

ИЗУЧЕНИЕ МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРЫ КРЕМНИЯ

Кузакова Н.И., Немчинова Н.В., Красин Б.А.*

Иркутский государственный технический университет

**Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Электрофизические параметры кремния, используемого в фотоэлектрических преобразователях тока (ФЭП), в значительной степени зависят от структуры кристаллов. Проведены исследования структуры мульткристаллического кремния, полученного из высокочистого рафинированного металлургического кремния при направленной кристаллизации. Определены основные критерии структуры кристаллитов, отвечающие требованиям базового материала солнечных элементов.

В качестве базового материала для изготовления фотоэлектрических преобразователей тока применяется кремний, являющийся одним из самых распространенных элементов в земной коре, имеющих промышленное производство получения высокочистого поли-, моно-, мульткристаллического материала [1,2]. Выбор кремния в качестве исходного материала для солнечных батарей обусловлен целым рядом преимуществ в сравнении с другими (Ge, CuInSe₂, GaAs, CdTe) элементами и сплавами [3].

В качестве базового материала для ФЭП нами рассматривается высокочистый рафинированный металлургический кремний (Si_{раф}), поступающий на выращивание мульткристаллов путем направленной кристаллизации. При этом основными критериями оценки пригодности получаемых кристаллитов для изготовления ФЭП является химический состав, структура мульткристаллов и электрофизические параметры.

Электрофизические параметры в значительной степени зависят от химической чистоты кремния; от строения кристаллитов, их расположения, размеров, а также наличия межзеренных границ (МЗГ) [4,5]. Поэтому кроме очистки кремния от примесей необходимо особое внимание уделять структуре выращиваемого мульткристалла, формируя ее при направленной кристаллизации с образованием столбчатого крупноблочного слитка с минимальным количеством МЗГ и наиболее однородным распределением электрофизиче-

ских характеристик, удовлетворяющих требованиям потребителя [6].

Скорость роста кристалла определяется следующими факторами: скоростью образования зародышей кристаллизации и скоростью отвода тепла от фронта кристаллизации таким образом, чтобы температура в нем не превышала температуры плавления растущего центра кристаллизации. Практически в любом расплаве присутствуют примеси, которые влияют на скорость роста и чистоту кристалла. Реальные процессы кристаллизации всегда связаны с относительно большими скоростями роста так, что равновесие между расплавом и растущим кристаллом не успевает устанавливаться, т.е. оттесняемая от фронта кристаллизации в расплав примесь (при коэффициенте распределения $k < 1$) не успевает равномерно распределяться по всему объему жидкости, и концентрация примеси у границы раздела возрастает. Таким образом, кристалл растет из слоя расплава, обогащенного примесью, причем это обогащение тем больше, чем больше скорость роста. Для получения совершенных моно-, мульткристаллов необходимо учитывать возможность кристаллизационного переохлаждения, связанного с накоплением примеси вблизи фронта кристаллизации. Это явление возникает при недостаточно крутом градиенте температуры в экспериментальной установке, что приводит к переохлаждению жидкости вблизи фронта кристаллизации (температура плавления слоя жидкости оказывается выше фактически существующего распределения температуры). В

переохлажденной жидкости спонтанно могут возникнуть новые центры кристаллизации, в результате будет расти поликристалл. Во избежание структурного (кристаллизационного) переохлаждения необходимо создавать как можно более крутой градиент температур в экспериментальной установке [5].

На формирование кристалла влияет форма фронта кристаллизации, так как рост кристалла всегда происходит в направлении, перпендикулярном фронту кристаллизации, то есть при выпуклом фронте увеличивается вероятность исчезновения в процессе роста побочных центров кристаллизации и, следовательно, получения структурно совершенного моно-, мульткристалла. На форму фронта кристаллизации можно оказывать влияние, изменяя условия теплоотвода через растущий кристалл и используя контейнеры специальной формы.

