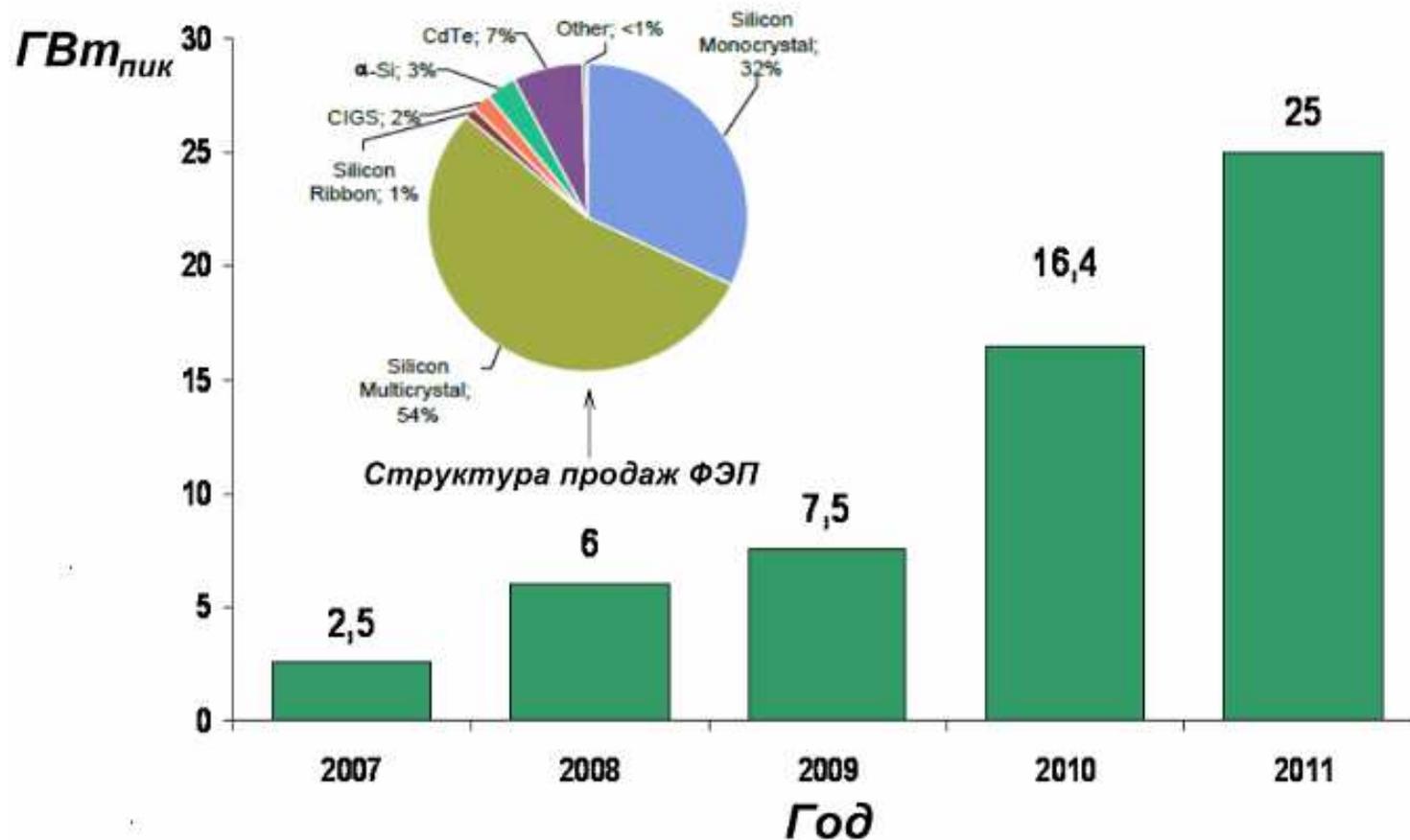


Современные проблемы геохимии - 2013

***РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В
ХАРАКТЕРИСТИКЕ РЕЖИМА РОСТА
МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ***

Пресняков Роман Валерьевич

Актуальность



Рост суммарной мощности установленных модулей с 2007 по 2011 г.г. (в пиковых ГВт) в мире и структура продаж ФЭП по их типам

Категории чистоты Si
(от металлургического до полупроводникового)
Dietl J., Helmreich D., Sirtl E. "Solar" silicon / Crystals, Growth, Properties and Application. - В. 5. - 1981. - P. 43-107.

Примесь	$\sim 1 \text{ ат.}\%$	$10^{-2} \div 10^{-1} \text{ ат.}\%$	$10^{-4} \div 10^{-2} \text{ ат.}\%$	$10^{-5} \div 10^{-4} \text{ ат.}\%$	$10^{-7} \div 10^{-5} \text{ ат.}\%$	$10^{-8} \div 10^{-7} \text{ ат.}\%$
<i>poli-Si</i>						*
<i>Sc-Si</i>					*	
<i>SoG-Si</i>				*		
<i>HP2-Si</i>			*			
<i>HP1-Si</i>		*				
<i>MG-Si</i>	*					

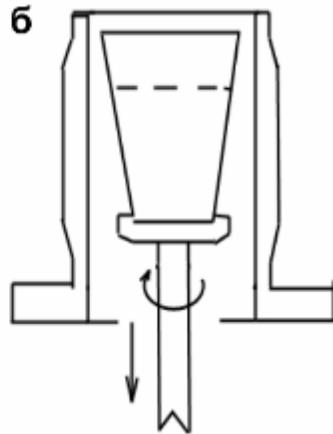
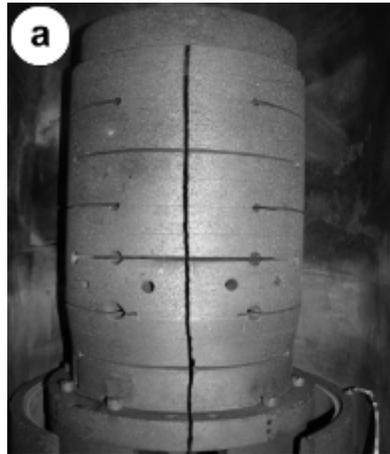
Цель работы:

Разработка метода выращивания на основе металлургического кремния высокой чистоты мультикристаллического кремния с заданными свойствами.

Задачи

- Экспериментальный поиск режима устойчивого столбчатого роста mc-Si из рафинированного металлургического кремния (99,75 ат.%) в заданном осевом градиенте осесимметричного теплового поля.
- Исследование влияния концентраций примесей в исходной загрузке чистотой от 99,9973 ат.% до 99,999 ат.% на их эффективные коэффициенты распределения. (**ICP MS**)
- Сопоставление экспериментальных результатов с результатами численного моделирования гидродинамики и сопряжённого теплообмена при кристаллизации кремния в плоскодонном варианте метода Бриджмена.

Условия выращивания



Вид графитового нагревателя без системы вертикальных и горизонтальных экранов (а) и находящийся внутри тигель с расплавом на нижнем штоке (б).

