УДК 546.28:621.315.592:532.78

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ ВРАЩЕНИЯ ТИГЛЯ НА РОСТ И МАКРОСТРУКТУРУ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

© 2014 г. А. И. Непомнящих*, Р. В. Пресняков*, П. В. Антонов**, В. С. Бердников**

* Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО Российской академии наук, Иркутск

** Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО Российской академии наук, Новосибирск

e-mail: ropr@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 07.02.2014 г.

Рассмотрено влияние равномерного вращения системы тигель—расплав—кристалл в плоскодонном варианте метода Бриджмена на столбчатую структуру кремния, формируемую плоским фронтом кристаллизации. Приведен анализ особенностей свободно-конвективного теплообмена воспроизведенных численным моделированием заданных в эксперименте условий выращивания кристаллов кремния из кремния высокой чистоты, полученного карботермическим методом.

DOI: 10.7868/S0002337X14110116

ВВЕДЕНИЕ

К ряду фундаментальных задач альтернативной энергетики относится разработка физических основ энергосберегающей технологии кремния для солнечных батарей из кремния, получаемокарботермическим методом [1]. Базовым ГО материалом для солнечной энергетики является мультикристаллический кремний. В постановке метода его выращивания возникает задача о взаимосвязи особенностей тепломассопереноса и формируемой столбчатой структуры. Известно, что гранецентрированный кристалл содержит границы общего и специального типов [2]. Границы общего типа образуют визуально выделяемые материнские зерна, форма которых близка к полиэдрической в разрезе, параллельном фронту кристаллизации. Материнское зерно содержит границы специального типа из-за двойникования по плоскостям {111}. В этом случае расходуется меньше энергии, чем при образовании общих границ, а соответствующая микроструктура кремния практически не влияет на перенос носителей заряда [3].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исходный материал для выращивания слитков кремния со столбчатой структурой содержал 99.76 ат. % основного вещества, что достигали качеством восстановителей и кварцевого сырья в карботермическом процессе [4]. При кристаллизации кремния происходило оттеснение в расплав примесей, указанных в таблице.

Концентрационное переохлаждение возникает в процессе роста кристалла в том момент, когда градиент температуры в пограничном слое становится меньше температурного градиента по касательной к линии ликвидуса. Следовательно, минимальное соотношение температурного градиента и скорости роста кристалла, необходимое для создания стабильно-гладкой поверхности раздела фаз, определяется из условия:

$$\frac{1}{V}\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial T_L}{\partial C_L}\frac{C_0(1-k_0)}{k_0 D},\tag{1}$$

где k_0 — равновесный коэффициент распределения примеси; D — коэффициент диффузии примеси в расплаве; V — скорость роста кристалла; $\partial T/\partial z$ — градиент температуры в пограничном слое по нормали к межфазной поверх-

Концентрации примесей в исходном кремнии, наклон и снижение температуры ликвидуса

Элемент	C_0 , ppmw	$\partial T_L / \partial C_L,$ K/ppmw	$\Delta T = C_0 \partial T_L / \partial C_L, \\ \mathbf{K}$
В	12	9.1×10^{-4}	0.0109
Р	30	3.1×10^{-4}	0.0093
Al	175	5.1×10^{-4}	0.0892
Cu	8	$1.9 imes 10^{-4}$	0.0015
Mg	11	$7.4 imes 10^{-4}$	0.0081
Ca	27	5.4×10^{-4}	0.0146
Fe	850	2.4×10^{-4}	0.2040
V	60	$2.8 imes 10^{-4}$	0.0128
Co	70	$2.4 imes 10^{-4}$	0.0168
Ti	70	$2.0 imes 10^{-4}$	0.0140
Mn	35	3.1×10^{-4}	0.0108
Ni	37	$2.8 imes 10^{-4}$	0.0104
Cr	3	$2.1 imes 10^{-4}$	0.0006
Zr	30	$1.7 imes 10^{-4}$	0.0051



Рис. 1. Схема двумерной расчетной области (r – радиус, z – высота): Ω_1 – графитовый тигель, Ω_2 – жидкий кремний (L), Ω_3 – твердый кремний (S), Ω_4 – вакуумная прослойка; границы области: 1 – ось вращения тигля, 2 – наружное дно тигля, 3 – внешняя боковая стенка тигля, 4 – поверхность крышки тигля.

ности (T – температура, z – координата); $\partial T_L/\partial C_L$ – наклон линии ликвидуса на фазовой диаграмме (T_L и C_L – температура и концентрация примеси, соответствующие линии ликвидуса); C_0 – концентрация примеси в расплаве за пределами пограничного слоя [5]. Если допустить, что влияние каждой примеси на температуру ликвидуса линейно и независимо от другой примеси, а их взаимным влиянием на процессы диффузии можно пренебречь, то для многокомпонентного состава правая часть уравнения (1) переходит в сумму слагаемых по отдельно взятым примесям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При выращивании мультикристаллического кремния методом Бриджмена тигель из стеклоуглерода толщиной 2 мм, плотно расположенный в графитовой подставке толщиной 8 мм, на стадии плавления кремния и гомогенизации расплава выдерживали в верхней зоне резистивного нагревателя с постоянной температурой. После этого тигель медленно опускали в градиентную зону. При этом начиналось охлаждение расплава снизу, при котором на плоском дне тигля в определенный момент происходил геометрический отбор зародышей с последующим формированием столбчатой структуры.

