УДК 004.942

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОГО РАФИНИРОВАНИЯ РАСПЛАВА КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ МАГНИТОГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

С. М. Карабанов, д.т.н., профессор, главный научный сотрудник кафедры ЭП РГРТУ; smkarabanov@gmail.com

Д. В. Суворов, к.т.н., директор ЦПТМ; dmitriy suvorov@mail.ru

Д. Ю. Тарабрин, к.т.н., старший научный сотрудник ЦПТМ; tarabrin-dmitriy@mail.ru

О. А. Беляков, аспирант МГУ им Н.П. Огарева; olegbel1993@gmail.com

A. С. Карабанов, генеральный директор ООО «ХЕЛИОС-Ресурс»; kar-and@yandex.ru

Е. В. Сливкин, ведущий инженер ЦПТМ; e.slivkin@mail.ru

А. Е. Серебряков, к.т.н., доцент кафедры ЭП РГРТУ; sea89s@yandex.ru

В. В. Климаков, к.т.н., доцент кафедры ЭП РГРТУ; v.klimakov@mail.ru

Представлены результаты исследования процесса вакуумного рафинирования расплава кремния в условиях магнитогидродинамического (МГД) перемешивания.

Целью данной работы является установление взаимосвязи между параметрами МГДперемешивания расплава кремния и характеристиками индуцируемых полем потоков кремния, а также со скоростью поверхностного массообмена.

Представлены результаты расчетов динамики очистки кремния от примесей с высоким давлением насыщенных паров при температуре выше температуры плавления кремния (на примере P, Zn, Na, Mg, Ca, Al, Cu). Определено влияние скорости МГД-перемешивания на скорость очистки кремния. Показаны основные закономерности и факторы, лимитирующие скорость очистки. Исследования проведены методом математического моделирования с использованием программного комплекса COMSOL Multiphysics.

Ключевые слова: математическое моделирование, очистка, кремний, магнитогидродинамическое перемешивание.

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-65-3-164-170

Введение

В настоящее время кремний является основным материалом в производстве солнечных элементов. Кремний для солнечных элементов производится в основном методом его восстановления из трихлорсилана или моносилана [1-3]. Эти методы характеризуются использованием токсичных и взрывоопасных материалов [1]. В связи с этим актуальной является разработка экологически безопасных, экономически эффективных, масштабируемых технологий очистки металлургического кремния до уровня кремния солнечного класса (SoG-Si) [1-3]. Известны методы очистки кремния металлургического класса (MG-Si), основанные на направленной кристаллизации [4-6], обработке расплава кремния плазмой или потоками газа, содержащими химически активные примеси [7-11], вакуумном рафинировании расплава [12-14]. Общим для данных методов является то, что очистка кремния

от примесей происходит на границе раздела двух фаз. Так, метод вакуумного рафинирования основан на испарении примесей с поверхности раздела фаз «жидкий кремний»/«вакуум».

Метод вакуумного рафинирования эффективен для очистки кремния от примесей с высоким давлением насыщенных паров при температуре выше температуры плавления кремния – прежде всего, фосфора, цинка, алюминия, щелочных и щелочноземельных металлов [1, 12-14].

Методу вакуумного рафинирования кремния посвящен ряд работ [12-14]. В указанных работах осуществлялась очистка малых объемов кремния (менее 1 кг). В работе [13] выполнен детальный количественный анализ физических процессов происходящих в процессе вакуумного рафинирования, но при расчете режимов очистки принималось условие идеализированного массопереноса примеси из объема примеси на поверхность расплава. Это допущение справедливо при условии очень интенсивного перемешивания расплава, которое может быть обеспечено при малых объемах обрабатываемого кремния, что представлено в работах [12, 14]. Эффективным методом бесконтактного перемешивания расплава кремния является магнитогидродинамическое перемешивание [3, 5, 9, 15, 16]. При обработке больших объемов кремния в условиях максимальной линейной скорости перемешивания порядка 10-60 мм/с [15, 16] необходим расчет транспорта частиц примеси в объеме кремния к поверхности расплава.