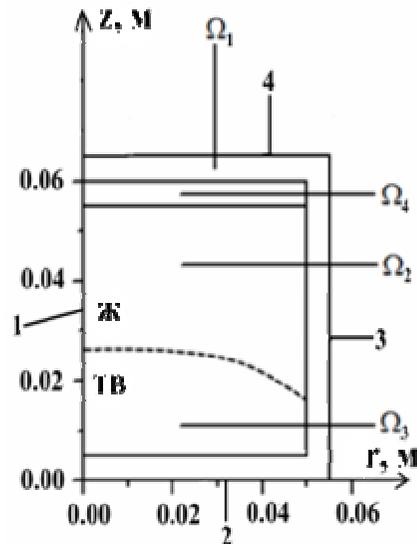
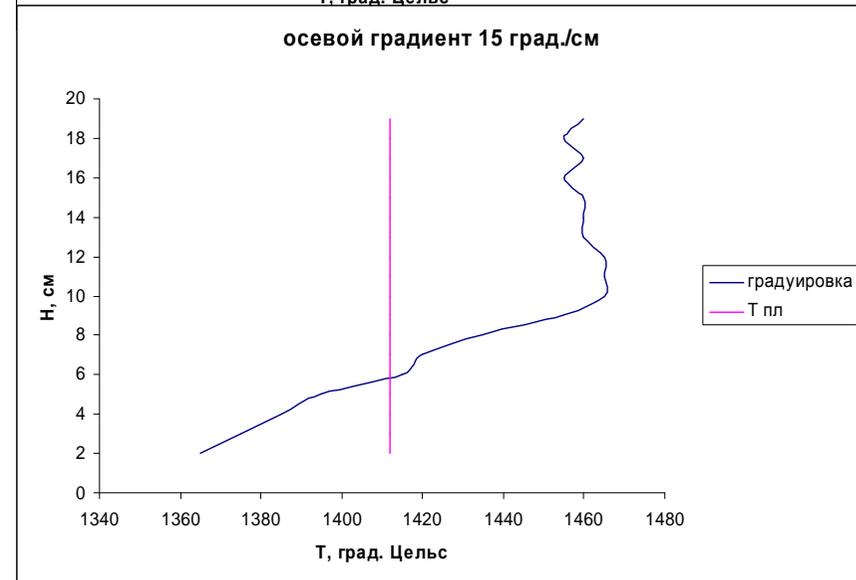
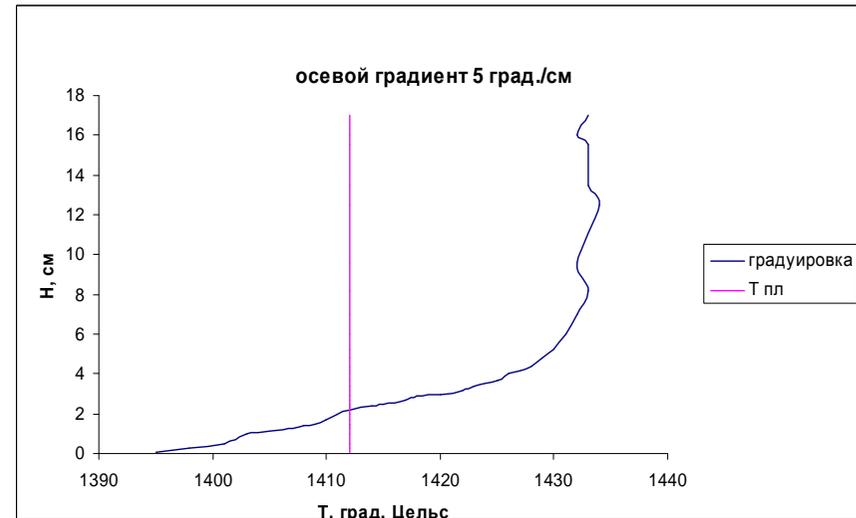


Схема расчётной области:
 Ω_1 - тигель (графит),
 Ω_2 - ж. Si, Ω_3 - тв. Si,
 Ω_4 - вакуум.
 Границы: 1- ось вращения тигля, 2- наружное дно тигля, 3- внешняя боковая стенка тигля, 4- внешняя поверхность крышки тигля.



Градуировки тепловых узлов

Численное моделирование (Институт теплофизики СО РАН)

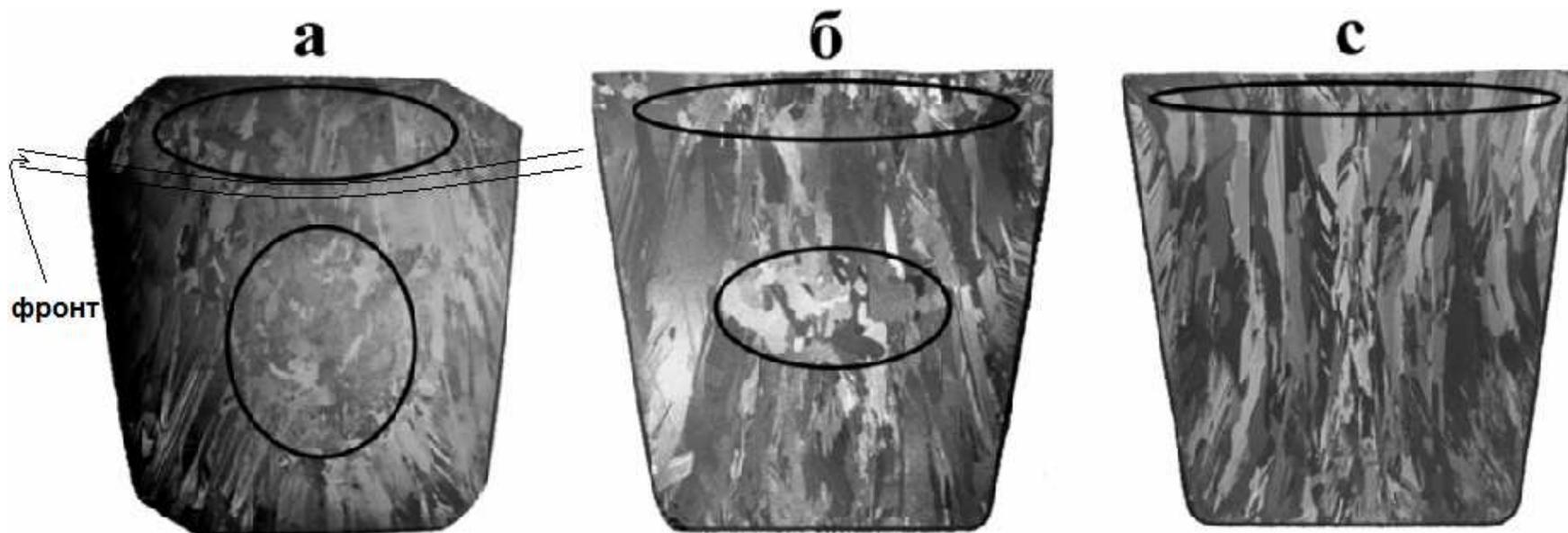
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \omega}{\partial t} + V_r \frac{\partial \omega}{\partial r} + V_z \frac{\partial \omega}{\partial z} - \frac{V_r \omega}{r} - \frac{2V_\varphi}{r} \frac{\partial V_\varphi}{\partial z} = -\beta \frac{\partial T}{\partial r} g + \nu \left(\Delta \omega - \frac{\omega}{r^2} \right); \\ \frac{\partial V_\varphi}{\partial t} + V_r \frac{\partial V_\varphi}{\partial r} + V_z \frac{\partial V_\varphi}{\partial z} + \frac{V_r V_\varphi}{r} = \nu \left(\Delta V_\varphi - \frac{V_\varphi}{r^2} \right); \\ -\Delta \psi + \frac{\psi}{r^2} = \omega; \\ \rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + V_r \frac{\partial T}{\partial r} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \Delta T; \end{array} \right.$$

Система уравнений Навье-Стокса

(переменные –

температура, окружная скорость, вихрь, функция тока)

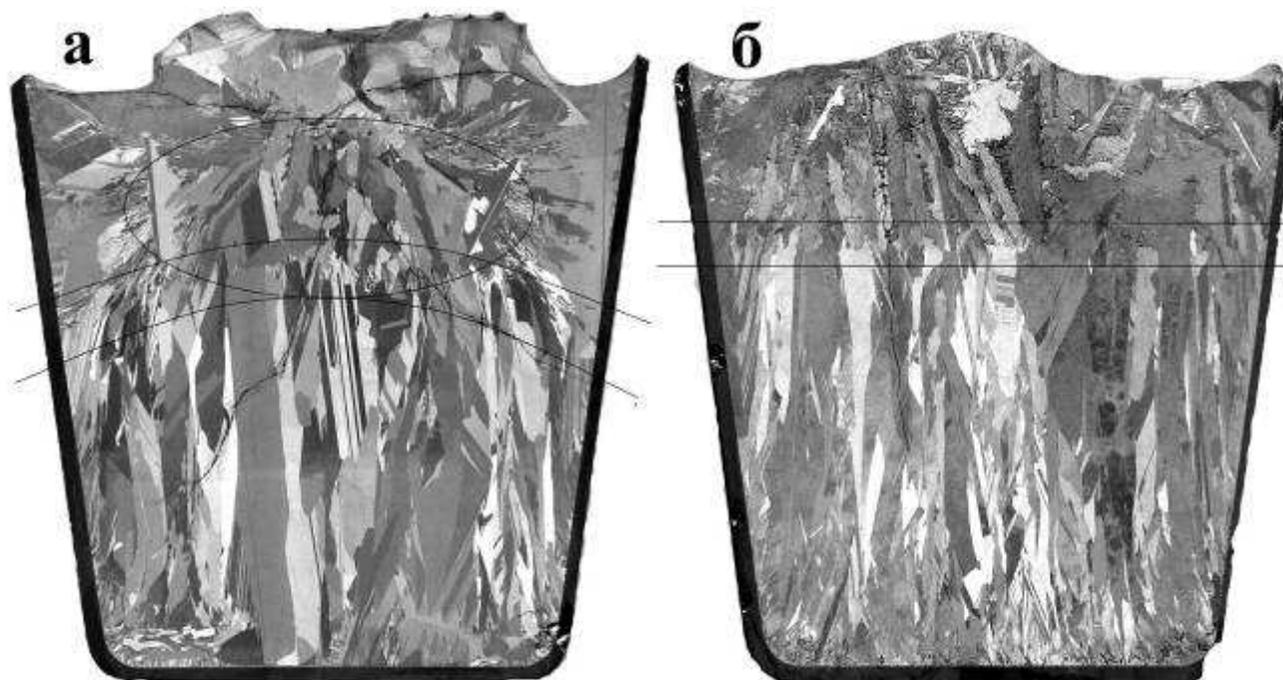
**Получение мультикремния на основе
металлургического кремния НР1
(99,75 ат.%, пл. 873, ЗАО «Кремний», г. Шелехов)**