Получение необходимых и, главное, стабильно повторяемых свойств поли-, моно- и мульткристаллического кремния для производства ФЭП существенно осложняется его структурными особенностями, важнейшей из которых является наличие МЗГ. В зависимости от типа границ характер их взаимодействия с фоновыми и легирующими примесями и, как следствие, концентрации и поведение носителей заряда в поликристаллическом полупроводнике могут отличаться необычайно резко. МЗГ в полупроводниках создают электрически активные центры. Такие центры могут играть роль ловушек для носителей заряда, сказываться на процессах рекомбинации и рассеяния [5]. При производстве ФЭП пластины кремния легируют и создают p-n-переходы. Возникающие в результате действия солнечного света на пластину носители заряда диффундируют до p-n-перехода, где и происходит разделение зарядов. Подвижность носителей заряда и времена их жизни зависят от характера МЗГ, которые и могут создавать такие электрически активные центры, влияющие на диффузию носителей заряда. От этого будет зависеть и КПД ФЭП. Известно, что в некоторых случаях МЗГ практически не влияют на подвижность электронов, а в других – оказывают

вредное влияние и снижают КПД солнечных батарей. Это связано с локальной структурой границ: а) атомная структура границ тесно связана с кристаллической структурой объемного материала: существует ориентационная зависимость многих макроскопических свойств (теория переходной решетки); б) чередование на границе области хорошего и плохого согласования обеих соседних кристаллических решеток (островковая модель); в) МЗГ – это регулярное множество дислокаций; всегда велика роль оборванных связей в границах разного типа, создающих разрешенные уровни в запрещенной зоне и вызывающих локальный изгиб зон [5,8]. Вот почему очень важно получить не просто поликристаллический кремний, а профилированный мульткристаллический кремний, в котором есть заданная ориентация соседних кристаллитов по оси вращения, углам вращения и т.д. В подобном с колонной структурой кремнии характер МЗГ создает более благоприятные условия в направлении минимизации энергии и приближении к равновесному состоянию.

Характеристика исследуемых образцов

С целью изучения влияния структуры мульткристаллического кремния на его электрофизические свойства и разработки технологии получения оптимальной (для КПД ФЭП) структуры были проведены эксперименты по выращиванию мульткристаллического кремния из $Si_{\text{раф}}$ ЗАО «Кремний» (г. Шелехов Иркутской обл.). Для проверки возможности получения кремния «солнечного» качества проведены однократные, двукратные и трехкратные перекристаллизации. В соответствии с задачами очистки $Si_{\text{раф}}$ и формирования необходимой столбчатой структуры нами была использована нормальная направленная кристаллизация с расплавлением всего объема кремния и перемещением его через зоны роста (метод Бриджмена-Стокбаргера на установке СЗВН-20) [6]. При этом методе тигель с расплавом медленно опускается внутри графитового нагревателя, и после того, как расплав проходит через зоны роста, процесс кристаллизации прекращается. В промышленном масштабе желательна реализация таких условий, чтобы рос крупноблочный слиток с минимальным количест-

вом МЗГ и наиболее однородным распределением электрофизических характеристик.

Расплавление всего объема мелкофракционного кремния до кристаллизации способствует дополнительной очистке от ряда примесей из твердой фазы (до спекания шихты) за счет вакуумной дегазации расплава. При температурах близких к температуре кристаллизации кремния из расплава также происходит отгонка ряда примесей (K, Al, P, As, Ca, Na, Ba) за счет вакуумной сублимации, основанной на различии упругости паров элементов [7].

Выращивание мультикремния осуществлялось в установке СЗВН-20 в инсти-

туте геохимии СО РАН. В ростовых экспериментах использовался Si_{раф}, а в качестве контрольной группы – кремний электронного сорта. В табл. 1 приведены результаты химического состава образцов мультикремния, полученного из Si_{раф}, путем однократной (образцы М1–М3), двукратной (М6) и трехкратной (М8) перекристаллизаций. При этом наблюдалась достаточно высокая степень рафинирования и отгонка примесей (кроме бора) в конечную часть кристалла уже при первой кристаллизации (образцы М1–М3 см. табл. 1). Концентрация примесей в образцах мультикремния определялась атомно-эмиссионным методом [9].

