

УДК 546.28:621.315.592

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2018 г. А. И. Непомнящих, Р. В. Пресняков*

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО Российской академии наук, Россия,
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1а

*e-mail: ropr@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 24.01.2017 г.

Приведены результаты экспериментов по выращиванию мульткристаллического кремния с заданными электрофизическими характеристиками на основе кремния с долей основного вещества менее 99.999 ат.%. Расчет эффективных коэффициентов распределения примесей ряда железа показал снижение их значений при увеличении концентраций примесей в исходной загрузке.

Ключевые слова: мульткристаллический кремний, направленная кристаллизация, эффективный коэффициент распределения

DOI: 10.7868/S0002337X18040012

ВВЕДЕНИЕ

Мульткристаллический кремний (mc-Si) по праву считается базовым материалом для солнечных элементов [1]. Основным фактором сдерживания роста солнечной энергетики является цена полупроводникового кремния. С этой точки зрения, перспективным является рафинированный металлургический кремний (UMG-Si) с долей основного вещества примерно от 99.9 до 99.999 ат. % по мере приближения к областям твердых растворов примесей в кремнии [2, 3]. Один из ключевых вопросов – знание предельно допустимых концентраций примесей в UMG-Si, обеспечивающих заданные свойства mc-Si. Для его решения необходимо установить физические возможности снижения концентрации исходных примесей в UMG-Si в процессе выращивания mc-Si, т.е. определить их эффективные коэффициенты распределения. При направленной кристаллизации происходит сегрегация примесей и формирование макро- и микроструктуры слитка. Ранее показано [3–5], что направленная кристаллизация кремния исходной чистоты 99.76 ат. % не обеспечивает снижение концентрации примесей до уровня их предельной растворимости в структуре mc-Si, необходимого для эффективной работы солнечного элемента. Последующие эксперименты проводили с кремнием, имеющим долю основного вещества более 99.99 ат. %.

Цель работы – изучение влияния концентрации примесей ряда железа в исходной загрузке на значение эффективных коэффициентов распределения кристалл–расплав при выращивании мульткристаллического кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинематические параметры, заданные для выращивания слитков mc-Si (табл. 1) на основе исходных загрузок различного состава (табл. 2), соответствуют следующим требованиям: 1) вращение системы тигель–расплав–кристалл допустимо с минимальной скоростью, достаточной для азимутального выравнивания теплового поля [4]; 2) перемещение системы тигель–расплав–кристалл в зоне с градиентом температуры допустимо со скоростью не выше той, при которой возникает концентрационное переохлаждение на границе раздела фаз [5].

В настоящей работе сравнивали условия собственных экспериментов по получению mc-Si из кремния заданного состава и эксперимента по выращиванию mc-Si из металлургического нерафинированного кремния MG-Si работы [2]. С целью обеспечения уровня выше 99.99 ат. % исходные для выращивания загрузки 2–4 скомпоновали на основе полупроводникового кремния (> 99.99999 ат. %) и специальной лигатуры. Легирование кремния позволяло обеспечить *p*-тип проводимости и величину удельного электрического сопротивления не менее 0.5 Ом см в конечном слое выращенного слитка. Лигатура представляет собой порошок, полученный на основе приповерхностного слоя направленно закристаллизованного слитка из загрузки 1. В табл. 2, кроме состава загрузок 1 (99.76 ат. %) и 2–4 (от 99.99 до 99.999 ат. %), приведены данные по содержанию некоторых примесей в MG-Si и их предельной растворимости в твердом кремнии [2]. Приведенные данные по составу MG-Si получены с применением метода

Таблица 1. Условия выращивания mc-Si

Образец	mc-Si из Mg-Si [2]	mc-Si из экспериментальных загрузок кремния
Масса загрузки Si, кг	0.54	1
Градиент температуры, К/м	2000	500
Скорость выращивания, м/с	5×10^{-7}	1.39×10^{-7}
Вращение тигля, об./с	Без вращения	1/300
Длина, м/диаметр слитка, м	0.11/0.034	0.1/0.07
Фронт кристаллизации	Вогнутый	Плоский