В настоящей работе представлены результаты математического моделирования процесса вакуумного рафинирования расплава кремния в условиях МГД-перемешивания с учетом транспорта примесей в объеме кремния за счет диффузии и направленного массопереноса, индуцируемого силой Лоренца.

Математическая модель

Исследование процессов вакуумного рафинирования расплава кремния в условиях МГДперемешивания проводилось методом мультифизического математического моделирования, учитывающего гидродинамику, электродинамику несжимаемой жидкости и процессы массопереноса примесей в объеме кремния.

Все электромагнитные процессы, происходящие при МГД-перемешивании, описываются уравнениями Максвелла в дифференциальной и интегральной формах.

Под действием переменного магнитного поля в объеме жидкого кремния возникает электродвижущая сила (ЭДС) индукции:

$$\varepsilon = \frac{-d\Phi}{dt},\tag{1}$$

где ϵ – ЭДС индукции, Φ – магнитный поток, t – время.

Вследствие ЭДС индукции в объеме расплава кремния появляется индукционный ток, при наличии которого на каждый элементарный объем расплава кремния воздействует сила Лоренца, плотность которой будет равна [H/м³]:

$$F_{\rm L} = j \times B, \qquad (2)$$

где В – величина магнитной индукции, j – плотность тока, величина которой может быть найдена из закона Ома для изотропно движущихся сред:

$$j = \sigma(E + u \times B), \qquad (3)$$

где σ – электропроводность жидкого кремния, Е – напряженность электрического поля, и – скорость движения заряженной частицы в объеме кремния.

Под действием силы Лоренца в расплаве кремния возникает индуцированный массопере-

нос. Гидродинамика потоков жидкого кремния описывается уравнением Навье – Стокса для несжимаемой жидкости:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\vec{u} \cdot (\nabla \vec{u}) + \frac{\eta}{\rho} \Delta \vec{u} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \vec{F_m}, \qquad (4)$$

и уравнением непрерывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \cdot \vec{u}) = 0, \qquad (5)$$

где \vec{u} – векторное поле скоростей, η – коэффициент динамической вязкости, ρ – плотность, p – давление, $\vec{F_m}$ – векторное поле массовых сил. В состав векторного поля массовых сил входят силы вязкого трения между слоями жидкости.

Математическая модель массобмена внутри расплава основана на аксиально-симметричном приближении и описывается данными уравнениями в двухмерном аксиально-симметричном приближении.

Процесс очистки кремния от примесей при вакуумном рафинировании расплава кремния заключается в удалении примесей с поверхности путем их испарения с поверхности расплава. Примеси в поверхностный слой расплава поступают в результате диффузии и направленного массопереноса. Процесс транспорта частиц і-й примеси в расплаве кремния описывается уравнением непрерывности:

$$\frac{\partial \mathbf{c}_{i}}{\partial t} + \nabla \cdot (-\mathbf{D}_{i} \nabla \mathbf{c}_{i}) + \vec{\mathbf{u}} \cdot \nabla \mathbf{c}_{i} = \mathbf{R}_{i}, \qquad (6)$$

где D_i – коэффициент диффузии i-ой примеси, c_i – концентрация i-й примеси, \vec{u} – векторное поле плотности конвективного потока массы, определяющее индуцированную силой Лоренца составляющую переноса частиц в объеме расплава кремния, R_i – скорость изменения концентрации примеси. Второй член правой части уравнения определяет транспорт частиц за счет диффузии, третий – за счет направленного потока внутри расплава, член в правой части уравнения – уход частиц с поверхности.

В модели рассмотрены очистка кремния от следующих примесей: P, Zn, Na, Al, Mg, Ca, Cu.