**Влияние скорости выращивания на макроструктуру слитков кремния.
Овалами отмечены области завышенных на порядок и более
концентраций примесей (осевой градиент температуры – 5 К/см): «а» – 1.5
см/ч, 1.0 об/мин; «б» – 1.0 см/ч, 1.0 об/мин; «с» – 0,5 см/ч, 1.0 об/мин.**

Получен плоский фронт кристаллизации

*Определение формы фронта кристаллизации
с помощью эффекта концентрационного переохлаждения*



Граница между областью столчатого роста и областью быстрой заморозки оставшегося расплава

а) poly-Si ($V=0,5$ см/ч, $W=0$ об/мин, градиент – 15 К/см)

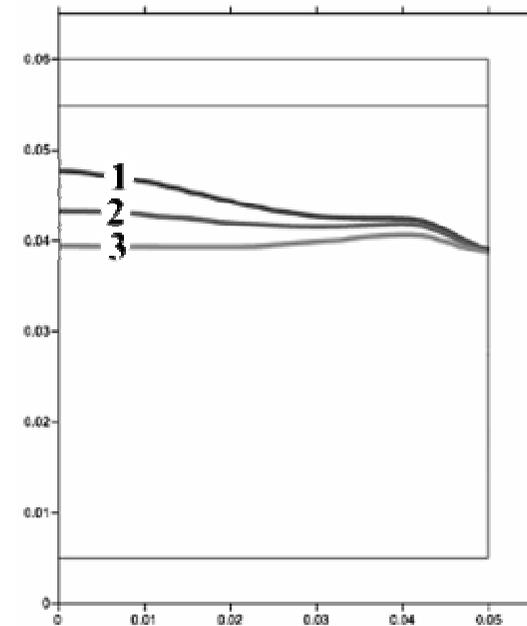
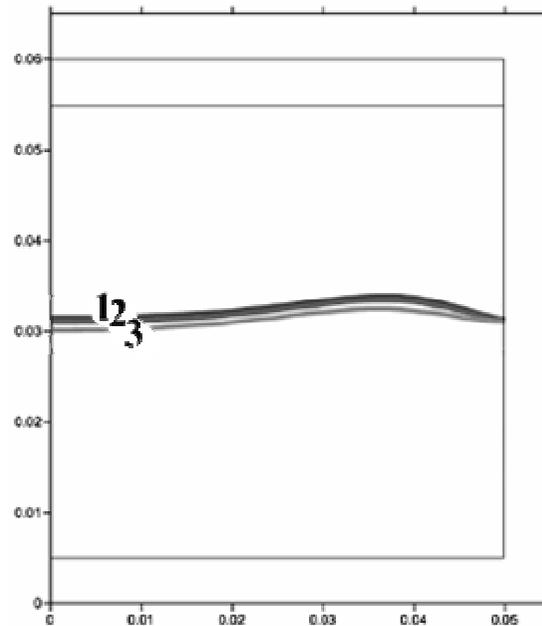
б) HP1-Si ($V=1,5$ см/ч, $W=6$ об/мин, градиент – 15 К/см)

Вывод 1

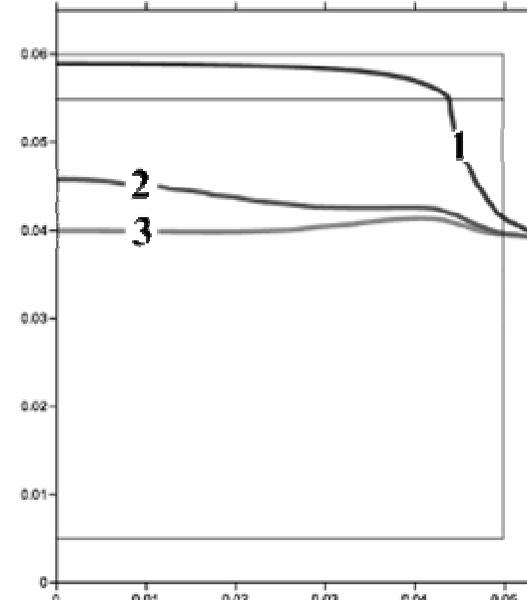
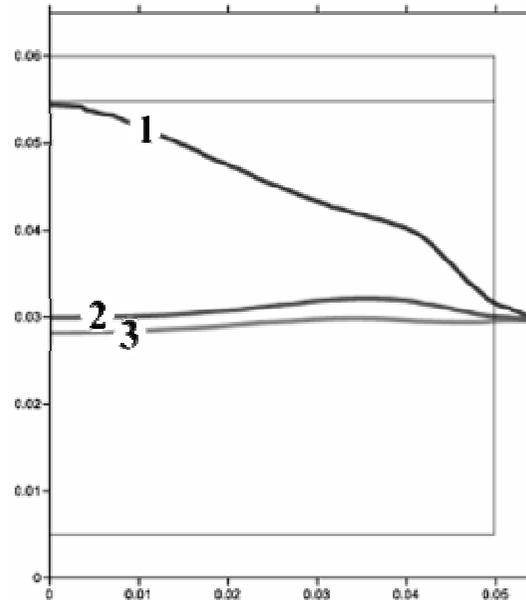
Распределение примесей в слитке мультикремния, получаемом на основе рафинированного металлургического кремния с чистотой ниже 99,9 ат.%, существенным образом зависит от линейной скорости кристаллизации. При соотношении градиента температуры и скорости роста G/V ниже критического значения в интервале от $2 \cdot 10^8 \text{ К} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ до $4 \cdot 10^8 \text{ К} \cdot \text{с}/\text{м}^2$ происходит срыв плоского фронта кристаллизации в результате концентрационного переохлаждения.

Управление формой фронта кристаллизации

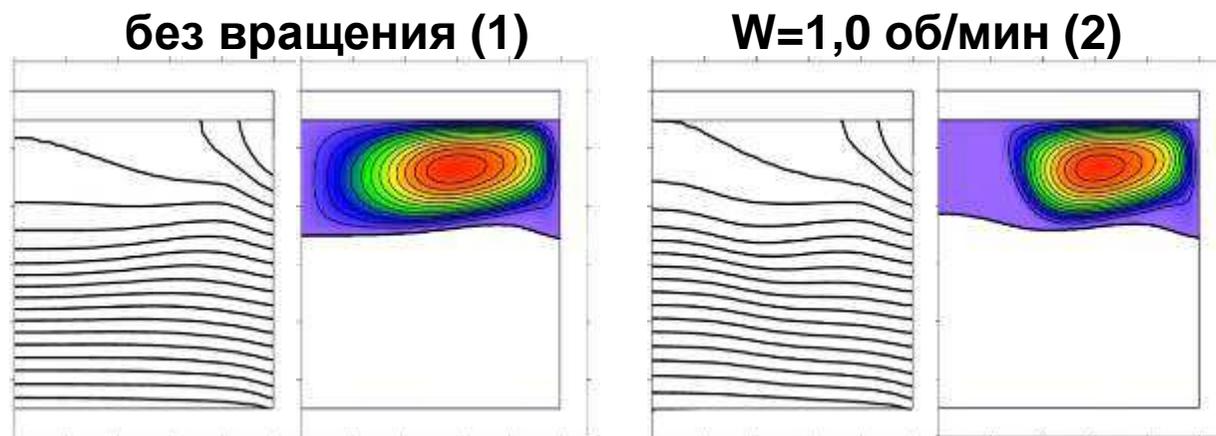
Влияние **скорости опускания тигля** на форму фронта при перегреве расплава 40 К («1» - 0,7 см/ч, «2» - 1,4 см/ч, «3» - 2,8 см/ч)