Таблица 2. Содержание основных элементов в исходных загрузках для выращивания mc-Si и их предельная растворимость C_s [2]

mc-Si	C , ppmw или 10^{-4} мас. %					
	Fe	Ni	V	Ge	Mn	Co
Mg-Si [2]	2850	90	15	–	58	–
Загрузка 1	850 ± 195	37 ± 7	60 ± 12	1 ± 0.32	35 ± 7.4	70 ± 8.4
Загрузка 2	7.82 ± 2.7	0.29 ± 0.08	0.3 ± 0.09	0.01 ± 0.003	0.06 ± 0.019	0.17 ± 0.03
Загрузка 3	7.06 ± 2.4	0.26 ± 0.07	0.66 ± 0.19	0.02 ± 0.006	0.12 ± 0.038	0.44 ± 0.08
Загрузка 4	3.49 ± 1.19	0.21 ± 0.06	0.22 ± 0.06	0.01 ± 0.003	0.05 ± 0.016	0.15 ± 0.027
C_s [2]	0.3	4.2	0.18	Неорг.	0.29	0.76

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

Рис. 1. Схема разбиения слитка mc-Si на слои.

масс-спектрометрии в тлеющем разряде [2]. Прочерки в таблице связаны с отсутствием данных по примесям Ge и Co.

Количественный химический анализ лигатур и слоев mc-Si, выращенных из загрузок 1–4, проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [5]. На рис. 1 показана схема разделения слитка mc-Si на 11 условных поперечных слоев, из которых отбирались пробы для анализа, с нумерацией в порядке затвердевания слоев. Для слитка, выращенного из загрузки 3, для усреднения провели анализ трех проб, отобранных в разных азимутальных позициях каждого слоя. В остальных слитках mc-Si отбирали по одной пробе в каждом слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [2] исследовано распределение примесей в слитках mc-Si с привлечением модели диффузионного слоя впереди движущейся с заданной скоростью границы раздела фаз. Результаты этого исследования показывают, что при малой скорости направленной кристаллизации чистота исходного