Для примесей Al, Mg, Ca, Cu в модели использовано граничное условие потока примеси с поверхности расплава в соответствии с уравнением, представленным в [13] и основанным на уравнении Герца – Кнудсена:

$$N_i = K_{c,i} \times c_i, \qquad (7)$$

$$K_{c,i} = \frac{\gamma_i M_{si} p_i^{\circ}}{\rho_{si} \sqrt{2\pi M_i RT}},$$
(8)

где К_{с,і} – коэффициент испарения і-й примеси

(м/с), γ_i – коэффициент активности, M_{si} – молярная масса кремния, p_i° – давление насыщенных паров і-й примеси, ρ_{si} – плотность жидкого кремния, M_i – молярная масса і-й примеси, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Для примесей P, Zn, Na в модели использовано граничное условие полного ухода примеси с поверхности расплава, поскольку расчетные значения коэффициента испарения для данных примесей превышали единицу:

 $c_i = 0.$ (9)

Численный расчет процесса очистки выполнен для условий; формат слитка кремния - G5 (825 мм х 825 мм х 290 мм), масса слитка – 450 кг, температура принималась постоянной по всему слитку и равной 1560 °С, начальное значение концентрации для примеси фосфора Р принималось равным 30 рртм, для цинка Zn, натрия Na, алюминия Al, магния Mg, кальция Са, меди Си – 1000 рртм, различные условия МГД-перемешивания (без МГД-перемешивания, при максимальной скорости на поверхности V_s = 33 мм/с и 51 мм/с). Использованные при расчетах значения параметров: плотность жидкого кремния – 2480 кг/м³, динамическая вязкость – 5,24 10⁻⁴ Па с, электропроводность – 1,23.106 См/м. Значения коэффициентов активности для исследуемых примесей в расплаве кремния взяты из [13].

Математическое моделирование выполнялось с использованием метода конечных элементов в среде с использованием программного комплекса COMSOL Multiphysics.

Расчетная сетка в объеме расплава кремния представлена на рисунке 1. Особенностью расчетной сетки является использование слоев «boundary layer» на границах расплав-тигель, расплав-вакуум для валидного расчета процессов трения близи стенок и особенно процессов диффузии в приповерхностном слое.



Рисунок 1 – Расчетная сетка в объеме расплава кремния

В работе исследовано осесимметричное МГДперемешивание бегущим магнитным полем, создаваемое кольцевыми индукторами [5, 6, 16]. Исследовано направление перемешивания, в котором поток кремния направлен вниз по оси слитка.

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлены полученные в ходе математического моделирования распределения силы Лоренца и скорости потока кремния в условиях МГД-перемешивания.



Рисунок 2 – Распределение среднего значения силы Лоренца (а), скорости потока кремния (б) в условиях МГД-перемешивания внутри тигля в установившемся режиме (частота магнитного поля – 50 Гц)

Из рисунка видно, что в результате взаимодействия бегущего магнитного поля с расплавом кремния возникает сила Лоренца, воздействующая на объем кремния преимущественно в пристеночных областях у поверхности расплава и у дна слитка, приводящая к торообразному движению расплава кремния в тигле. При этом интенсивность движения расплава кремния в центре слитка существенно меньше по сравнению с областью вблизи боковых стенок. Распределение скорости движения по поверхности расплава кремния представлено на рисунке 3. Максимальное значение скорости достигается на расстоянии, составляющем примерно 12-15 % от длины слитка, скорость на поверхности уменьшается от максимума к центру слитка практически по линейному закону.



Рисунок 3 – Распределение скорости движения кремния на поверхности расплава

На рисунке 4 представлены распределения концентрации примеси на примере фосфора в различные моменты времени.

Анализ результатов моделирования показывает, что в условиях данного МГД-перемешивания очищенный приповерхностный слой погружается в объем расплава в центре и далее за счет механизмов диффузии и направленного массопереноса снова частично обогащается в объеме кремния примесями и снова выходит на поверхность.





Рисунок 4 – Распределение концентрации примеси (фосфор) в объеме расплава кремния в различные моменты времени: а - 30 с; б - 100 с; в - 25000 с. Максимальная скорость на поверхности $V_s = 33$ мм/с

На рисунке 5 представлены временные зависимости уменьшения средней по объему концентрации примеси (фосфор) при различной интенсивности МГД-перемешивания.