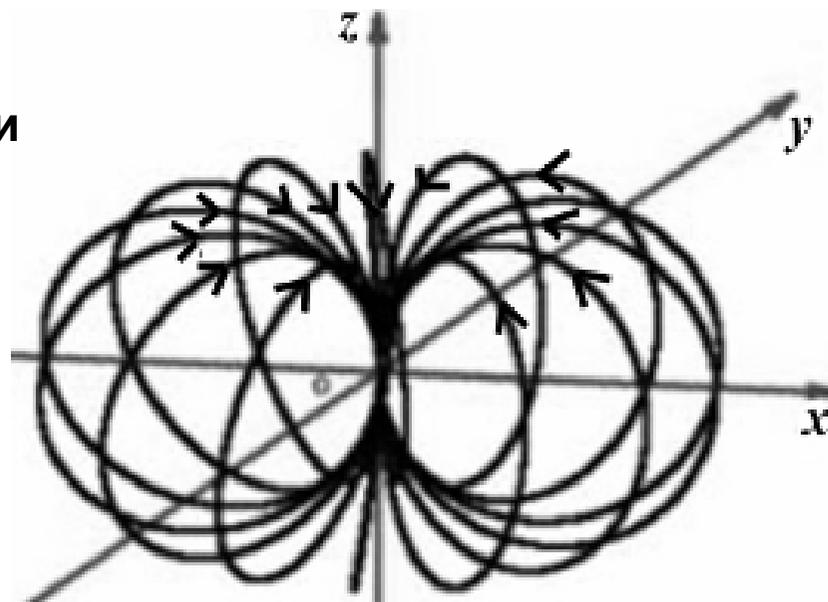
Влияние **начального перегрева расплава** на форму фронта при скорости опускания тигля 1,4 см/ч («1» - 15К, «2» - 40К, «3» - 75К)



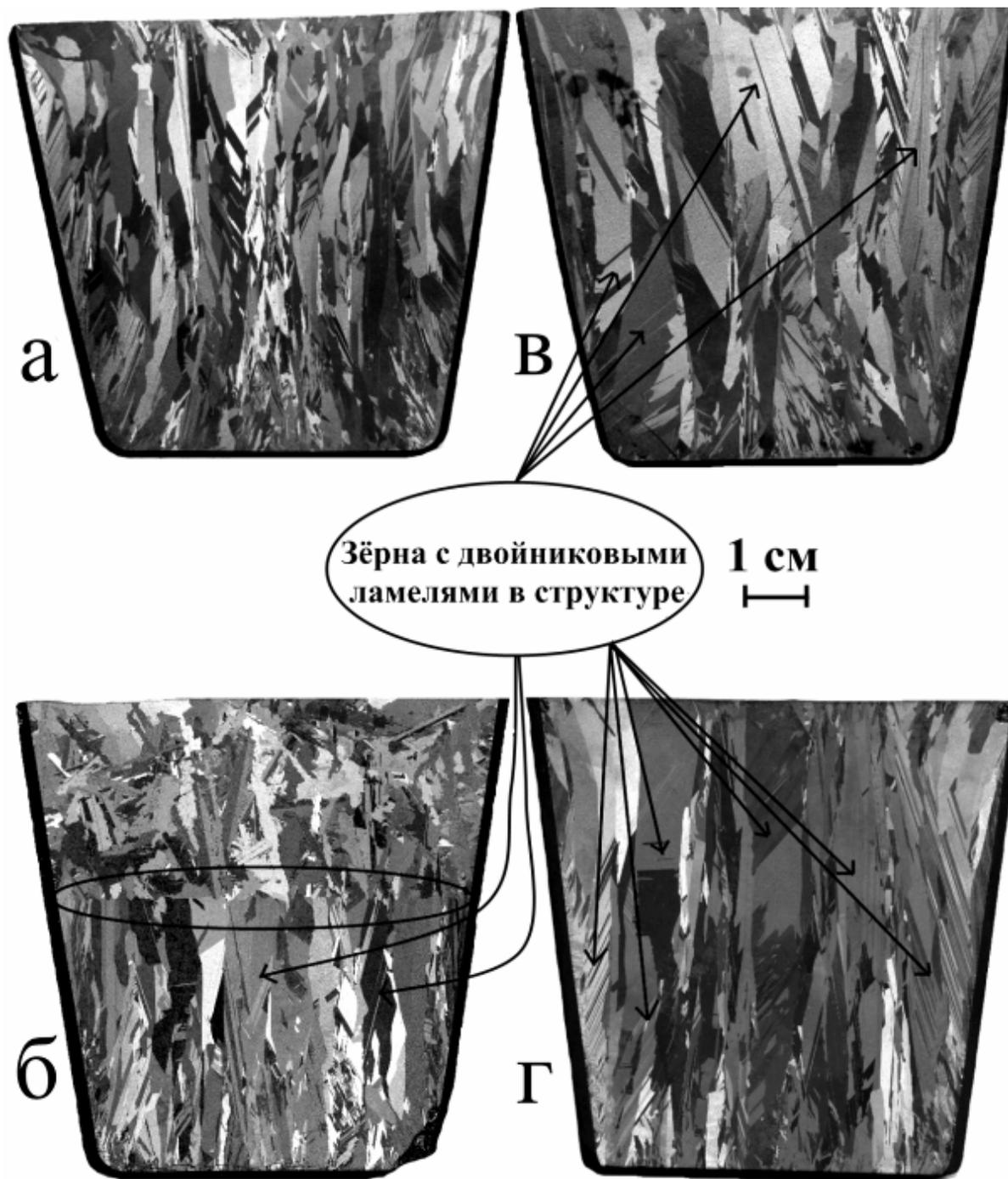
Влияние скорости вращения тигля на эволюцию фронта кристаллизации ($V=1,4$ см/ч) и изолинии функции тока.

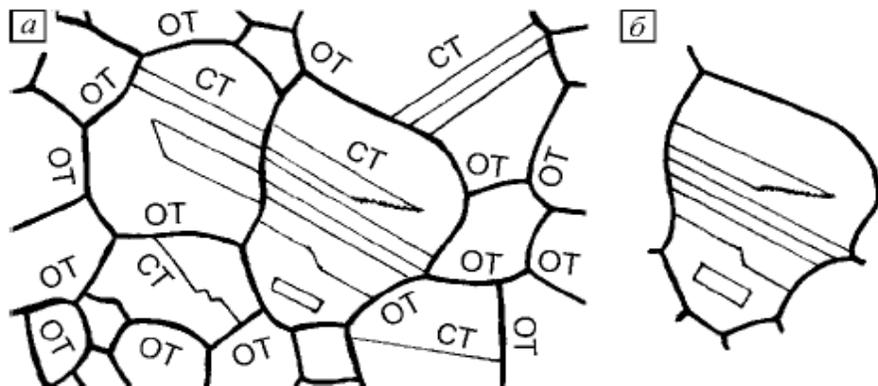


Форма течения при симметрии относительно вектора силы тяжести



Текстура
мультикремния:
«а» - $1,00 \text{ min}^{-1}$,
«б» - $0,65 \text{ min}^{-1}$,
«в» - $0,50 \text{ min}^{-1}$,
«г» - $0,10 \text{ min}^{-1}$.
Скорость
перемещения
тигля – $0,5 \text{ см/ч}$,
осевой градиент
температуры – 5 К/см .