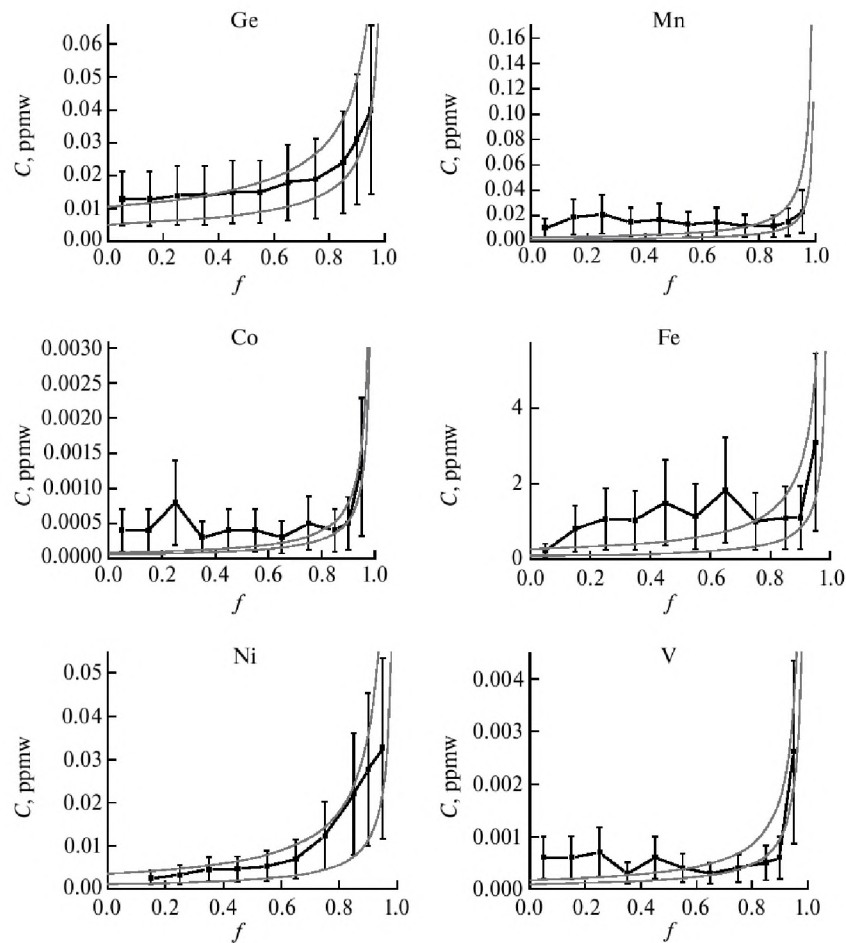


Рис. 2. Распределение примесей Ge ($k_{ef} = k_0 = 0.33$), Mn, Co, Fe, Ni, V (ppmw или 10^{-4} мас. %) по высоте слитка mс-Si на основе загрузки 3, f – доля закристаллизовавшейся части.

MG-Si (99.7 ат. % основного вещества) и примерно равный вклад механизмов конвективного и диффузионного переноса вещества допускают приближение полного перемешивания расплава в расчете эффективного коэффициента распределения примеси. Согласно этому приближению, концентрация примеси в слитке определяется ее исходной концентрацией в расплаве C_0 , долей закристаллизовавшейся части f , эффективным коэффициентом распределения k , не зависящим от концентрации, в соответствии с уравнением Пфанна [2, 6]: $C = C_0 k (1 - f)^{k-1}$.

При анализе распределения примесей в слитках 1–4 ограничили этим приближением, так как полагаем, что имеем дело с приблизительно равным вкладом механизмов конвективного и диффузионного переноса вещества. На это косвенно указывают параметры выращивания кристаллов: 1) сопоставимые значения имеет отношение градиента температуры к скорости кристаллизации

для MG-Si ($G/V = 4 \times 10^8$ (К с)/м²) и для кремния составов 1–4 ($G/V = 3.6 \times 10^8$ (К с)/м²); 2) вращение тигля со скоростью 0.2 об./мин не оказывает существенного влияния на форму фронта кристаллизации, а также структуру и интенсивность конвекции [4].

Так как погрешности определения микроконцентраций примесей в слитке являются существенными, то распределение Пфанна (1) также приводится при $C_0 \pm \Delta$, где Δ – погрешность, указанная в методике ИСП-МС для соответствующего интервала значений концентрации по конкретному элементу. Погрешность в определении на порядки большего значения исходной концентрации примеси ниже погрешности определения концентрации данной примеси в слитке, тем более, когда C_0 рассчитана исходя из содержания примеси в лигатуре. Значение коэффициента распределения примеси подбиралось таким, чтобы кривые I при $C_0 - \Delta$ и $C_0 + \Delta$ не выходили за границы интервалов,

Таблица 3. Эффективные коэффициенты распределения примесей при выращивании mc-Si из MG-Si [2] и на основе загрузок 1–4

mc-Si	<i>k</i>					
	Fe	Ni	V	Ge	Mn	Co
MG-Si [2]	0.0004	0.0015	–	–	0.002	–
Загрузка 1	0.002	0.006	0.00004	0.33	0.001	0.00001
Загрузка 2	0.025	0.012	0.0020	0.33	0.030	0.0005
Загрузка 3	0.03	0.015	0.0012	0.33	0.017	0.0002
Загрузка 4	0.05	0.020	0.0030	0.33	0.035	0.0006

в которых находится погрешность измерения концентрации примеси в нижней и верхней частях слитков соответственно (рис. 2). На рис. 2 приведены распределения примесей Ge, Mn, Co, Fe, Ni, V в слитке 3, показывающие результат влияния диффузионного переноса вещества.