Состав исходного металлургического кремния по совокупности элементов показывает общее снижение температур ликвидуса на 0.4 К. Эта величина будет возрастать в процессе роста по мере увеличения закристаллизовавшейся части. Проводили предварительный лабораторный эксперимент по установлению максимально допустимой скорости перемещения системы тигель–расплав–кристалл в заданном градиенте температуры, обеспечивающей, согласно уравнению (1), стабильность межфазной поверхности растущего кристалла [6]. В зависимости от градиента теплового поля скорость опускания тигля составляла либо 5 мм/ч (градиент 5 К/см), либо 15 мм/ч (градиент 15 К/см).

Оценку макроструктуры слитка проводили визуально после шлифования поверхности его продольного распила микропорошком корунда 28 мкм и последующего травления в растворе КОН (10%).

В постановке задачи по численному моделированию гидродинамики и сопряженного теплообмена для установленных опытным путем условий выращивания рабочий тигель с формой усеченного конуса представлен цилиндром из графита МПГ-6 с одинаковой толщиной стенок и дна 10 мм, содержащим тот же объем расплава. Расчет для изображенной на рис. 1 расчетной области основан на решении уравнений Навье-Стокса энергии и неразрывности в переменных: температуры, функции тока, окружной скорости, вихря – в комплексе с граничными условиями. Теплофизические свойства материалов приняли постоянными при средней температуре. Различием плотностей твердого и жидкого кремния пренебрегали. Для решения уравнений свободной конвекции и уравнения теплопроводности использовали метод конечных элементов. На рис. 1 твердую и жидкую фазы с различными теплофизическими свойствами разделяет изотерма плавления кремния в приближении нормального роста атомно-шероховатой поверхности [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение примесей в слитке на основе кремния чистоты 99.76 ат. % существенным образом зависит от скорости кристаллизации. При соотношении градиента теплового поля нагревателя и скорости перемещения тигля ниже критического значения $(3.6 \times 10^8 \text{ K с/м}^2)$, происходит срыв плоского фронта кристаллизации и появление ячеисто-дендритных структур в результате концентрационного переохлаждения [6]. Поэтому использовали химическое травление поверхности распила слитка для определения положения фронта кристаллизации на момент промежуточного отключения внешнего нагрева (рис. 2). Из-за большой теплоемкости расплава данный прием не является корректным в случае кремния электронного сорта, так как в этом случае столбчатый рост по инерции продолжается в центре тигля и начинается от его боковой стенки (рис. 2б). Ме-



Рис. 2. Границы областей столбчатого роста и быстрой заморозки в слитках, полученных из кремния чистоты 99.76 ат. % с вращением тигля 6 об/мин (а) и из кремния чистоты 99.99999 ат. % (б), полученных без вращения тигля.

таллографический анализ показал, что скорость вращения тигля, используемого для выравнивания внешнего теплового поля, влияет на столбчатую структуру слитков (рис. 3), не нарушая плоской формы фронта кристаллизации (рис. 2a, 3б).

Рис. 3 показывает, что размер материнских зерен с сопутствующим плоскопараллельным двойникованием увеличивается при снижении угловой скорости тигля от 1 до 0.1 об/мин. Для оценки влияния равномерного вращения тигля на сопряженный теплообмен в системе тигель расплав—кристалл построили поля температур для стадий затвердевания 1/4 и 1/2 объема кремния (рис. 4).

Из-за большей теплопроводности тигля по сравнению с расплавом кремния, одновременно с отводом тепла из расплава через кристалл идет поток тепла от перегретой верхней части тигля по боковой стенке вниз. Области перегрева расплава вблизи тигля вызывают торообразное течение с восходящим потоком у боковой стенки и опускным потоком в центре [7]. Амплитуда конвективного течения в диапазоне угловых скоростей тигля 0-1 об/мин меняется незначительно, но существенно изменяется его структура. Опускной поток за счет вязкого трения порождает в приосевой области тигля одну или несколько рециркуляционных зон с меньшей скоростью течения. Из-за

ние в приосевой области не способно влиять на поле температуры и препятствовать направленному охлаждению расплава через кристалл. Поэтому в приосевой области изотермы становятся выпуклыми. В отсутствие вращения тигля изотермы в приосевой области вогнутые из-за того, что опускной конвективный поток препятствует росту в центре. Описанные процессы приводят к тому, что при

высокой теплопроводности расплава слабое тече-

описанные процессы приводят к тому, что при изменении угловой скорости тигля от нуля до l об/мин происходит снижение температуры кристаллизации в приосевой области. Ее снижение в точке пересечения оси вращения системы с пунктирной линией реального фронта составляет примерно 1 К на стадии затвердевания 1/4 объема кремния и более 3 К на стадии затвердевания 1/2 объема кремния. Полученные значения сопоставимы со стартовым переохлаждением (~4 К) при послойном росте грани {111}, которая в кремнии имеет минимальную поверхностную энергию [8].

