale materialului pe direcția verticală, astfel încât masele de topitură mai reci (cu densitate mai mare) aflate deasupra le înlocuiesc pe cele mai calde (cu densitate mai mică) aflate mai jos. În principiu, această distribuție de densitate există atunci când avem un flux radial de căldură, iar forma izotermelor este curbata (**Error! Reference source not found.**, dreapta). Acest fenomen duce la obținerea unei mișcări rotaționale în topitură, numită buclă de convecție.

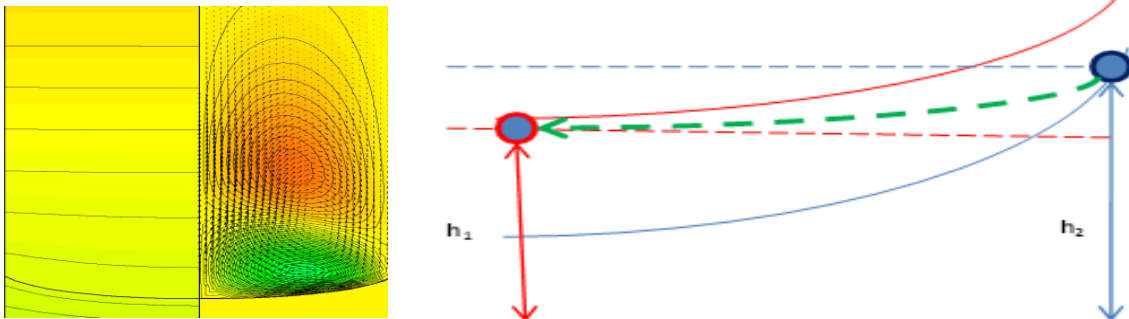


Figura 1. Convecția naturală în cazul izotermelor concave (izoterma roșie are temperatura mai mare decât cea albastră,

Așa cum a fost prezentat în **Error! Reference source not found.**, sursele generatoare ale convecției naturale sunt variația temperaturii în spațiul ocupat de topitură în câmpul gravitațional și a densității topiturii cu temperatura.

Programul de simulare Crysmas

Crysmas este soft de simulare globală 2-D a proceselor de transport al căldurii și substanței, bazat pe metoda volumului finit pe o rețea nestructurată. Simularea estimează cantități ale mărimilor fizice, numite variabile, care joacă un rol important în controlul procesului de creștere.

Simularea globală ține cont de toate fenomenele fizice relevante care influențează variabilele calculate, temperatura fiind cea mai importantă, deoarece calculul ei stă la baza calculului altor variabile cum ar fi tensiunile termice, viteza de curgere sau fluxul de căldură.

Programul permite simularea procesului studiat în două moduri:

- Simularea directă – care pornește de la cunoșterea puterilor pe încălzitoare, distribuția temperaturii, precum și a celorlalte variabile inițiale, fiind calculate apoi pentru toată geometria considerată;
- Simularea inversă – calculează puterile pe încălzitoare necesare obținerii temperaturilor definite în câteva puncte de control, după ce au fost fixate și condițiile inițiale.

Programul poate utiliza simultan atât gridurile structurate, având celulele pătrate, cât și pe cele nestructurate, având celulele de triunghiuri. Combinarea acestor tipuri de griduri crește eficiența de calcul.

Pentru a realiza o simulare trebuie urmate trei etape:

1. Construirea geometriei instalației;
2. Definirea materialelor și atribuirea lor pe zonele corespunzătoare din instalație;
3. Definirea condițiilor inițiale și pe frontieră pentru calculul variabilelor care ne interesează.

Rezultatele simularilor in CrysMAS

Dacă viteza maximă de convecție în volumul buclei de convecție este mai mare, se poate spune că intensitatea convecției este mai mare. În zona analizată, proiecția vitezei pe axa „x” este pozitivă dacă curgerea este orientată spre peretele creuzetului și negativă dacă este orientată spre centrul creuzetului.

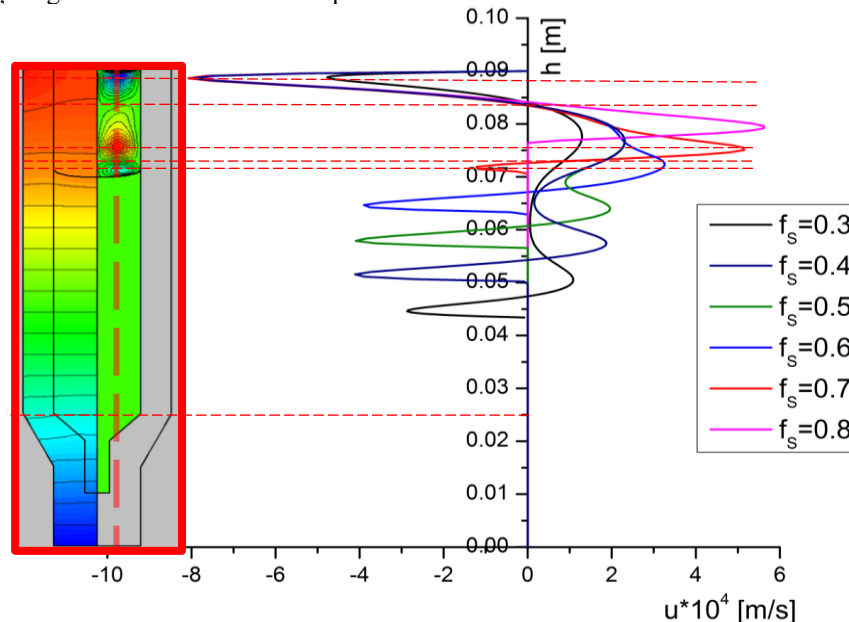


Figura 2. Distribuția liniar-verticală a vitezelor „u” (componenta vitezei pe direcția „X” la distanța de 3,5 mm de peretele creuzetului (linia roșie)) în topitură pentru fracțiile solidificate de la 0,3 la 0,8, imaginea din stânga este corespunzătoare fracției solidificate $f_s=70\%$

În simulările efectuate pe geometria creuzetului instalației Bridgman sunt două bucle de convecție importante, una în vecinătatea interfeței de solidificare și cealaltă în vecinătatea suprafeței libere (Figura a 2, imaginea din stânga). Transportul maselor de impurități în aceste zone este convectiv-difuziv.

În convecția de la suprafața liberă a topiturii de Siliciu efectul Marangoni nu este luat în considerare. Consecința luării în considerare a acestui efect ar fi mărirea intensității convecției buclei de convecție de la suprafața liberă. Efectul acestei bucle de convecție asupra calității cristalului se manifestă spre finalul creșterii cristalului ($f_s > 70\%$), când buclele de convecție încep să interacționeze.

Buclea de convecție din apropierea interfeței de cristalizare are o influență determinantă asupra calității cristalului prin contribuția la modelarea formei interfeței de cristalizare, asupra gazelor ce ies din solid, la distribuția și încorporarea impurităților etc.

Comparând cele două valori extreme pe direcția „x”, din apropierea interfeței de solidificare și din apropierea suprafeței libere, se observă că valoarea absolută maximă se găsește în apropierea suprafeței libere, cu un gradient de viteză mare în apropierea acesteia. Gradientul de viteză din apropierea interfeței de solidificare este mai mic, dar și maximul absolut al vitezei de convecție este mai mic.

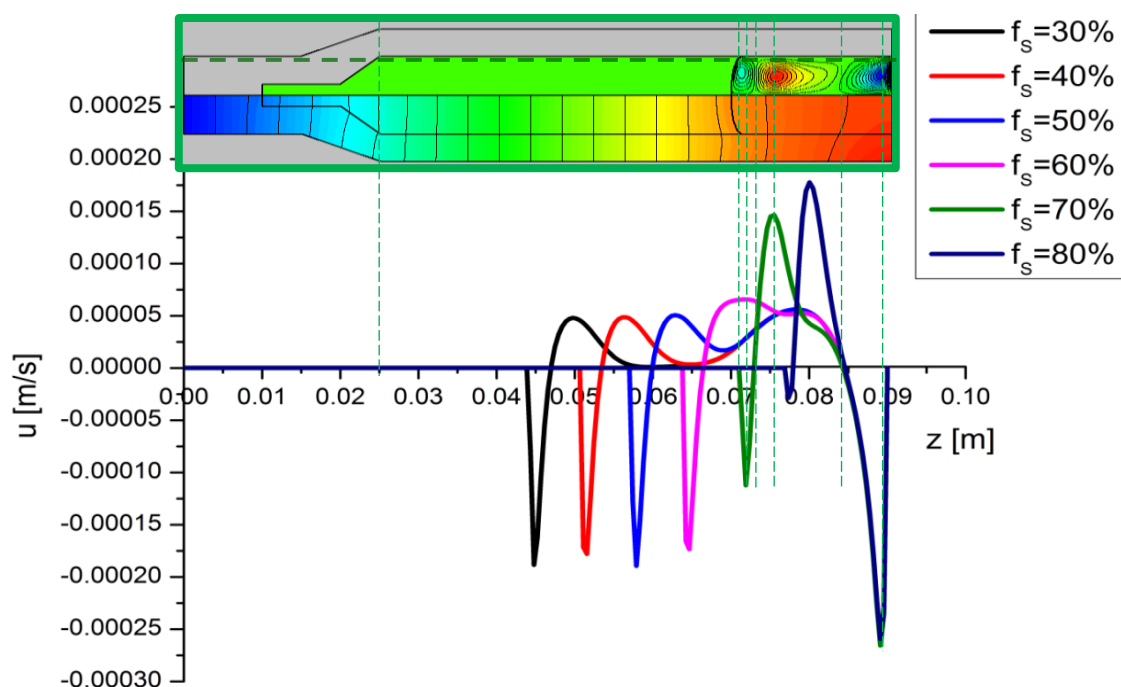


Figura 2. Distribuția pe direcția verticală a vitezelor „u” (componenta vitezei pe direcția „X”), la distanța de 1mm de pereții creuzetului (linia verde) în topitură pentru fracțiile solidificate de la 0,3 la 0,8, imaginea de sus este corespunzătoare fracției solidificate $f_s=70\%$