Рисунок 5 – Временные зависимости уменьшения средней по объему концентрации примеси (фосфор) при различной интенсивности МГДперемешивания: без МГД перемешивания, при максимальной скорости на поверхности V_s = 33 мм/с и 51 мм/с: а – линейный масштаб; б – логарифмический масштаб

Видно, что при отсутствии перемешивания среднее значение концентрации фосфора уменьшается примерно на 10 % за выбранный временной интервал очистки 72000 с (20 часов). В условиях МГД-перемешивания обеспечивается эффективное уменьшение концентрации примеси на 2 – 4 порядка при рассмотренных условиях очистки. Удаление примесей в случае МГД-перемешивания происходит фактически по экспоненциальному закону. Увеличение скорости перемешивания приводит к значительному росту эффективности очистки. Это обусловлено увеличением интенсивности массообмена с поверхностью расплава.

На рисунке 6 показана динамика уменьшения среднего значения концентраций различных типов примесей по объему слитка. Видно, что наиболее эффективно удаляются примеси, имеющие высокие значения коэффициента диффузии и интенсивно испаряющиеся с поверхности расплава.



Рисунок 6 – Временные зависимости уменьшения средних по объему нормированных концентраций различных типов примесей в условиях МГД-перемешивания (максимальная скорость на поверхности V_s = 33 мм/с): логарифмический масштаб

В результате проведенных расчетов установлены следующие закономерности процесса вакуумного рафинирования кремния в условиях МГД-перемешивания:

 установлено, что при отсутствии перемешивания механизм диффузии не обеспечивает эффективной очистки кремния от примесей;

– показано, что для условий больших объемов кремния (формат тигля G5) в условиях МГД-перемешивания с характерными скоростями на поверхности 10-50 мм/с обеспечивается уменьшение средней концентрации примеси фосфора с 30 ppmw до 0,1 ppmw за время порядка 12 – 20 часов. В этих же условиях содержание примеси алюминия уменьшается более чем в 10 раз, а кальция – практически в 100 раз;

 – для примесей со сравнительно малыми значениями коэффициентов испарения (к которым относятся медь, алюминий, кальций) основным фактором, лимитирующим скорость очистки, является процесс испарения примеси с поверхности расплава, а для легко испаряющихся примесей (к которым относятся фосфор, цинк, натрий) – транспорт частиц к поверхности расплава.

Заключение

В результате проведенных исследований процесса вакуумного рафинирования кремния в условиях больших объемов кремния, соответствующих формату слитка G5, установлены основные закономерности очистки кремния от примесей имеющих высокое давление насыщенных паров при температурах, выше температуры плавления кремния на примере P, Zn, Na, Al, Ca, Mg, Cu.

Библиографический список

1. Ceccaroli B., Ovrelid E., Pizzini S. Solar Silicon Processes: Technologies, Challenges, and Opportunities. CRC Press. 2016. 258 p.

2. Braga A. F. B., Moreira S. P., Zampieri P. R., Bacchin J. M. G., Mei P. R. New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. 92. Pp. 418-424.

3. **Delannoy Y.** Purification of silicon for photovoltaic applications // Journal of Crystal Growth. 2012. Vol. 360. Pp. 61-67.

4. Lee W., Yoon W., Park C. Purification of metallurgical-grade silicon in fractional melting process // Journal of Crystal Growth. 2009. Vol. 312. Issue 1. Pp. 146-148.

5. Li P., Ren S., Jiang D., Li J., Zhang L., Tan Y.. Effect of alternating magnetic field on the removal of metal impurities in silicon ingot by directional solidification // Journal of Crystal Growth. 2016. Vol. 437. Pp. 14-19.

6. Kudla Ch., Blumenau A. T., Büllesfeld F., Dropka N., Frank-Rotsch Ch., Kiessling F., Klein O., Lange P., Miller W., Rehse U., Sahr U., Schellhorn M., Weidemann G., Ziem M., Bethin G., Fornari R., Müller M., Sprekels J., Trautmann V., Rudolph P. Crystallization of 640kg mc-silicon ingots under traveling magnetic field by using a heater-magnet module // Journal of Crystal Growth. 2013. Vol. 365. Pp. 54-58.