Модель сопряженного теплообмена характеризует нормальный рост, при котором любое переохлаждение на поверхности раздела фаз является движущей силой кинетического процесса ($V \sim \Delta T$). В действительности имеют место следующие составляющие общего переохлаждения: ΔT_R – поправка, связанная с избытком поверх-



Рис. 3. Двойникование в структуре продольных распилов слитков, полученных при вращении тигля: а – 1 об/мин, б – 0.65 об/мин (на распиле форму фронта показывает граница между столбчатой и дендритной структурами), в – 0.5 об/мин, г – 0.1 об/мин.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 50 № 12 2014



Рис. 4. Поля температур в системе тигель—расплав—кристалл на стадиях кристаллизации 1/4 и 1/2 объема кремния в режиме без вращения (а, б) и с вращением 1 об/мин (в, г); в кружках для выбранной высоты показана разница температур на внешней стенке тигля и оси его вращения.

ностной энергии; ΔT_C — концентрационное переохлаждение; ΔT_L — поправка, связанная с отводом скрытой теплоты. Отвод теплоты кристаллизации в твердую фазу учитывали в уравнении теплопроводности введением эффективной теплоемкости [7]. Для стадий кристаллизации 1/4 и 1/2 объема кремния $\Delta T_C \approx 0.5$ и 0.8 К соответственно. Однако поправку ΔT_C можно не учитывать, так как равенство (1) достигается в эксперименте. Поэтому макроструктура формируется в соответствии с тем, каким образом у растущего кристалла происходит минимизация поверхностной энергии. В частности, межфазная поверх-

ность может быть образована плоскостями {111} в виде входящих углов, на которых возможно возникновение параллельных двойников [8, 9]. В этом случае переохлаждение зависит от кристаллографической ориентации материнского зерна и составляет 70—80% от исходного для {111} значения при той же скорости роста [10]. При повышении угловой скорости тигля снижение температуры растущей поверхности в центральной части связано с избытком поверхностной энергии, уходящей на образование межзеренных границ общего типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены металлографические исследования макроструктуры мультикристаллического кремния и анализ условий его выращивания на плоском фронте кристаллизации в режиме свободной конвекции. Способом влияния на свободную конвекцию является вращение тигля с расплавом. Когда предусмотрено вращение тигля, его угловая скорость определена необходимостью осесимметричного роста мультикристаллического кремния в неоднородном тепловом поле, всегда имеющего место в реальных условиях. Искривление изотерм в приосевой области границы расплав-кристалл связано с частичным подавлением свободной конвекции. Для формирования крупных материнских зерен (размером ~1 см) с сопутствующим плоскопараллельным двойникованием необходим столбчатый рост кремния с плоскими изотермами в области фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Грибов Б.Г., Зиновьев К.В. Получение высокочистого кремния для солнечных элементов // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. № 7. С. 775–785.
- Коновалова Е.В., Конева Н.А., Перевалова О.Б., Козлов Э.В. Структура зернограничного ансамбля ГЦК однофазных поликристаллов // Физическая мезомеханика. 2000. Т. 3. № 3. С. 15–22.
- 3. Wang H.Y., Usami N., Fujiwara K., Kutsukake K., Nakajima K. Microstructures of Si Multicrystals and

Their Impact on Minority Carrier Diffusion Length // Acta Mater. 2009. V. 57. № 11. P. 3268–3276.

- Непомнящих А.И., Еремин В.П., Красин Б.А., Васильева И.Е., Елисеев И.А., Золотайко А.В., Попов С.И., Синицкий В.В. Мультикристаллический кремний для солнечной энергетики // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2002. Т. 4. № 2. С. 16–24.
- Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a Planar Interface during Solidication of a Dilute Binary Alloy // J. Appl. Phys. 1964. V. 35. № 2. P. 444–451.
- 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. 103–110.
- 7. Антонов П.В., Бердников В.С. Зависимости формы фронта кристаллизации и скорости роста слитка кремния от режима теплообмена в методе Бриджмена-Стокбаргера // Прикладная механика и техническая физика. 2012. Т. 53. № 6. С. 65–77.
- Fujiwara K., Obinata Y., Ujihara T., Usami N., Sazaki G., Nakajima K. Grain Growth Behaviors of Polycrystalline Silicon during Melt Growth Processes // J. Cryst. Growth. 2004. V. 266. № 4. C. 441–448.
- 9. Fujiwara K., Maeda K., Usami N., Sazaki G., Nose Y., Nakajima K. Formation Mechanism of Parallel Twins Related to Si-Facetted Dendrite Growth // Scripta Materialia. 2007. V. 57. № 2. P. 81–84.
- Miyahara H., Nara S., Okugawa M., Ogi K. Effect of Twin Growth on Unidirectional Solidification Control of Multicrystal Silicon for Solar Cells // Mater. Trans. 2005. V. 46. № 5. P. 935–943.