Între aceste două bucle de convecție este o zonă tampon, în care vitezele maselor de lichid sunt mici, dar cresc odată cu creșterea fracției solidificate (Figura , pentru $f_s=0,3$ vitezele sunt apropiate de zero în zona vecină punctului de la înălțimea de 0,062 m). Pentru $f_s=0,4$ se face și trecerea de la transportul difuziv, la cel difuziv-convectiv al maselor de impurități din pereții creuzetului în zona limitrofă punctului $h=0,062$ m. Dacă facem referire la difuzia impurităților care intră din pereții creuzetului putem să avem o imagine mai clară asupra transportului de masă de impuritate, care se face pur difuziv, când viteza din apropierea pereților este nulă, sau difuziv-convectiv, când viteza este nenulă.

Valoarea maximă a vitezei pe direcția „x” a buclei de convecție de lângă interfața de cristalizare, care se îndreaptă spre pereții creuzetului, crește cu creșterea fracției solidificate (vitezele pozitive din Figura 3). De asemenea, masele de topitură care traversează zona din vecinătatea interfeței de cristalizare au o creștere a vitezei absolute (vitezele sunt negative) până la $f_s=0,4$, un palier, până la $f_s=0,6$ și o scădere, până la $f_s=0,8$. Zona tampon devine mai „agitată” și îngustă odată cu creșterea fracției solidificate, până dispăre ($f_s \approx 0,7$).

În concluzie, Programul Crysma este util prin informațiile pe care le poate oferi, legate de evaluarea cantitativă, dar mai ales de cea calitativă a fenomenelor de transport termic care se produc în creșterile de cristale. În acest fel, se poate face o alegere mai bună a parametrilor de creștere, fără a consuma substanță și energie, într-un experiment de laborator.

1.6. Compararea rezultatelor experimentale cu simulările numerice și diseminarea rezultatelor

Asupra a 10 cristale obținute conform Activității 1.1 s-au efectuat caracterizări descrise în Activitățile 1.2 și 1.3 la Universitatea de Vest din Timișoara și la INES+CEA, Franța. Dintre acestea amintim, FTIR, profile de rezistivitate și durată de viață, studiul distribuției precipitațiilor, prin microscopie optică, cu electroni și în IR. În cazul cristalelor studiate, profilul de rezistivitate pare să urmărească nivelul concentrației totale de impurități neutre. Astfel simularea numerică din CrysMAS indică două bucle de convecție naturală, care produc amestecarea topiturii. Două zone sunt mai slab amestecate, cea din mijloc și cele de la margine. Privind un scan în rezistivitate a unei secțiuni axiale a unora dintre cristalele obținute, zonele slab amestecate prezintă o valoare mai mare a rezistivității (Figura 1).

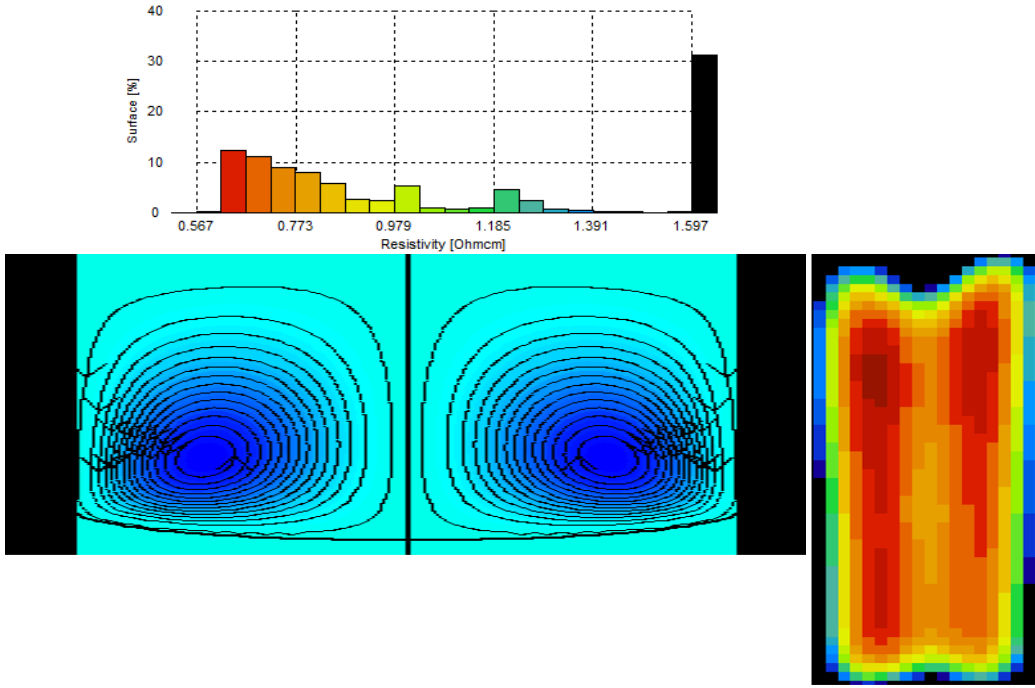


Figura1. Structura de convecție simulată în CrysMAS în comparație cu scan în rezistivitate a cristalului #1.
Între rezistivitate și mobilitatea purtătorilor de sarcină există o relație de invers proporționalitate:

$$\rho = \frac{1}{P_0 \times e \times \mu} \quad (1)$$

Unde nivelul net de dopaj $P_0 = [B-] - [P+]$ este numărul de purtători de sarcină liberi majoritari, în cazul nostru este egal cu concentrația de Bor. Mobilitatea sarcinilor libere este sensibilă la fiecare tip de centre de împrăștiere, conform cu relația (2).

$$\rightarrow \mu = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{\mu_i}} \quad (2)$$

unde μ_i reprezintă limitarea în mobilitate pe fiecare tip de centru de împrăștiere. De exemplu μ_i și μ_n reprezintă limitarea în mobilitate pentru impurități ionizante (dopanți) și pentru impurități neutre. Expresile acestora sunt:

$$\mu_I = \frac{8\sqrt{2}e}{9 \pi^2 k^2} \frac{T^{-\frac{1}{2}}}{N_i^{\frac{1}{3}} m^{*\frac{1}{2}}}; \quad \mu_n = \frac{e^3 m^*}{20 \varepsilon N_n h^3} \quad (3)$$

Limitarea mobilității prin împrăștierea pe impurități neutre devine predominantă față de cea pe impuritățile ionizate peste un anumit raport de concentrații (funcție de temperatură). La concentrații obișnuite de impurități limitarea este făcută de cele ionizante, dar întrucât cristalele obținute au fost impurificate intenționat prin menținerea lor timp mai îndelungat a Siliciului în fază lichidă, concentrațiile de impurități neutre par să fie suficient de mari pentru a influența semnificativ mobilitatea purtătorilor de sarcină. Pentru cristalele analizate presupunem că împrăștierea pe centrele neutre (Carbon și Oxigen) și pe centrele ionizate (Bor) au cea mai mare pondere în descrierea comportamentului mobilității. La o creștere a concentrației de impurități neutre, pentru același P_0 , rezistivitatea trebuie să crească datorită scăderii mobilității purtătorilor majoritari de sarcină.

Vom considera câteva cazuri în care predomină un anumit tip de împrăștiere și vom încerca să evaluăm efectele asupra profilelor de rezistivitate. De asemenea, structura grăunților și modelările în CrysMAS arată că forma interfeței de solidificare este concavă. Pentru aceasta vom considera efectele care determină distribuția și profilul de rezistivitate a cristalului de Si multicristalin.