7. Nakamura N., Baba H., Sakaguchi Y., Hiwasa S., Kato Y. Boron Removal in Molten Silicon with Steam Added Plasma Melting Method // Journal of the Japan Institute of Metals. 2003. Vol. 67. Pp. 583-589.

8. Altenberend J., Chichignoud G., Delannoy Y. Study of Mass Transfer in Gas Blowing Processes for Silicon Purification // Metallurgical and Materials Transactions E. 2017. Vol. 4. Pp. 41-50.

9. Alemany C., Trassy C., Pateyron B., K.-I Li, Delannoy Y. Refining of metallurgical-grade silicon by inductive plasma // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2002. Vol. 72. Pp. 41-48.

10. Karabanov S. M., Suvorov D. V., Tarabrin D. Yu., Slivkin E. V., Korotchenko V. A., Vlasov A. N., Belyakov O. A., Karabanov A. S., Dshkunyan V. Study of interaction of a plasma jet with the silicon melt surface under the conditions of its high turbulence // 2017 IEEE. 2017. Pp. 1-5.

11. Karabanov S. M., Yasevich V. I., Suvorov D. V., Karabanov A. S. Mathematical modeling and experimental research of the method of plasma chemical purification of metallurgical-grade silicon // 2016 IEEE. 2016. Pp. 1-5.

12. Zheng S. S., Chen W. H., Cai J., et al. Mass Transfer of Phosphorus in Silicon Melts Under Vacuum Induction Refining // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41, pp. 1268-1273.

13. **Safarian J., Tangstad M.** Vacuum Refining of Molten Silicon // Metallurgical and Materials Transactions B. 2012. Vol. 43. Pp.1427-1445.

14. **Dong W. et al.,** Removal of Phosphorus in Metallurgical Grade Silicon Using Electron Beam Melting // Materials Science Forum. 2011. Vol. 675-677. Pp. 45-48.

15. Dropka N., Frank-Rotsch C., Rudolph P. Comparison of stirring efficiency of various non-steady magnetic fields during unidirectional solidification of large silicon melts // Journal of Crystal Growth. 2013. Vol. 365. Pp. 64-72.

16. **Rudolph P.** Travelling magnetic fields applied to bulk crystal growth from the melt: The step from basic research to industrial scale // Journal of Crystal Growth. 2008. Vol. 310. Pp. 1298-1306.

UDC 004.942

MATHEMATICAL MODELING OF SILICON MELT VACUUM REFINING IN THE CONDITIONS OF MAGNETOHYDRODYNAMIC STIRRING

S. M. Karabanov, PhD (technical sciences), full professor, chief researcher, RSREU, Ryazan; smkarabanov@gmail.com

D. V. Suvorov, PhD (technical sciences), manager, CPTM, RSREU, Ryazan; dmitriy_suvorov@mail.ru

D. Yu. Tarabrin, PhD (technical sciences), chief researcher CPTM, RSREU, Ryazan; tarabrin-dmitriy@mail.ru

O. A. Belyakov, post-graduate student, MRSU, Saransk; olegbel1993@gmail.com

A. S. Karabanov, CEO, HELIOS-Resource Ltd., Saransk; kar-and@yandex.ru

E. V. Slivkin, chief engineer, RSREU, Ryazan; e.slivkin@mail.ru

A. E. Serebryakov, PhD (technical sciences), assistant professor, RSREU, Ryazan; sea89s@yandex.ru

V. V. Klimakov, PhD (technical sciences), assistant professor, RSREU, Ryazan; v.klimakov@mail.ru

The paper presents research results of vacuum refining of silicon melt in the conditions of magnetohydrodynamic stirring. The results of silicon purification dynamics from impurities with high saturated vapor pressure at the temperature above the melting point of silicon are presented (for example, P, Zn, Na, Mg, Ca, Al, Cu). The influence of stirring speed on the rate of silicon purification is determined. Basic regularities and factors that limit the rate of cleaning are shown. The studies were carried out by mathematical modeling using COMSOL Multiphysics programs.