Таблица 1. Химический состав образцов мультикремния

Образец	Концентрация примесей в образцах кремния, 10 ⁻⁴ масс.%													
	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	Mn	Ni	V	Cr	Mo	Cu	Zr	P	B
М1	1,2	3	5	2	0,5	2	1	5	5	3	1,5	1	4	12
М2	1	5	2	-	1	-	-	-	-	-	<0,5	-	-	10
М3	0,55	0,9	<10	-	0,3	-	<0,2	-	<3	-	-	-	-	7
М6	0,55	0,4	-	0,4	0,7	1	<0,2	<3	<3	-	-	10	-	7
М8	1	3	<10	3	0,6	2	<0,2	<5	<5	-	<10	<10	7	7

Последующие перекристаллизации (образец М8) приводят к уменьшению концентрации фосфора. Следует подчеркнуть, что очистка металлургического кремния практически по всем примесям осуществляется весьма эффективно (за исключением бора). Неблагоприятный коэффициент распределения данного элемента в кремнии [5] и невысокая испаряемость его с поверхности кремниевого расплава при температурах эксперимента требует комплексного подхода к решению вопроса по снижению содержания бора как в исходном сырьевых материалах, поступающих в процесс плавки, так и на стадиях рафинирования. Контрольную группу составили кристаллы, полученные при направленной кристаллизации полупроводникового кремния электронного сорта и легированные бором; содержание бора в лигатуре 0,00097 масс. % [10].

Методика исследования структуры мультикремния

Для изучения структуры различных образцов как металлургического кремния, так и мультикремния используются различные виды травления: химическое, электрохимическое, ионное, метод фигур травления [5,11,12]. Нами выбрано химическое травление образцов, основанное на различной химической активности структурных составляющих или участков кристалла по отношению к используемым химическим реагентам. Химическое травление может происходить как в жидкой среде (в водных и неводных растворах, в расплавах солей и материалов), так и в газовой фазе. Единственное условие, которое при этом должно соблюдаться – это достаточная легкость образования и удаления с поверхности продуктов взаимодействия. Неокисляющие травители на большинство полупроводниковых материалов не дейст-

вуют. В состав травителей обычно включают:

- растворитель (среда для образования гомогенной системы);
- окислители, которые образуют оксиды или другие продукты окисления на поверхности полупроводника;
- комплексообразователи, которые растворяют продукт окисления и удаляют его с поверхности;
- ускорители или замедлители первых двух реакций, если они протекают с такой скоростью, что ими трудно управлять;
- специальные добавки, сообщающие травителю селективные свойства.

Для изучения макроструктуры кремния в наших исследованиях использовали щелочное травление с применением 10%-ного раствора КОН (при нагревании в течение 20 мин в термостойких стаканах). Для изучения микроструктуры кремния использовалось кислотное травление с применением травителя СР-4А [6], состоящего из азотной, уксусной и плавиковой кислот в соотношении: 3 ч.НF+5ч. HNO₃+3 ч.СН₃СООН. Продолжительность травления во фторопластовых стаканах – 2-3 мин с последующим медленным химическим полированием; при этом возможно выявление двойников, двойниковых ламелей, *p-n*-переходов и иногда дислокаций. Полученные образцы были изучены с помощью биолупы МНС-10, моноокулярного рудного микроскопа с системой отраженного света СИ-21 (площадь поля зрения в микроскопе определяли с помощью объект-микрометра отраженного света ОМО). Распиловка образцов осуществлялась жестким алмазным диском (поперек и продольно МЗГ), фотографирование образцов – с помощью цифрового фотоаппарата; шлифование и выравнивание проводилось микропорошком корунда 28.

Травление проводилось с визуальной качественной и количественной оценкой МЗГ и кристаллитов: размеры кристаллитов, их направление по отношению оси кристалла, непрерывность столбчатой структуры, прямолинейность и пилообразность МЗГ, характеристика отношения кристаллитов к стенкам тигля.

Результаты исследований

При перемещении расплава кремния из горячей зоны в зону роста при проведении направленной кристаллизации образуется множество мелких зерен приоритетных зародышей. Последние разрастаются при дальнейшем перемещении тигля в зону роста до полного прохождения всего объема расплава. В результате на разрезе слитка хорошо визуализируется типичная колонная структура.

При изучении макроструктуры кремния были исследованы размеры кристаллитов (0,3-0,8 см), направление колонны и самой структуры, пористость и плотность самого материала (наличие трещин). Было зафиксировано вертикальное расположение кристаллов вдоль линии фронта кристаллизации (рис. 1).

Структура кремния после третьей перекристаллизации характеризуется ровными колоннами с неискривленными границами и крупными размерами кристаллитов. Подобная структура занимает более 80% объема слитка (см. рис. 1). Аналогичная структура наблюдается и для образца мультикремния после однократной кристаллизации (из наиболее чистого Si_{раф}). Для образца М6 наблюдаются области с ровными границами крупных кристаллитов (более 2 мм) без искривления по продольной оси колонн.