Efectul de ordin I este dat de nivelul net de dopaj P_0 , care este depinde de izoconcentrația de Bor, ce în general urmărește forma concavă a interfeței de cristalizare, fiind puțin mai mare în centru datorită amestecului mai slab a acestor zone prin convecția naturală. Pe o direcție transversală, concentrația de Bor trebuie să fie mai mică la margini și mai mare în centru, deci profilul de rezistivitate (conform relației (1)) are comportamentul invers al celui de Bor, mai mare în margini și mai mică în centru, având formă de „U” (Figura ura 1).

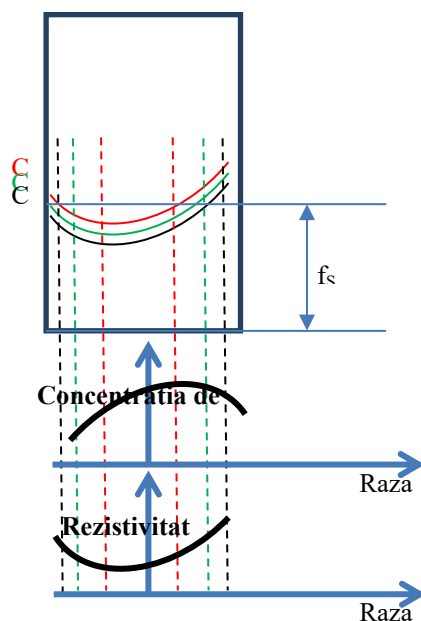


Figura 2. Variația radială a rezistivității, cu concentrația de Bor, pentru fracția solidificată, f_s , ținând cont doar de efectele de ordinul I

Efectul de ordinul al II-lea este dat de modificarea mobilității în ecuația (1), în funcție de tipul de impuritate care limitează mobilitatea. Discutăm aici 2 cazuri, atunci când impuritatea este limitată de către impuritățile ionizante (în cazul nostru, Borul este dopant electric) sau când ea este limitată de către cele neutre (în cazul nostru, doar Carbonul și Oxigenul pot fi în concentrații suficient de mari pentru a avea acest efect). Acest efect doar *modulează curbele de izorezistivitate, ce depind în primul rând de efectul de ordinul I dat de distribuția dopanților* prin nivelul net de dopaj P_0 din ecuația (1).

Cazul 1. $\mu_i < \mu_n$ (mobilitatea este limitată de Bor)

În acest caz, numărul de impurități neutre este considerat mai mic decât cele ionizate, deci nu afectează mobilitatea. Dar, comparând ecuațiile (2) cu (3) observăm că și la un număr egal de centre de astfel de tipuri de impurități, efectul dominant este dat de cele ionizate (Bor). Efectul concentrației de Bor asupra mobilității este invers decât asupra nivelului de dopaj. Astfel, în zonele slab amestecate de către convecția naturală, unde regăsim local pe interfață o concentrație mai mare de Bor, mobilitatea scade, dar nivelul de dopaj crește, prin urmare profilul de rezistivitate rămâne similar cu cel de efectul de ordin I, ca în Figura 2.

Cazul 2. $\mu_i \geq \mu_n$ (Mobilitatea este limitată de Carbon și Oxigen)

Numărul de centre de împrăștiere neutre (Carbon și Oxigen) este suficient de mare pentru a limita mobilitatea (a se vedea ecuațiile 2 și 3). În acest caz, numărul lor este mai mare decât al celor ionizate: 1.1×10^{17} impurități neutre/cm³ pentru 10^{15} at B/cm³, respectiv 3×10^{17} impurități neutre/cm³ pentru 10^{17} at B/cm³ (concentrația de Bor pentru Siliciul fotovoltaic este în intervalul $10^{15} \rightarrow 5 \times 10^{16}$ at/cm³). Întrucât la concentrații așa de mari ale impurităților neutre ne apropiem de solubilitatea limită a impurității în matricea de Siliciu, există 2 posibilități distincte de comportament.

A) $C_n < C_{\text{limită}}$: profilul de rezistivitate este modulat de mobilitate. Mobilitatea variază cu concentrația de impurități neutre care, în cazul cristalelor analizate, depinde de structura convectivă, ce are două zone de acumulare, în centru și la margini. Aceasta duce la o formă de „W” (Figura 3).

B) $C_n > C_{\text{limită}}$: dacă concentrația de impurități neutre este la limita de solubilitate, atunci concentrația încorporată va avea valoarea maximă constantă de-a lungul interfeței de cristalizare. În acest caz variația în mobilitate indusă de impuritățile neutre nu mai are formă de „W” și profilul radial de rezistivitate revine la forma de „U”, dar valoarea medie a rezistivității va fi mai mare deoarece mobilitatea este mai mică, decât în situația A.

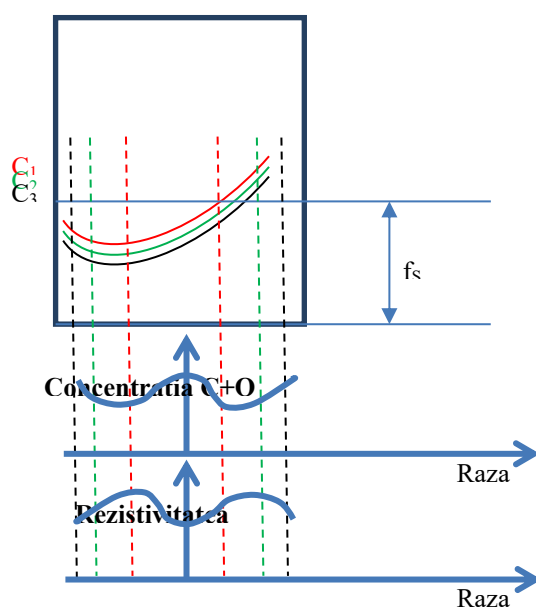


Figura 3. Variația radială a rezistivității, datorată efectului de ordin II de modulare a mobilității cu concentrația de C+O

Forma de „W” a rezistivității (prezente în Figura și Figura1) pentru cristalele #1, #3 și #10 poate fi explicată printr-un comportament corespunzător Cazului 2A, în care influența concentrației de Carbon și Oxigen este dominantă asupra mobilității. Măsurătorile FTIR au constatat o concentrație pentru C și O (între $9.89E+17$ at/cm³ și $1.45E+18$ at/cm³ în funcție de fracțiunea solidificată) care să justifice limitarea în mobilitate de către impurități neutre. Întrucât cristalele #4, #5, #9 au petrecut mai mult timp în fază lichidă, concentrația de carbon și oxigen mărindu-se prin difuzie în faza lichidă dinspre creuzet și atmosfera instalației de creștere, s-a depășit concentrația de solubilitate limită. Acest fapt este confirmat de către prezența a numeroși precipitați de SiC prezenți în tot volumul cristalelor. Astfel profilul de „U” pentru al rezistivității (Figura și Figura1) este explicabil pentru cristalele #4, #5, #9 prin cazul 2B, fapt confirmat și de valoarea mai mare a rezistenței. Cristalul #2 a avut o creștere radială a gărușilor în loc de una colonară, astfel încât profilul de rezistivitate corespunde unei segregării radiale, cu concentrarea dopanților și a impurităților în centru.

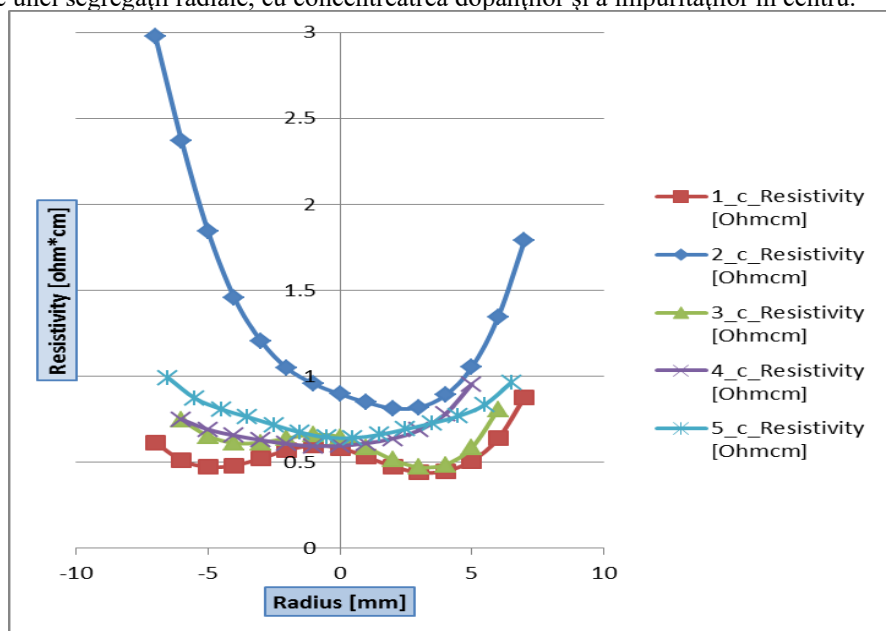


Figura 4. Rezistivitatea transversal-mijloc pentru cristale crescute cu aceeași viteză, dar gradienti diferiti