Key words: mathematical modeling, refining, silicon, magnetohydrodynamic stirring.

DOI: 10.21667/1995-4565-2018-65-3-164-170

References

1. Ceccaroli B., Ovrelid E., Pizzini S. Solar Silicon Processes: Technologies, Challenges, and Opportunities. CRC Press. 2016. 258 p.

2. Braga A. F. B., Moreira S. P., Zampieri P. R., Bacchin J. M. G., Mei P. R., New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. 92. Pp. 418-424.

3. **Delannoy Y.** Purification of silicon for photovoltaic applications. Journal of Crystal Growth. 2012. Vol. 360. Pp. 61-67.

4. Lee W., Yoon W., Park C. Purification of metallurgical-grade silicon in fractional melting process // Journal of Crystal Growth. 2009. Vol. 312. Issue 1. pp. 146-148.

5. Li P., Ren S., Jiang D., Li J., Zhang L., Tan Y.. Effect of alternating magnetic field on the removal of metal impurities in silicon ingot by directional solidification // Journal of Crystal Growth. 2016. Vol. 437. Pp. 14-19. 6. Kudla Ch., Blumenau A. T., Büllesfeld F., Dropka N., Frank-Rotsch Ch., Kiessling F., Klein O., Lange P., Miller W., Rehse U., Sahr U., Schellhorn M., Weidemann G., Ziem M., Bethin G., Fornari R., Müller M., Sprekels J., Trautmann V., Rudolph P. Crystallization of 640kg mc-silicon ingots under traveling magnetic field by using a heater-magnet module. Journal of Crystal Growth. 2013. Vol. 365. Pp. 54-58.

7. Nakamura N., Baba H., Sakaguchi Y., Hiwasa S., Kato Y. Boron Removal in Molten Silicon with Steam Added Plasma Melting Method. Journal of the Japan Institute of Metals. 2003. Vol. 67. Pp. 583-589.

8. Altenberend J., Chichignoud G., Delannoy Y. Study of Mass Transfer in Gas Blowing Processes for Silicon Purification. Metallurgical and Materials Transactions E. 2017. Vol. 4. Pp. 41-50.

9. Alemany C., Trassy C., Pateyron B., K.-I Li, Delannoy Y. Refining of metallurgical-grade silicon by

inductive plasma. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2002. Vol. 72. Pp. 41-48.

10. Karabanov S. M., Suvorov D. V., Tarabrin D. Yu, Slivkin E. V., Korotchenko V. A., Vlasov A. N., Belyakov O. A., Karabanov A. S., Dshkunyan V. Study of interaction of a plasma jet with the silicon melt surface under the conditions of its high turbulence // 2017 IEEE. 2017. Pp. 1-5.

11. Karabanov S. M., Yasevich V. I., Suvorov D. V., Karabanov A. S. Mathematical modeling and experimental research of the method of plasma chemical purification of metallurgical-grade silicon // 2016 IEEE. 2016. pp. 1-5.

12. Zheng S. S., Chen W. H., Cai J., et al. Mass Transfer of Phosphorus in Silicon Melts Under Vacuum Induction Refining // Metallurgical and Materials Transactions B. 2010. Vol. 41, pp. 1268-1273. 13. **Safarian J., Tangstad M.** Vacuum Refining of Molten Silicon // Metallurgical and Materials Transactions B. 2012. Vol. 43. Pp.1427-1445.

14. **Dong W. et al.,** Removal of Phosphorus in Metallurgical Grade Silicon Using Electron Beam Melting // Materials Science Forum. 2011. Vol. 675-677. Pp. 45-48.

15. **Dropka N., Frank-Rotsch C., Rudolph P.** Comparison of stirring efficiency of various non-steady magnetic fields during unidirectional solidification of large silicon melts. Journal of Crystal Growth. 2013. Vol. 365. Pp. 64-72.

16. **Rudolph P.** Travelling magnetic fields applied to bulk crystal growth from the melt: The step from basic research to industrial scale. Journal of Crystal Growth. 2008. Vol. 310. Pp. 1298-1306.