Схемы поликристаллического агрегата (а) и типичного материнского зерна (б)

ОТ - границы общего типа

СТ – границы специального типа

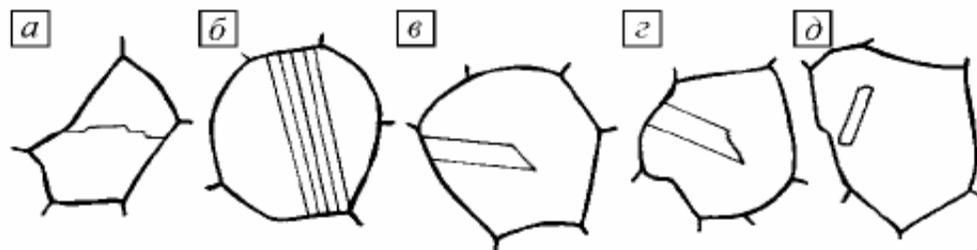
Границы СТ в материнском зерне:

а – фасетированная, от одной ОТ до другой ОТ;

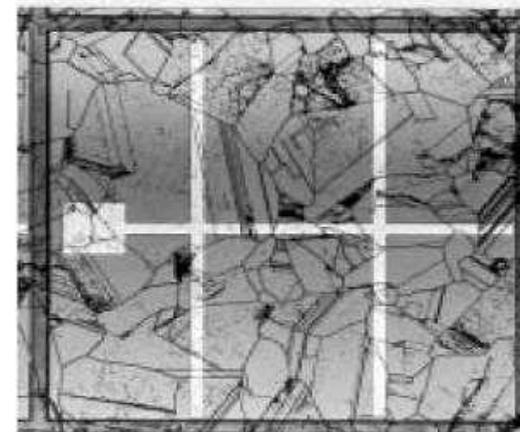
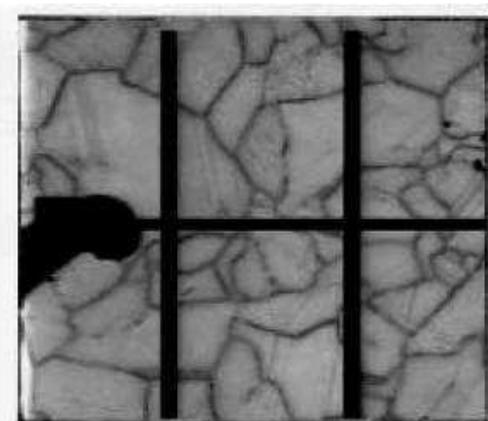
б – пластинчатые двойники;

в, г – дендриты с началом и концом на одной и той же ОТ;

д – замкнутый двойник, не контактирующий с ОТ.



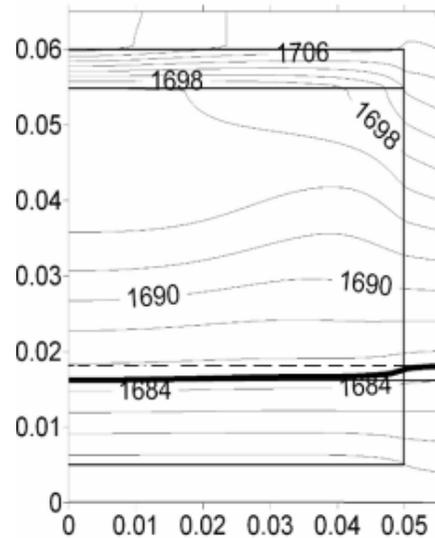
Коновалова Е.В., Структура зернограничного ансамбля ГЦК однофазных поликристаллов // Физическая мезомеханика. – 2000. - Т. 3. - № 3. - С. 15-22.



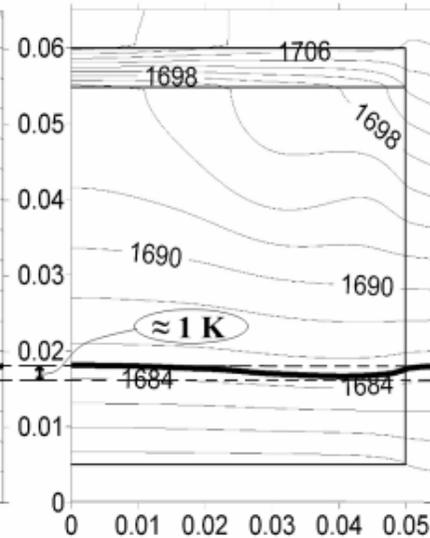
Контраст электрической активности

**Влияние скорости вращения тигля на поле температур
в системе тигель-расплав-кристалл
(0.5 см/ч, градиент 5 °С/см, перегрев 40 °С)**

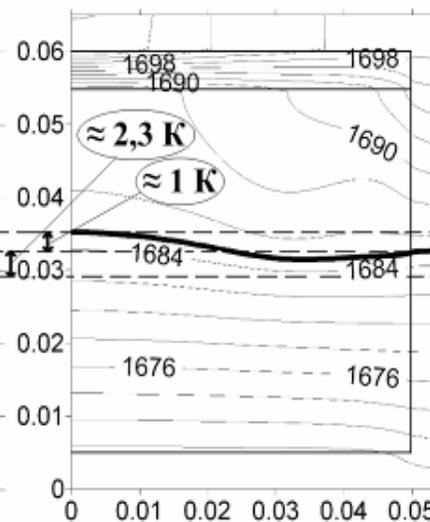
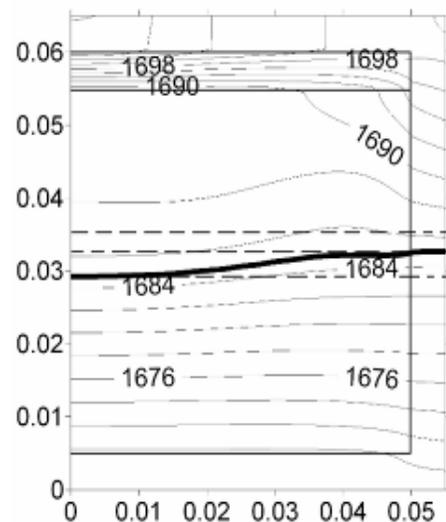
без вращения



W=1.0 об/мин

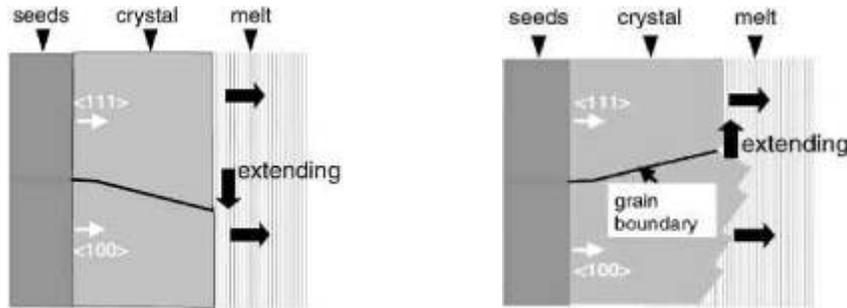


$\approx 1\text{ K}$ - оценка снижения температуры кристаллизации в приосевой области относительно периферии (в предположении плоской формы реального фронта)

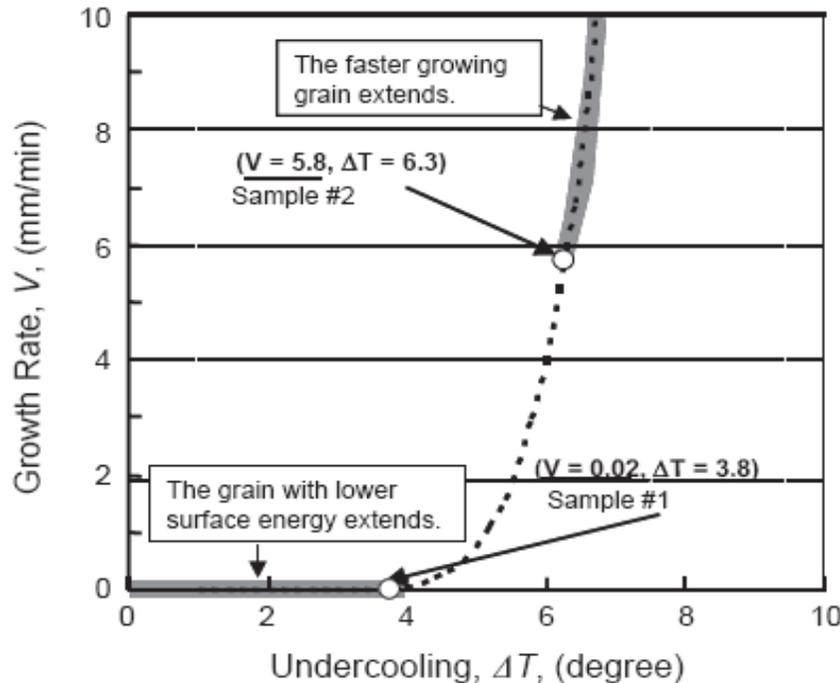


$\approx 3,3\text{ K}$ - оценка снижения температуры кристаллизации в приосевой области относительно периферии (в предположении плоской формы реального фронта)