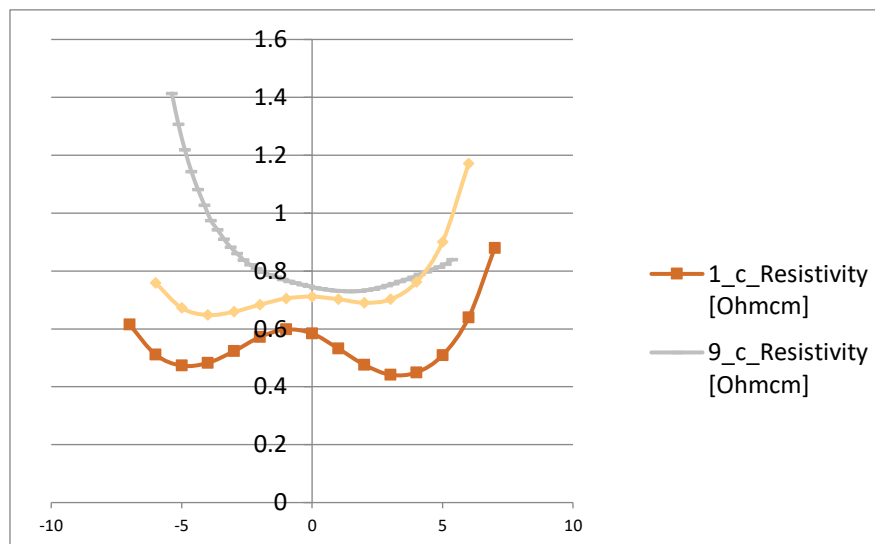


Figura1. Rezistivitatea transversal-mijloc pentru cristale crescute cu viteze diferite și cu gradienti diferiti

Rezistivitatea cristalelor #6, #7 și #8 este influențată mai puțin de concentrația de Carbon, deoarece cristalele au fost crescute cu substanță încapsulantă de CaCl_2 . În acest sens, concentrația Borului are o influență importantă, datorate prezenței reduse a Carbonului. Astfel este explicabilă alura de „U” a graficelor din Figura .

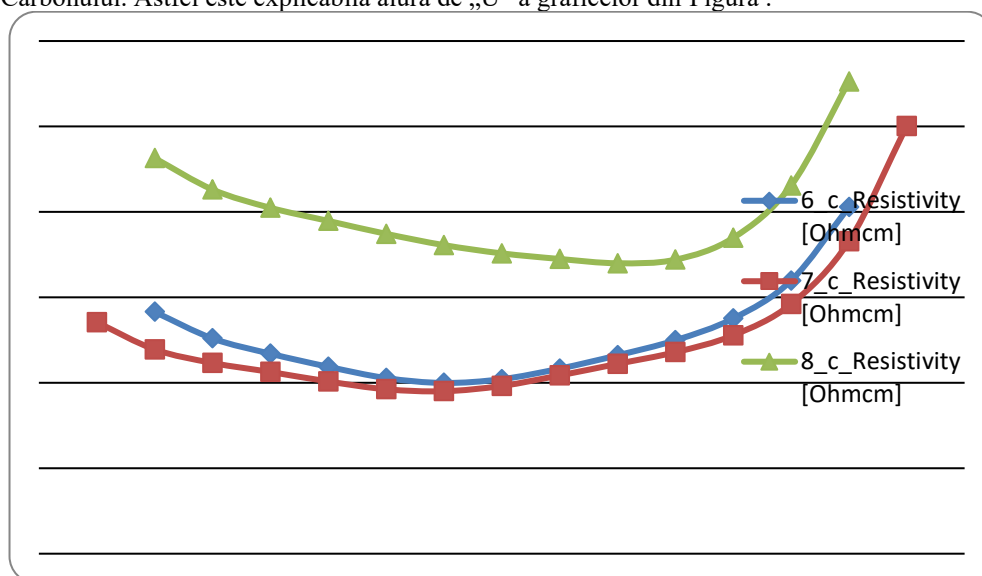


Figura 6 Rezistivitatea transversală a cristalelor, crescute cu coating de CaCl_2 , în zona de mijloc

2.5. Construirea unui model 3D pentru instalatia pilot cu multiple placi rotitoare construita la INES-CEA

Rezultatele obținute într-un studiu anterior au indicat faptul că o convecție forțată a topiturii de siliciu multicristalin indusă printr-un dispozitiv de amestecare mecanic poate duce la îmbunătățirea curgerii topiturii în creuzete de dimensiuni mari chiar și pentru valori mici ale vitezei de rotație a dispozitivului de amestecare.

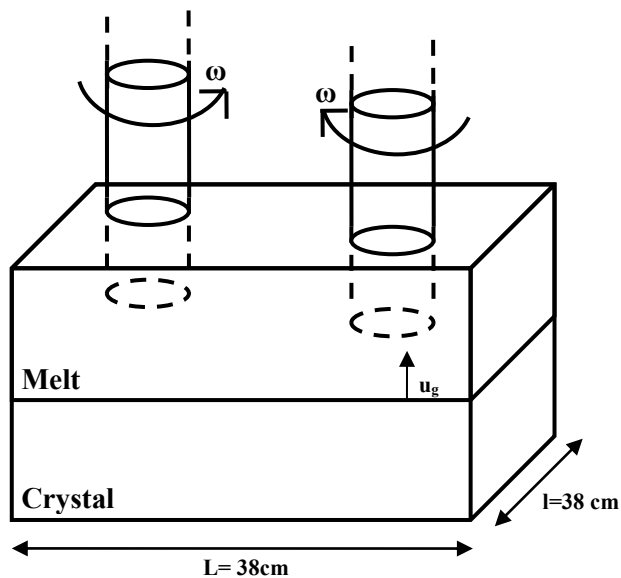
Studiul de față își propune să urmărească, cu ajutorul metodelor numerice, influența pe care mai multe dispozitive de amestecare, plasate în topitura de siliciu multicristalin, o au asupra convecției topiturii și asupra formei și deflecției interfeței de solidificare.

Modelul numeric

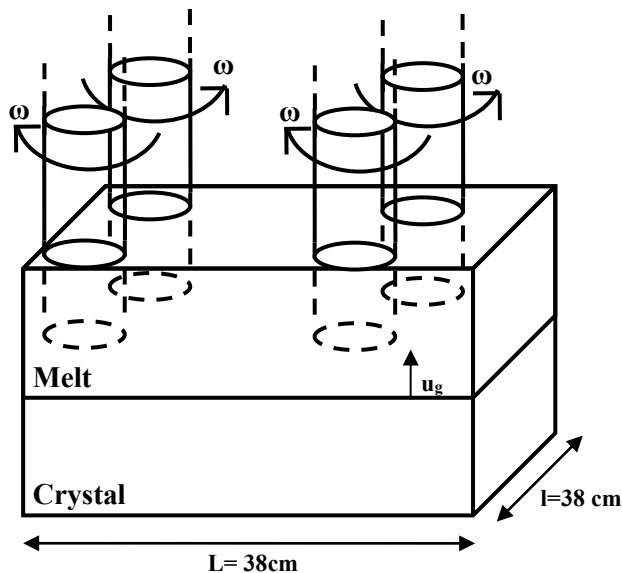
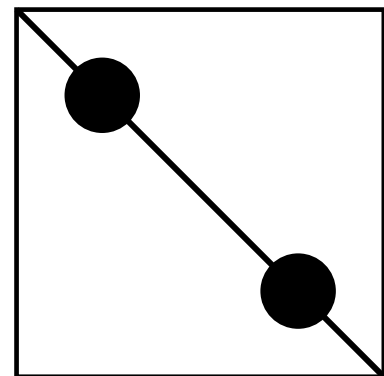
Pentru a descrie influența pe care dispozitivele de amestecare o au asupra curgerii topiturii s-a dezvoltat un model numeric pentru geometria unui creuzet cu dimensiunile de $38 \times 38 \times 40 \text{ cm}^3$ constând din topitură și cristal de siliciu.