Немонотонное изменение концентрации с увеличением f на некоторых графиках может быть связано с локальными колебаниями концентрации в пограничном слое при неполном перемешивании расплава в режиме свободной конвекции. Также на локальные особенности пограничного слоя влияет механизм роста кристалла. Кремний на границе раздела фаз имеет как атомно-гладкие плотноупакованные поверхности {111}, так и атомно-шероховатые (любые другие кристаллографические плоскости). Сильное переохлаждение на гранях {111} вызывает большие скорости тангенциального роста. В результате вытеснения зерна малой ретикулярной плотности зерном большей ретикулярной плотности (или наоборот) резко меняются условия сегрегации примеси [6].

В табл. 3 приведены эффективные коэффициенты распределения примесей Ge и ряда Fe. Прочерки в табл. 3 связаны либо с пределами обнаружения примесей, либо простым отсутствием данных по содержанию конкретного элемента [2]. При сопоставлении значений C_0 (табл. 2) и k (табл. 3) прослеживается зависимость, показывающая, что уменьшение исходной концентрации ведет к возрастанию эффективного коэффициента распределения.

Физическое объяснение этого может заключаться в том, что внедрение примесной частицы в решетку, уже деформированную другой частицей, требует большей работы. Упругое взаимодействие примесных частиц уменьшает их растворимость в твердой фазе и снижает коэффициент распределения примеси при большой концентрации [7]. Когда линии ликвидус и солидус в области малых концентраций практически прямолинейны, то k не зависит от C_0 . В табл. 2 и 3 это можно наблюдать для примеси Ge, образующим с кремнием

непрерывный ряд твердых растворов. Видно, что указанной закономерности не соответствует значение $k = 0.002$ для примеси Mn авторов работы [2]. Стоит заметить, что MG-Si по сравнению с загрузкой 1 имеет существенно больше примесей (особенно Fe). Вероятно, в этом случае существует некая особенность физико-химического взаимодействия различных примесей при встраивании их в структуру слитка, способствующая захвату одной из них растущим кристаллом. Кроме того, при выращивании слитков из MG-Si и кремния составов 1–4 форма фронта кристаллизации была разной, что, вероятно, является следствием разной геометрии системы тигель–расплав–кристалл. Вогнутый фронт способствует захвату примеси растущим кристаллом [5].

В целом, чтобы не происходило возрастания эффективного коэффициента распределения примеси, необходимо: а) снижать скорость кристаллизации; б) оказывать внешнее воздействие для усиления конвективного теплопереноса и более полного перемешивания расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование распределения примесей ряда железа показывает, что уменьшение концентраций в исходном кремнии до пределов растворимости и ниже ведет к возрастанию эффективных коэффициентов распределения примесей. Чтобы не допустить увеличения эффективного коэффициента распределения примеси при переходе на более чистый исходный кремний необходимо менять условия выращивания mc-Si.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках исполнения государственного задания № 0350-2016-0024 при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00140-мол а с использованием научного оборудования ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Watson J., Schmela M.* Global Market Outlook for Solar Power. 2017–2021. (<http://www.epia.org>)
2. *Martorano M.A., Oliveira T.S., Ferreira Neto J.B., Tsubaki T.O.* Macro-segregation of impurities in directionally solidified silicon // *Metall. Mater. Trans. A.* 2011. V. 42. № 7. P. 1870–1886. DOI: 10.1007/s11661-010-0576-9
3. *Nakajima K., Usami N.* Crystal Growth of Silicon for Solar Cells. Berlin Heidelberg: Springer, 2009. 259 p.
4. *Непомнящих А.И., Пресняков Р.В., Антонов П.В., Бердников В.С.* Влияние скорости вращения тигля на рост и макроструктуру мультикристаллического кремния // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 12. С. 1281–1286. DOI: 10.7868/S0002337X14110116
5. *Непомнящих А.И., Пресняков Р.В., Елисеев И.А., Сокольникова Ю.В.* Особенности роста мультикристаллического кремния из металлургического кремния высокой чистоты // *Письма в ЖТФ.* 2011. Т. 37. № 15. С. 103–108.
6. *Мюллер Г.* Выращивание кристаллов из расплава: Конвекция и неоднородность / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 143 с.
7. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др.* Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М.: Наука, 1980. 407 с.