Исследования поликристаллического роста кремния

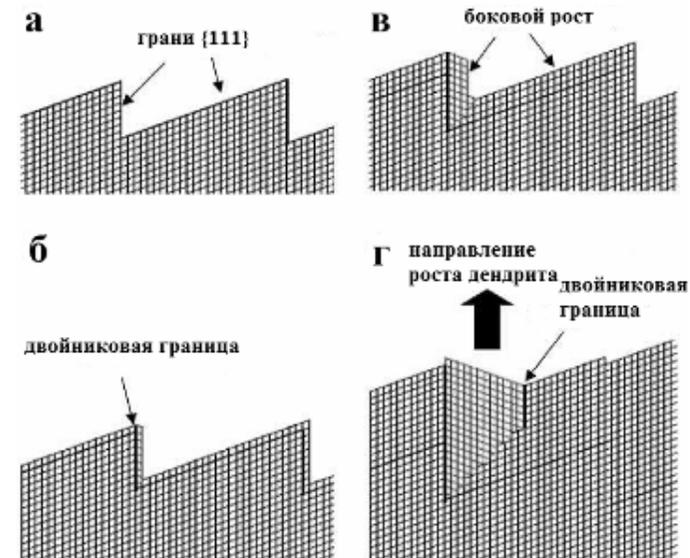


(K. Fujiwara, ...// J. of Crystal Growth, 262 (2004) 124)



Связь скорости роста и переохлаждения для поверхности {111}. (2,5 К – смена типа поведения смежно-растущих зёрен)

Если одна двойниковая граница случайно формируется на плоскости грани {111}, то другая формируется параллельно первой, после того, как обеспечен рост слоёв (б→в→г)



В зависимости от ориентации материнского зерна (<110>, <100>, <211>) ΔT составляет 70-80% от исходного для {111} значения.

(H. Miyahara, // Materials Transactions, 2005, V. 46, Is. 5, P. 935-943)

Вывод 2

При оптимальной скорости кристаллизации, предотвращающей концентрационное переохлаждение, вращение системы со скоростью выше критической является препятствием формированию материнских зёрен поперечного размера ~ 1 см, поскольку возникает избыток свободной энергии на границе раздела фаз в центральной части, идущий на образование межзёренных границ общего типа.

Электрофизические характеристики mc-Si, выращенного из HP2-Si

(Параметры выращивания: $G/V \approx 3.6 \cdot 10^8 \text{ K}\cdot\text{с}/\text{м}^2$, $w=0,2 \text{ об}/\text{мин}$)

Обра зец mc-Si	р/п	ρ , Ом·см		R , см ³ /Кл		μ , см ² /(В·с)		n , см ⁻³	
		после роста	отжиг 3ч (1200°С)	после роста	отжиг 3ч (1200°С)	после роста	отжиг 3ч (1200°С)	после роста	отжиг 3ч (1200°С)
№2 (низ)	р	0,84	0,81	262	150	312	185	$2,4 \cdot 10^{16}$	$4,2 \cdot 10^{16}$
№2 (верх)	р	0,58	0,57	174	101	301	178	$3,6 \cdot 10^{16}$	$6,2 \cdot 10^{16}$
№3 (низ)	р	0,22	0,24	39	42	175	175	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$
№3 (верх)	р	0,18	0,17	28	35	158	205	$2,2 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{17}$
№4 (низ)	р	0,66	0,67	167	157	254	234	$3,7 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{16}$
№4 (верх)	р	0,5	0,49	113	101	226	205	$5,4 \cdot 10^{16}$	$6,2 \cdot 10^{16}$
№5 (низ)	п	1,75	1,92	1675	1332	957	694	$3,8 \cdot 10^{15}$	$4,7 \cdot 10^{15}$
№5 (верх)	п	2,25	3,24	1852	1312	823	405	$3,5 \cdot 10^{15}$	$4,8 \cdot 10^{15}$

ρ – (0,5-3) Ом·см, р-тип, μ – (50-350) см²/(В·с)

(Martinuzzi S., Segregation phenomena in large-size cast multicrystalline Si ingots. // Solar energy materials and solar cells. – 2007. – V. 91. - № 13. – P. 1172-1175)

Распределение примесей

Концентрация примеси в кристалле, возрастающая (для $k < 1$) с увеличением доли закристаллизовавшейся части:

a – чисто диффузионный перенос вещества,

$$C = \frac{C_0}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{V_z}{D}} \right) + (2k_{\text{eff}} - 1) \times \exp \left(-k_{\text{eff}} (1 - k_{\text{eff}}) \frac{V_z}{D} \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{1}{2} (2k_{\text{eff}} - 1) \sqrt{\frac{V_z}{D}} \right) \right)$$

V.G. Smith, ... : *Can. J. Phys.*, 1955, v. 33, pp. 723-45

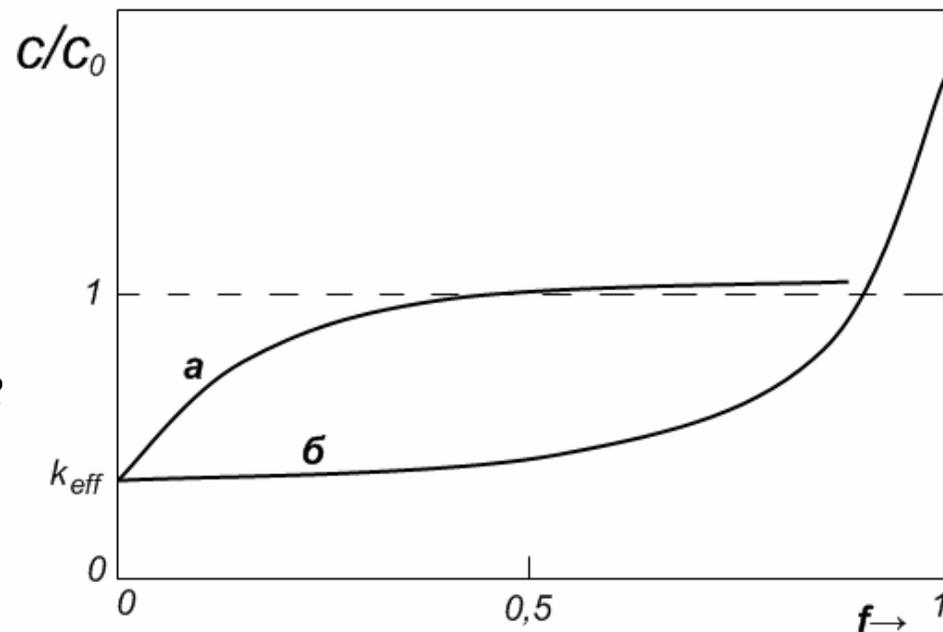
b – полное перемешивание расплава.