S-au luat în considerare două configurații:

- O configurație (2S) cu două dispozitive de amestecare plasate pe o diagonală, simetrice față de centru la jumătate din distanța dintre centru și punctele din colțuri (Figura 1 (a))
- O configurație (4S) cu patru dispozitive de amestecare distribuite în mod similar pe cele două diagonale (Figura 1(b))



(a)



(b)

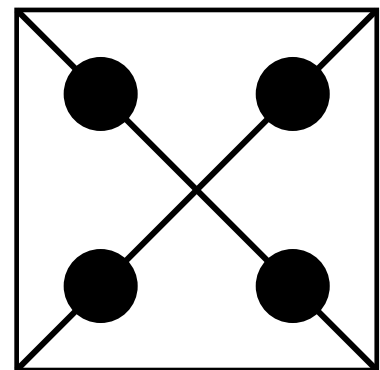


Figura 1. Schema domeniului de calcul pentru configurația cu două stirrere (a) și cea cu patru stirrere (b)

Dispozitivele de amestecare sunt considerate a fi cilindrice și sunt scufundate în topitură pe o lungime de 15 cm. În timpul procesului de solidificare aceste dispozitive se pot cu diferite viteze de rotație (ω). În cazul configurației 2S, cele două dispozitive se rotesc în sens opus unul față de celălalt (Figura 2(a)), iar în cazul configurației 4S, pe fiecare diagonală dispozitivele de rotație au sensuri opuse față unul față de celălalt așa cum se observă în Figura 2(b).

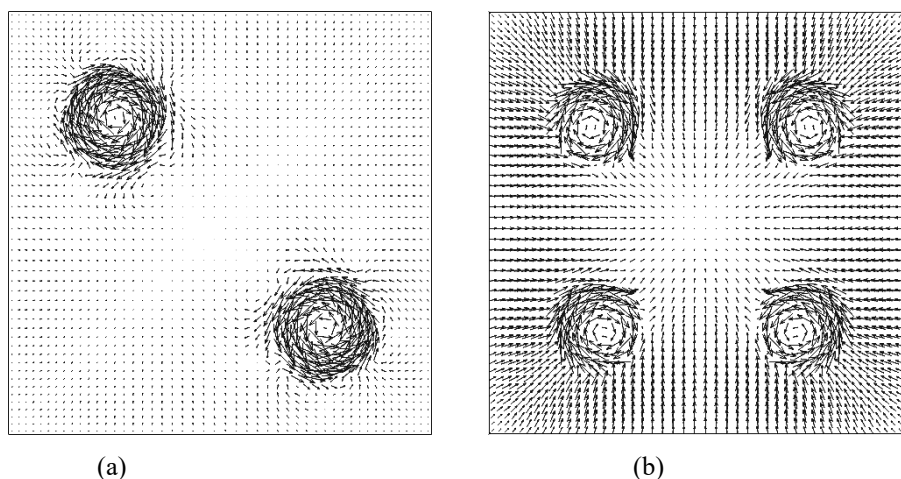


Figura 2. Câmpul vitezelor la jumătate din înălțimea topiturii pentru: (a) configurația 2S și (b) configurația 4S

Curgerea topiturii este descrisă de ecuațiile tridimensionale de conservare a masei și impulsului și ecuația de transport de căldură. În modelul numeric s-a făcut următoare presupunere: dispozitivul de agitare mecanică nu este considerat a fi fizic prezent în topitură ci efectul său este simulat prin impunerea unei forțe volumetrice azimutale în fiecare punct din regiunea în care se consideră a fi plasat acest dispozitiv.

Rețeaua bloc-structurată este subîmpărțită în două blocuri, unul corespunzător topiturii și unul corespunzător cristalului de siliciu cu o îndesire la pereți pentru a rezolva straturile limită. Rețeaua constă din 350.000 de volume de control suficiente pentru a descrie principalele caracteristici ale curgerii topiturii.

Rezultate și discuții

Pentru a înțelege influența pe care mai multe dispozitive de amestecare o au asupra curgerii topiturii și asupra interfeței de solidificare s-au luat în considerare mai multe valori ale vitezei de rotație pentru dispozitivele de amestecare dispuse în configurațiile descrise mai sus: 10 rpm și 20 rpm pentru configurația 2S și 5 rpm și 20 rpm pentru configurația 4S.

În Figura 3 este reprezentat aspectul liniilor de câmp ce au ca sursă un punct din centrul suprafeței libere a topiturii pentru o viteză de rotație a dispozitivelor de agitare de 20 rpm. Se observă că în cazul configurației 2S curgerea topiturii este mult mai complexă decât în cazul configurației 4S când, în urma acțiunii simultane a celor patru dispozitive de amestecare, se obține o curgere a topiturii mult mai simetrică.

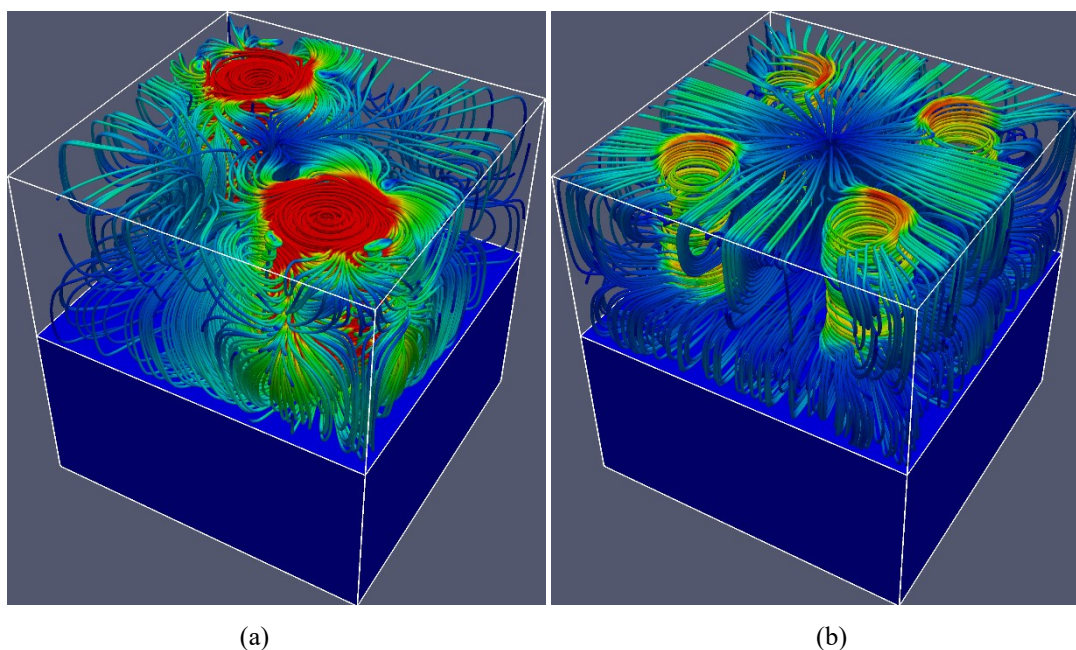


Figura 3. Particle-tracking pentru (a) configurația 2S și (b) configurația 4S și o viteză de rotație de 20 rpm

Viteza maximă a topiturii crește pe măsură ce crește viteza de rotație a stirrerelor. Astfel în cazul configurației 2S, pentru $v=10$ rpm viteza maximă este de 9,25 cm/s, iar pentru $v=20$ rpm, viteza maximă este de 10,06 cm/s. În cazul configurației cu 4 stirrere, diferența dintre cele două cazuri considerate este mai mare, viteza maximă a topiturii crescând de la 2,18 cm/s pentru 5 rpm la 10,46 cm/s pentru o viteză de rotație de 20 rpm.

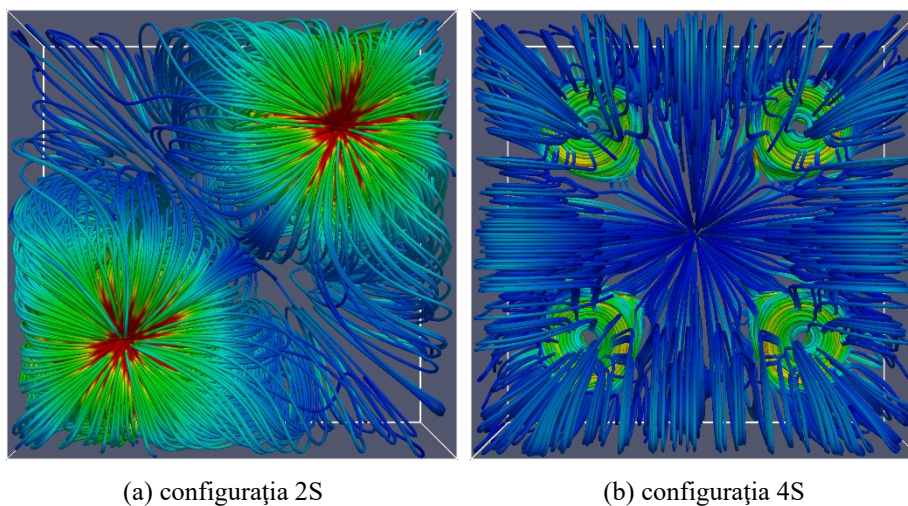
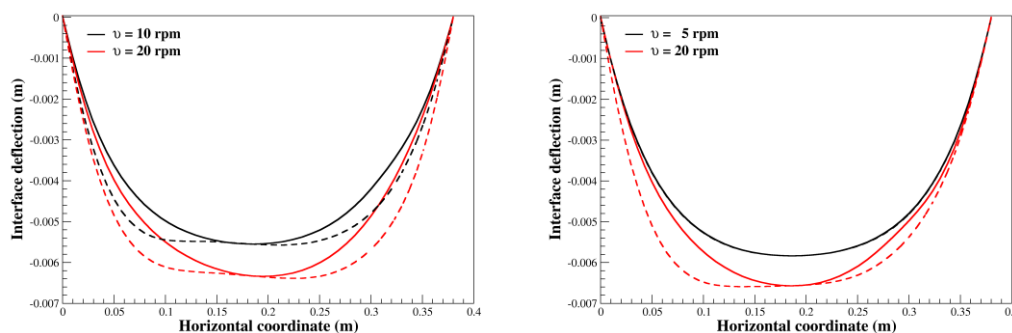


Figura 4. Vedere de jos a liniilor de câmp pentru $v=20$ rpm

Din Figura 4 se observă că la nivelul interfeței cele două moduri de dispunere a stirrerelor se comportă diferit. În cazul configurației 2S (Figura 4(a)), se observă că influența celor două vortexuri ce se formează în jurul celor două dispozitive de amestecare, așa cum se vede în Figura 3 (a), se propagă până la nivelul interfeței solid-lichid unde, buclele de circulație din plan vertical se reflectă de pereții creuzetului și se îndreaptă spre centrul dispozitivului de amestecare. În schimb, în cazul configurației 4S, cele patru vortexuri observate la nivelul suprafeței libere (Figura 3(b)) nu se mai regăsesc la nivelul interfeței, aici, datorită formei paralelipipedice a creuzetului, observându-se rulouri de convecție circulare lângă pereții acestuia.



(a) configurația 2S

(b) configurația 4S

Figura 5. Forma interfeței de solidificare pentru diferite viteze de rotație și configurații, în planul x0z (linia continuă) și în planul y0z (linia punctată)

Din Figura 5 se observă că indiferent de configurația studiată, interfața solid-lichid are o formă concavă, iar concavitățile acestea cresc pe măsură ce crește viteza de rotație. Pentru configurația cu două stirrere se observă că în planul x0z, linia continuă din Figura 5(a), interfața de solidificare este simetrică în jurul centrului creuzetului. În schimb, în planul y0z, se observă clar influența celor două dispozitive de amestecare, interfața fiind mult mai aplatizată în jurul valorii maxime a deflecției interfeței. Pentru configurația cu patru stirrere, reprezentată în Figura 5(b), pentru o viteză mică de rotație nu apare nici o diferență între forma interfeței în planul x0z și cea din planul y0z, interfața fiind simetrică în jurul centrului creuzetului. Dacă viteza de rotație a celor patru stirrere crește, în planul x0z interfața este simetrică, însă în planul y0z această simetrie se pierde, interfața având o formă ușoară de W, fiind mult mai aplatizată.

2.6. Compararea rezultatelor experimentale cu simulările numerice și diseminarea rezultatelor

Tehnologiile de creștere a cristalelor sunt foarte costisitoare. În acest sens, pentru a ușura găsirea condițiilor optime de creștere a unor cristale cu o calitate superioară, simularea numerică joacă un rol foarte important.

Pe de altă parte, simulările numerice trebuie validate de către experimentele “reale”. Experimentele ce se efectuează cu acest scop sunt așa-numitele experimente model care sunt mult mai puțin costisitoare decât studiile experimentale la scară industrială.

Astfel, motivul pentru care s-a efectuat acest experiment model este acela de a furniza informații relevante pentru a confirma modelul numeric utilizat în această lucrare. Aceasta se va face prin compararea valorilor măsurate în cadrul experimentului model (agitatorul având formă cilindrică) cu acelea obținute din simularea curgerii topiturii în prezența agitatorului mecanic, însă într-o geometrie identică cu cea folosită în experimentul model.

Descrierea instalației experimentale

Instalația utilizată în experiment poate fi vizualizată în Figura 1. Experimentul model constă dintr-un creuzet confecționat din plexiglas cu o formă cubică cu latura de 7 cm care conține un aliaj din GaInSn (Figura 2). Înălțimea lichidului în creuzet este de 5 cm.

Acest aliaj este potrivit pentru un astfel de experiment model deoarece este lichid la temperatura camerei, dar și pentru că vâscozitatea cinematică a acestuia este apropiată de cea a siliciului. Proprietățile fizice ale aliajului de GaInSn și Si sunt prezentate în Tabelul 1.



Figura 1. Instalația experimentală folosită în experimentul model

A fost folosit un agitator cilindric cu diametrul de 1,5 cm, acesta fiind introdus în topitura de GaInSn pe o distanță de 3 cm.

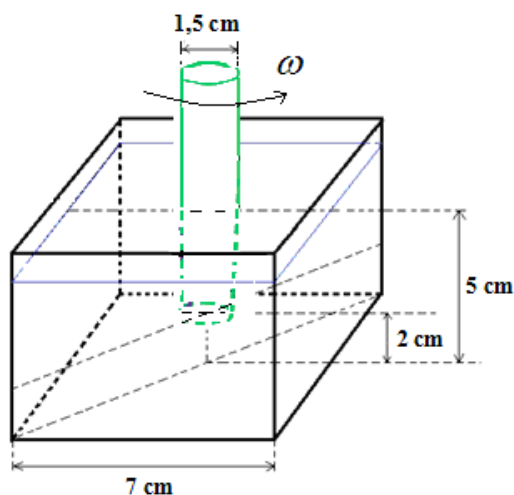


Figura 2. Creuzetul și agitatorul folosite în experimentul model

Proprietăți fizice	Siliciu	GaInSn	Unitatea de măsură
Conductivitate termică	60.6	39	W/mK
Căldură specifică	911	361	J/kgK
Densitate	2520	6360	Kg/m ³
Vâscozitate dinamică	$7.56 \cdot 10^{-4}$	$2.16 \cdot 10^{-3}$	Ns/m ²
Temperatura de topire	1685	284.15	K
Conductivitate electrică	$1.29 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^6$	S/m

Tabel 1. Proprietățile fizice ale GaInSn

În ultimele decenii tehnica velocimetriei Doppler cu ultrasunete (UDV) a devenit o metodă acceptată pentru investigarea curgerilor în diferite topituri metalice opace, așa cum este și topitura de GaInSn folosită în acest experiment model. Tocmai de aceea, pentru a măsura vitezele de curgere a topiturii semiconductoare de GaInSn, s-a achiziționat velocimetrul cu ultrasunete pulsate Doppler DOP3010 (Figura 3.). Acest velocimetru cu ultrasunete ce este capabil de măsurarea, calcularea și afișarea acestora în timp real.



Figura 3. Velocimetrul DOP3010

Velocimetrul calculează și afișează în timp real proiecțiile vitezelor medii pe axa Oy a deplasării undelor ultrasonice (Figura 4), determinate în volume (discuri) de grosime constantă, dar a căror diametru este dat de divergența câmpului ultrasonic corespunzător punctului care centrează volumul respectiv. Volumele respective sunt centrate de puncte dispuse pe direcția undei ultrasonice. Proiecțiile vitezelor sunt considerate pozitive atunci când curgerea în volumele amintite are același sens cu axa deplasării undelor ultrasonice, și negative în caz contrar.

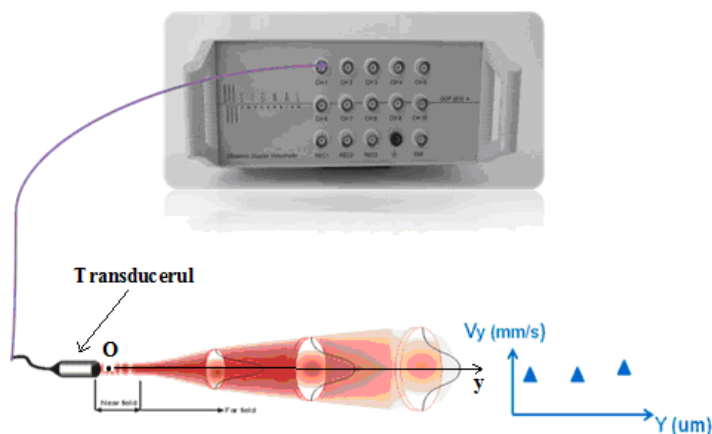


Figura 4. Volumele în care se măsoară proiecțiile vitezelor pe direcția undei ultrasonice emise de transducer

În tehnica Doppler cu ultrasunete pulsate, un emitor trimite în mod periodic un puls scurt de ultrasunete și un receptor colectează în mod continuu ecourile de la particulele care pot fi întâlnite în calea pulsului emis (particule ce reflectă undele ultrasonice deoarece au o impedanță acustică diferită de cea a mediului). Atât emițătorul și receptorul sunt conținute în transducer. Prin eșantionarea ecourilor recepționate la același timp relativ la emisia pulsurilor, deplasarea în poziție a particulelor (centrii de împrăștiere a ultrasunetelor) este detectată.