$$C = C_0 k_{\text{eff}} (1 - f)^{k_{\text{eff}} - 1}$$

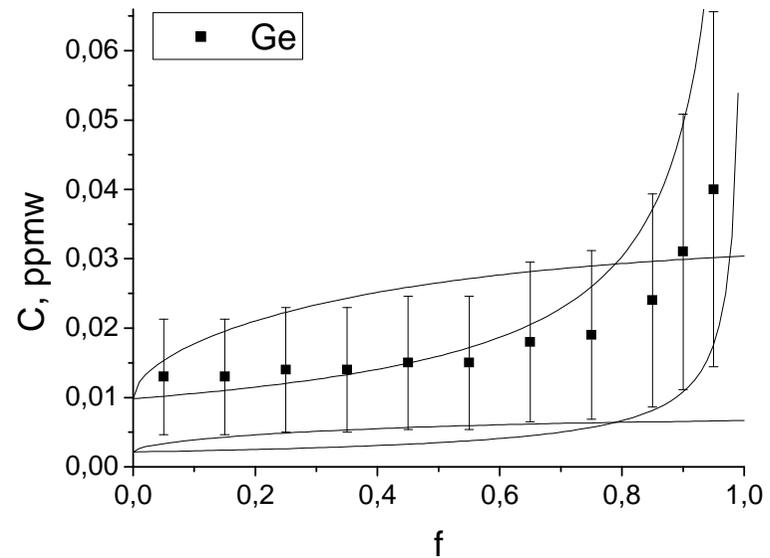
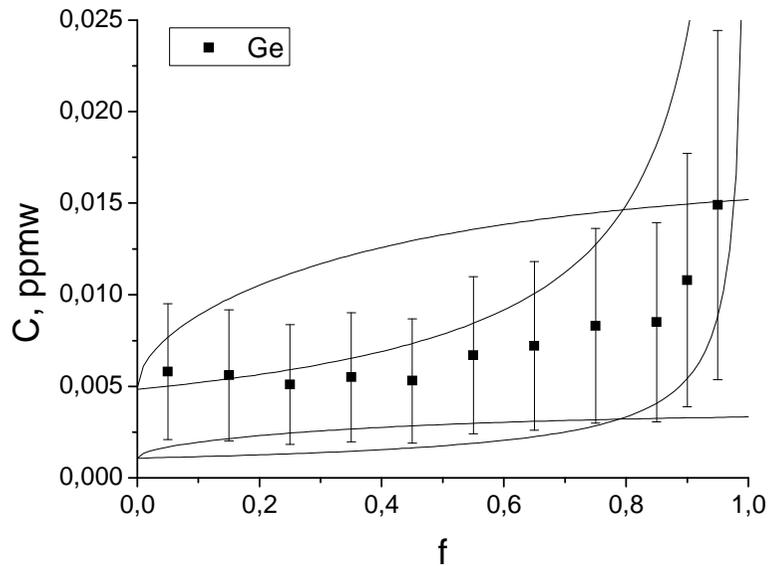
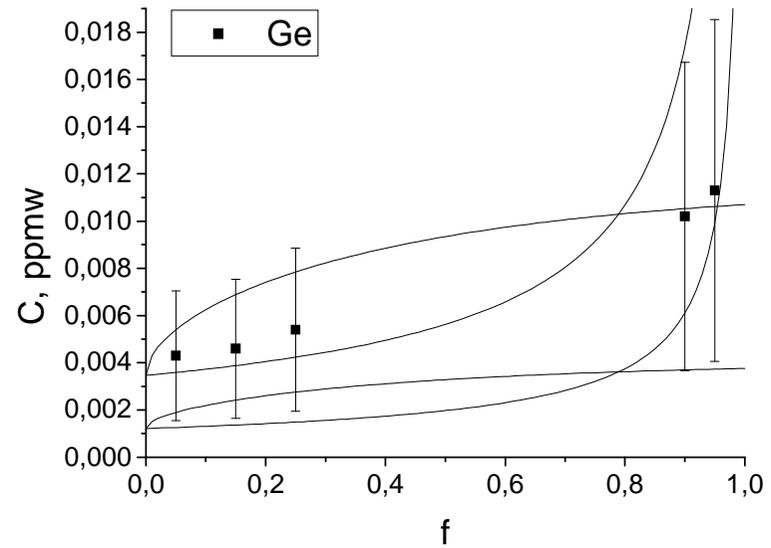
W.G. Pfann: *J. Met.*, 1952, v. 1, pp. 70-72

Доля затвердевшего в-ва:

$$f = f(z)$$



Распределение германия ($k \approx k_0 \approx 0,3 - const$)



Распределение элементов группы железа

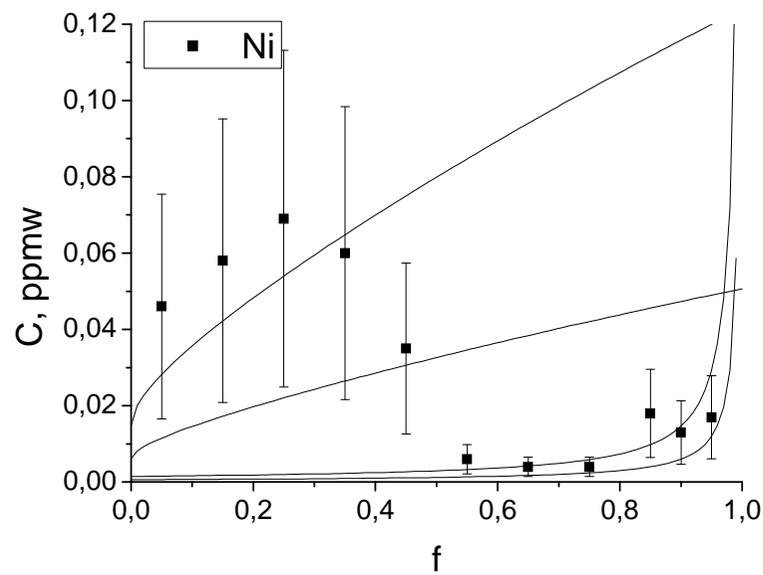
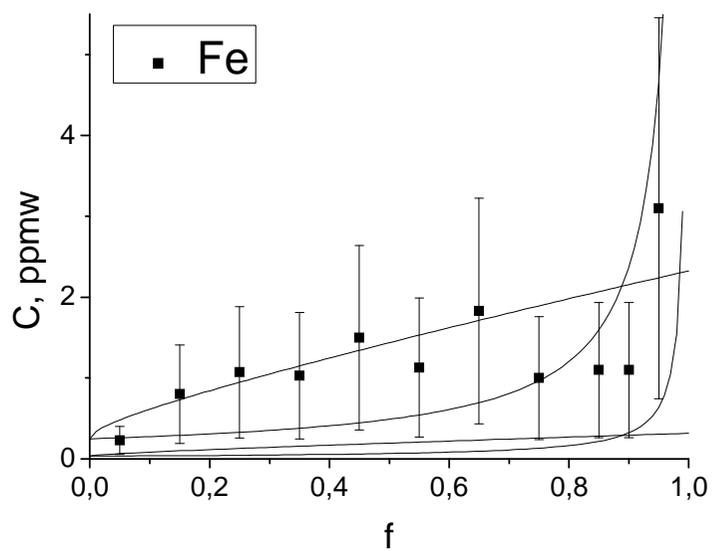
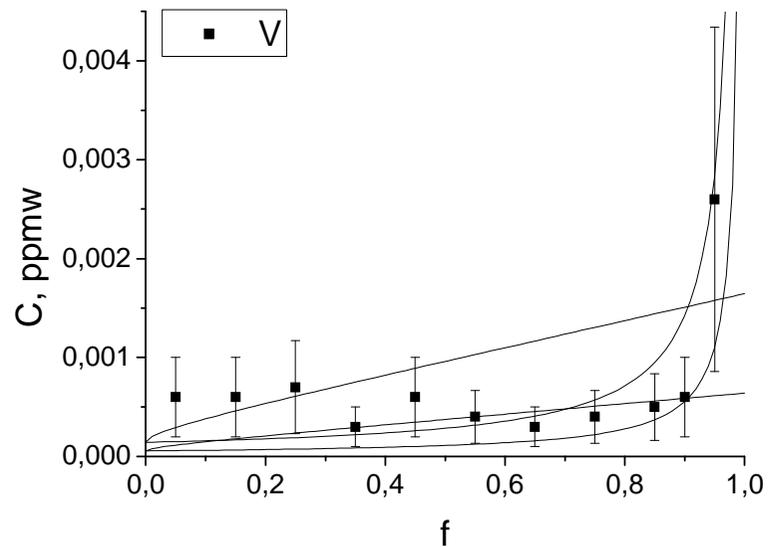
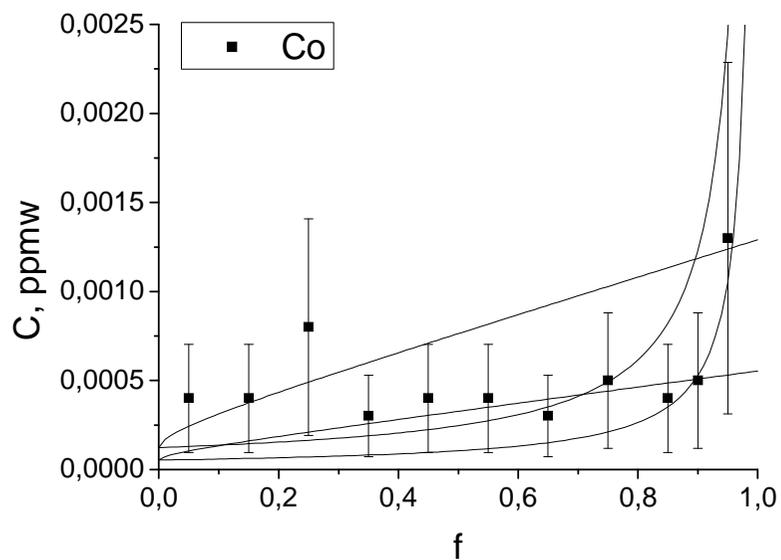