Prin folosirea mai multor canale (transducere), velocimetrul oferă informații în spațiu asupra câmpului de viteze. Timpul de măsură este de câteva milisecunde, secvențial pentru mai multe canale (transducere).

Rezultate și discuții.

În experiment s-au folosit trei transducere, fiecare fiind dispus astfel încât axa lor de simetrie să fie perpendiculară pe peretele creuzetului (Figura 5).

Transducerii au fost așezați astfel încât centrele lor să se găsească într-un același plan orizontal. Unul este dispus central (notat în Figura 5 cu M), iar ceilalți doi de o parte și de alta a acestuia (notați în aceeași figură cu L, cel din stânga și R cel din dreapta).

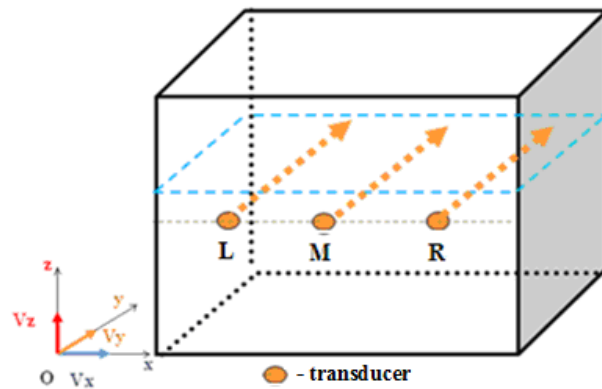


Figura 5. Poziționarea transducerilor pe pereții creuzetului

Pentru măsurătorile efectuate în experimentul model s-au ales două valori ale distanței z dintre planul în care se găsesc centrele transducerilor și baza creuzetului: 5 mm, 15 mm (Figura 6).

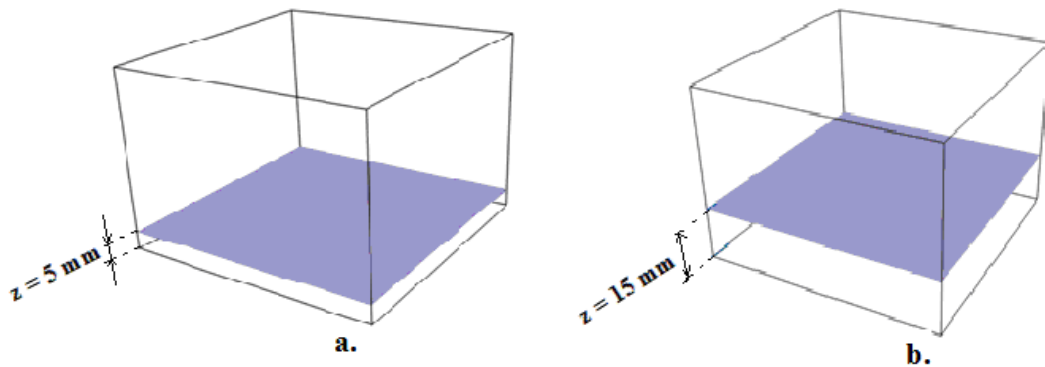


Figura 6. Distanța z la care se găsesc centrele celor trei transducere față de baza creuzetului

În ambele situații, distanțele dintre centrele transducerilor și pereții stâng al creuzetului sunt de: $x = 7$ mm pentru transducerul notat cu L, $x = 35$ mm pentru cel notat cu M și $x = 63$ mm pentru cel din dreapta, notat cu R (Figura 7). Axa Oy corespunde direcției de deplasare a undei ultrasonice. Cu V_y s-au notat proiecțiile vitezelor medii calculate în volumele în care se fac măsurătorile.

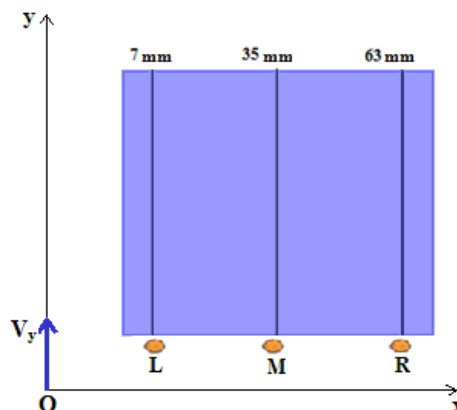


Figura 7. Poziționarea transducerilor în raport cu pereții laterali ai creuzetului

Amestecarea mecanică produsă de un agitator de formă cilindrică

Agitatorul de formă cilindrică a fost ales pentru a face comparația între rezultatele experimentale și cele obținute din simularea curgerii topiturii de GaInSn.

Simularea numerică a fost efectuată pe aceeași geometrie ca și cea pe care s-a făcut experimentul model. Agitatorul are formă cilindrică iar topitura este cea de GaInSn. Calculele dependente de timp au fost efectuate folosind programul software STHAMAS3D. Ecuațiile ce descriu fenomenele fizice ce au loc pe timpul amestecării mecanice sunt reprezentate de ecuația de continuitate și cea a impulsului. Aproximația privitoare la rotația agitatorului este cea folosită în cazul modelării numerice efectuate pentru Si-mc și se bazează în principal pe următoarele presupuneri:

- Agitatorul mecanic are formă cilindrică și se consideră a fi centrat pe axa de simetrie verticală și poate fi rotit cu diferite viteze de rotație în timpul procesului de solidificare
- Dispozitivul de amestecare nu este considerat ca fiind fizic prezent în topitură ci efectul său este considerat prin impunerea unei forțe volumice azimutale în fiecare punct din regiunea unde este poziționat stirrerul.

. Termenul sursă pentru impuls din ecuația Navier-Stokes corespunde aici doar convecției forțate produse de agitator și are aceeași expresie ca și cea folosită la modelarea utilizată pentru siliciu în capitolul precedent. Condițiile pe frontieră pentru ecuația impulsului sunt aceleași cu cele folosite pentru Si-mc. Pentru că experimentul se desfășoară la temperatura camerei nu putem vorbi de condiții la limită pentru transferul de căldură.

Comparația rezultatelor obținute în experimentul model cu cele corespunzătoare simulărilor numerice pentru frecvența de 100 rpm a agitatorului mecanic și $z = 5$ mm sunt prezentate în Figura 8.b., 8.c. și 8.d. Trebuie precizat că s-a efectuat experimentul și cu frecvențe mai mici, însă, probabil datorită densității mari a topiturii de GaInSn, mișcarea acesteia a fost una destul de înceată. În consecință, semnalele detectate de transducere au fost slabe iar rezultatele neconcludente.

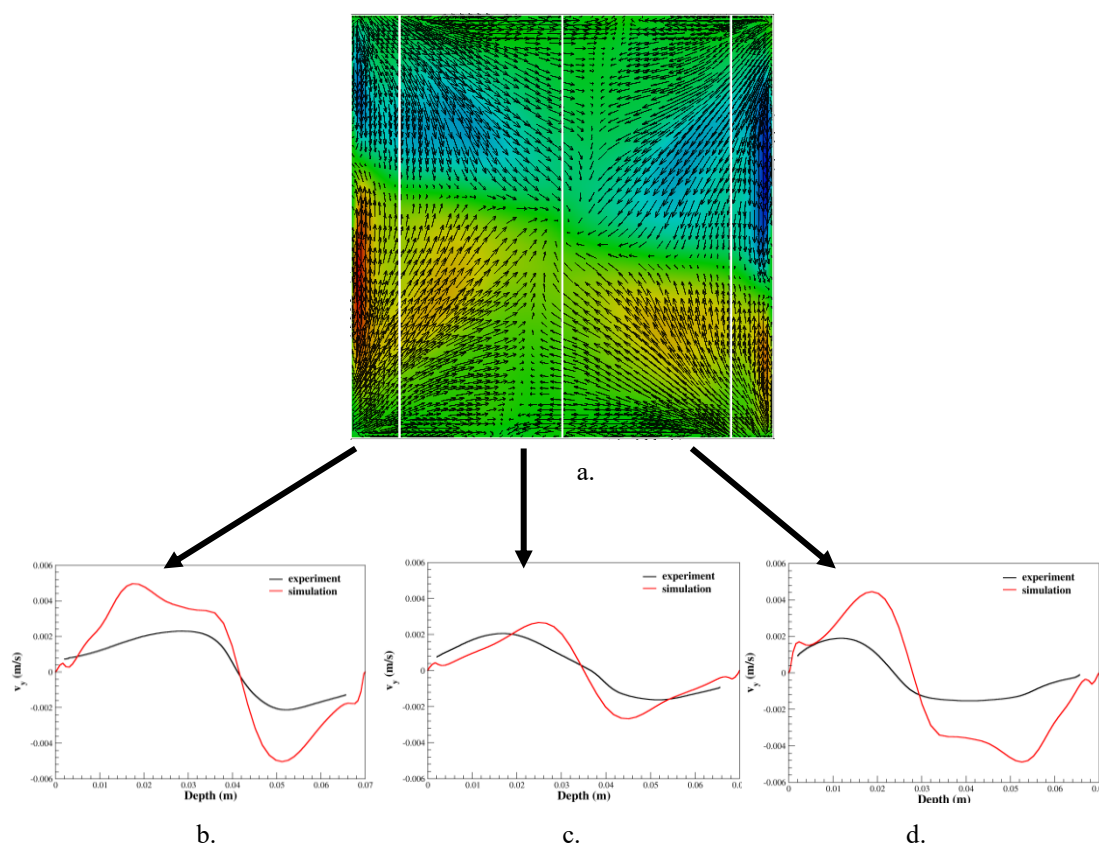


Figura 8.: a. Aspectul curgerii topiturii de GaInSn la $z = 5$ mm; b., c., d. Proiecția vitezelor pe axa de deplasare a unei ultrasonice emise de transducerul L, M, respectiv R

Se observă o bună concordanță a celor două seturi de rezultate culese de cei trei transducere. Acest fapt ne face să spunem că aproximația făcută în ceea ce privește modul în care am introdus în modelare rotația agitatorului reflectă în

bună măsură felul în care rotația unui agitator mecanic prezent fizic în topitură influențează curgerea acesteia chiar deasupra interfeței de solidificare. Aspectul curgerii topiturii de GaInSn obținut prin simulare numerică (Figura 8.a.) arată că nu putem vorbi la acest nivel ($z = 5$ mm) de o simplă rotație a topiturii. Într-adevăr dacă privim Figura 9, unde este redat aspectul liniilor de câmp în întreg volumul topiturii (așa-numitul ”particle-tracking”, cu punct origine în centrul suprafeței libere a topiturii de GaInSn), observăm că aceasta prezintă o curgere destul de complicată.

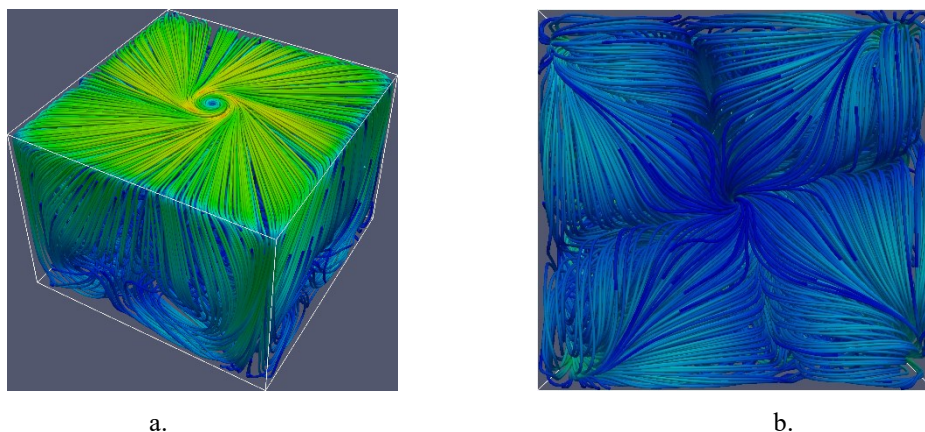


Figura 5.9. Particle tracking în întreg volumul topiturii de GaInSn: a. vedere de ansamblu; b. vedere de jos ;

Topitura coboară de-a lungul pereților laterali ai creuzetului, se reflectă la nivelul bazei acestuia și apoi se îndreaptă către partea centrală a creuzetului. Această structură complexă de curgere a topiturii, se pare că nu mai este în concordanță (cu excepția zonei centrale) cu ceea ce arată rezultatele experimentului model pentru nivelul $z = 15$ mm (Fig.10).

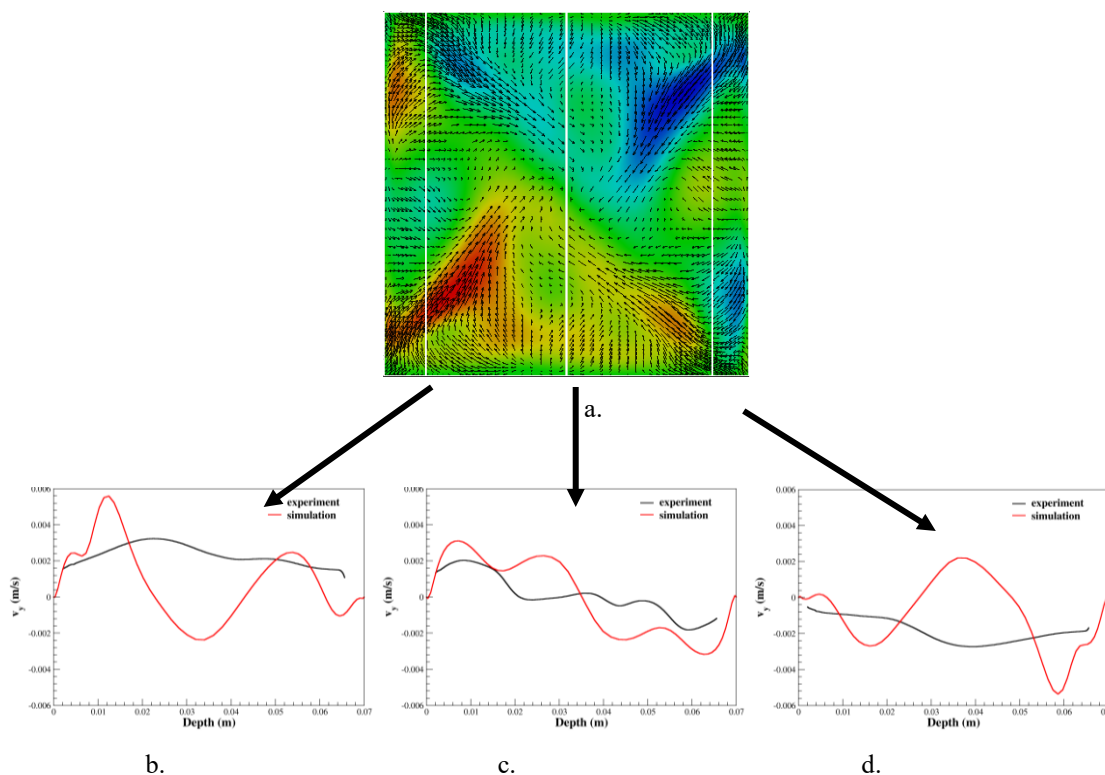


Figura 10: a. Aspectul curgerii topiturii de GaInSn pentru $z = 15$ mm; b., c. d. Proiecția vitezelor pe axa de deplasare a unei ultrasonice emise de transducerul L, M, respectiv R

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

Articole trimise spre publicare:

1. A. Popescu, S. Dumitrica, D. Vizman - *Numerical study of the influence of forced convection produced by a mechanical stirrer on the crucible dissolution rate and on the impurities distribution in a directional solidification process of multicrystalline silicon*, trimis spre publicare în CrystEngComm
2. V. Pupazan, R. Negrila, O. Bunoiu, I. Nicoara, D.Vizman - *Effects of crucible coating on the quality of multi-crystalline silicon grown by a Bridgman technique*, trimis spre publicare în Journal of Crystal Growth

Participari la conferinte:

1. V. Pupazan, R. Negrila, M. Bunoiu, M. Stef, I. Nicoara, D. Vizman – *Impurity distribution study in multi-crystalline silicon grown by Bridgman method*, **TIM-12 Physics Conference**, 27-30 Noiembrie 2012, Timișoara, România
2. S. Dumitrica, A. Popescu, D. Vizman – *Influence of the stirrer position on the melt convection in the directional solidification process of multicrystalline silicon*, **TIM-12 Physics Conference**, 27-30 Noiembrie 2012, Timișoara, România
3. V. Pupazan, R. Negrila, M. O. Bunoiu, I. Nicoara, D. Vizman - *Growth and characterization of multi-crystalline silicon obtained by Bridgman technique*, **The 19th American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-19)**, 21-26 Iulie 2013, Keystone, Colorado, SUA

4. V. Pupazan, R. Negrila, M. Stef, M. O. Bunoiu, I. Nicoara, D. Vizman - *Effects of crucible coating on the quality of multi-crystalline silicon grown by a Bridgman technique*, **17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17)**, 11-16 August 2013, Varşovia, Polonia
5. R. Negrila, V. Pupazan, M. O. Bunoiu, D. Vizman - *Study of resistivity and lifetime profiles in highly polluted multi-crystalline silicon grown in a graphite crucible by a Bridgman technique*, **17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17)**, 11-16 August 2013, Varşovia, Polonia