Таблица 3. Эффективные коэффициенты распределения

mc-Si	Fe	Ni	V	Ge	Mn	Co
№1	0,002	0,006	-	-	0,001	-
№2	0,015	-	0,0015	0,3	-	-
№3	0,02	0,04	0,00015	0,3	0,017	0,0002
№4	0,04	0,04	0,003	0,3	0,035	0,0005
№5	-	-	0,01	0,3	-	-

Таблица 4. Исходные концентрации в загрузках для выращивания mc-Si ($C_0, \times 10^{16} \text{см}^{-3}$)

Элемент	Fe	Ni	V	Ge	Mn	Co
№2	8450	387	-	-	342	-
№2	61	1,0	2,7	0,008	0,39	1,8
№3	53	0,73	6,0	0,02	1,0	4,6
№4	18	0,21	2,0	0,01	0,29	1,6
№5	2,6	0,03	0,3	0,002	0,04	0,2
p/p	1,3	1,0	0,03	Неорг.	1,5	4,0

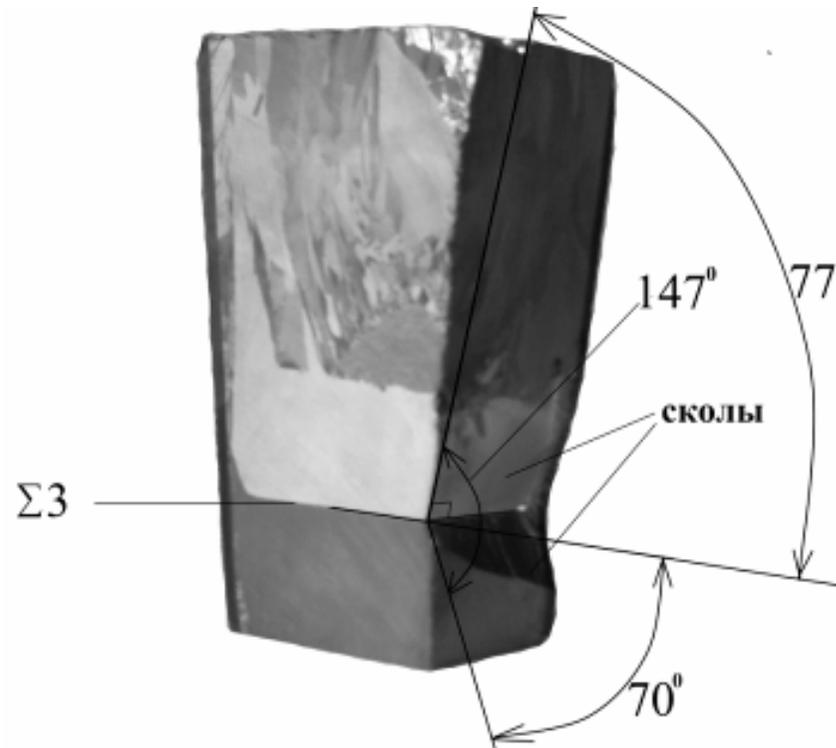
Вывод 3

В процессе выращивания мультикремния методом Бриджмена на основе рафинированного металлургического кремния с чистотой, выше 99,99 ат.%, необходимо задание соотношения градиента и скорости G/V существенно выше минимального значения, обеспечивающего плоский фронт.

Уменьшение концентраций примесей группы железа в исходном кремнии до величин предельной растворимости и ниже приводит к возрастанию эффективных коэффициентов распределения примесей в условиях преобладания диффузионного переноса вещества.

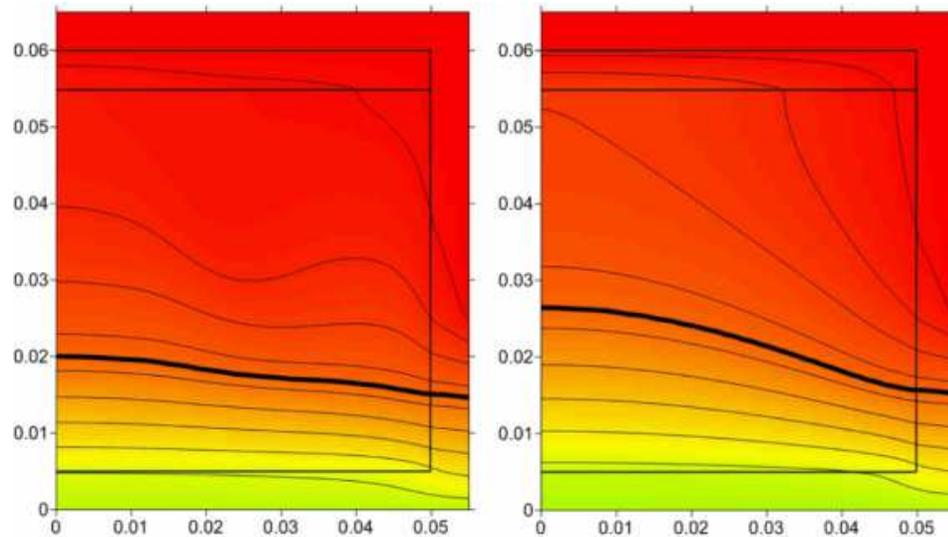
Нужно ли избегать роста кристалла в диффузионном режиме?

Пример! Монокристаллический рост на плоском дне



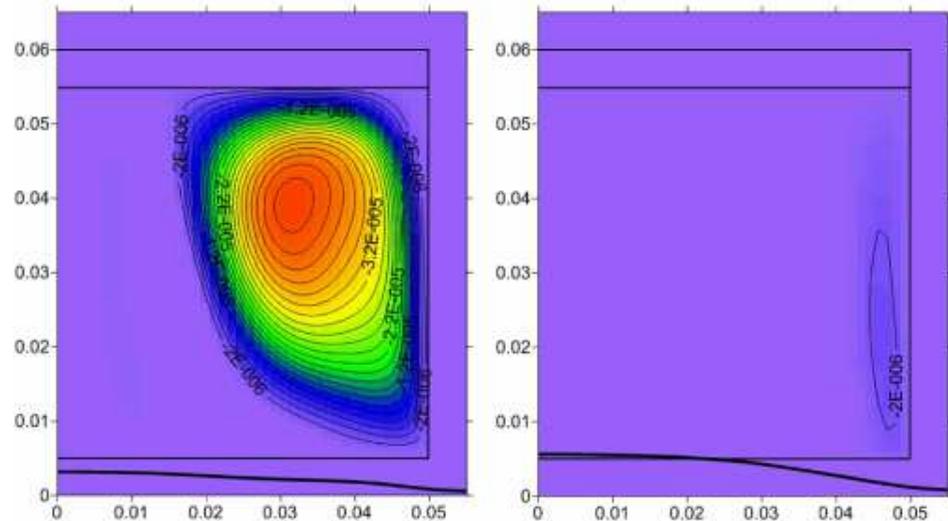
Монокристаллический рост (влияние вращения тигля)

Изотермы



1 об/мин

10 об/мин



1 об/мин

10 об/мин

Подавление свободной конвекции

Заключение

Смысл выводов работы заключается в обосновании режимов направленной кристаллизации методом Бриджмена промышленных объёмов рафинированного металлургического кремния, в котором большие скорости выращивания, характерные для методов теплообмена и литья слитков ($G/V \ll 2 \cdot 10^8 \text{ К} \cdot \text{с}/\text{м}^2$), недопустимы не только из-за ограниченных возможностей отвода скрытой теплоты и поддержания плоского фронта кристаллизации, но и наличия переходных примесей.



Спасибо за внимание!