Результаты исследований свидетельствуют о высокой чувствительности структуры кристалла от химического состава Si_{раф}, характеристик теплового поля ростовой установки и скорости роста мультикремния. При уменьшении теплоотвода с верхней части фронта кристаллизации в тепловом узле происходит изменение структуры мультикремния. Обращает на себя внимание уменьшение роста кристалла от боковой стенки тигля, тем самым увеличивается объем полноценной колонной структуры материала.

Изучение структуры низкоомного (0,5-3 Ом·см) мультикремния контрольной группы позволило определить критерии структуры материала для ФЭП. Подобную структуру можно получить при направленной кристаллизации Si_{раф} в 70% объема слитка.

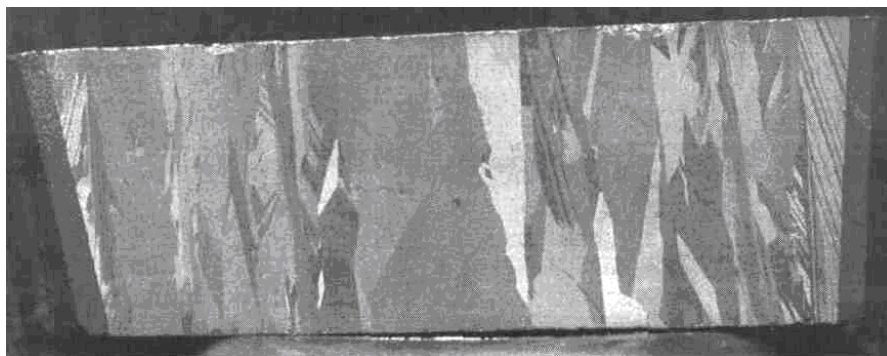


Рис. 1. Макроструктура образца мультикремния М8

Исследования микроструктуры проводились с целью изучения размеров и форм зерен-кристаллитов, их направленности при колонной конфигурации, рентгеноструктурных характеристик отклонений от оси роста и плоскости соседних кристаллитов, форм межзеренных границ и их микроструктур. Данные характеристики изучались в образцах мультикремния с помощью металлографических методов исследования.

На рис. 2, 3 приведены микрофотографии, полученные при микроскопическом методе исследования, образцов мультикремния: рис. 2 – образца М3 из $S_{i\text{раф}}$, рис. 3 – образца контрольной группы (МК).

Как видно на рисунках, образец М3 отличается от МК величиной ямок травления: в М3 они крупнее, чем в МК, т.к. он более загрязнен. Встречаются участки, где

наблюдается резкое отличие соседних зерен: справа – чистое, слева – зерно и МЗГ с дислокационными ямками травления, расположенные скоплениями и хаотично. Ямки травления в самом зерне представляют собой пирамиду с вершиной, уходящей в глубину кристалла кремния.

На рис. 3 ямок травления нет (или они не обнаружены на данном участке), границы – ровные прямые линии. Имеются участки зерен с ямками травления, расположенными в небольших цепочках и в разброс (хаотично). Также встречаются цепочки, но направленные перпендикулярно границе. Чаще всего встречаются ровные прямые МЗГ, параллельные друг другу – двойниковые ламели, ямки травления в них расположены и на границах и в зернах.

В табл. 2 приведены характеристики структуры мультикремния.

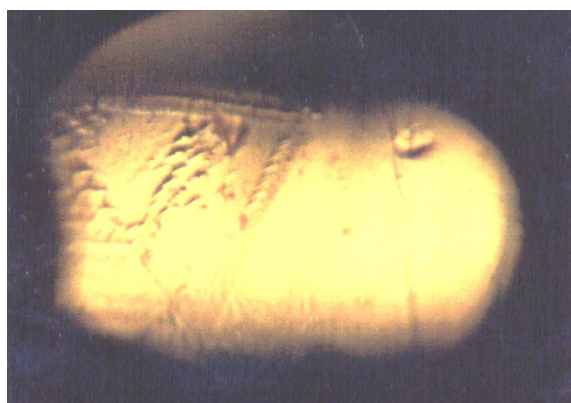


Рис. 2. Микрофотография образца мультикремния М9

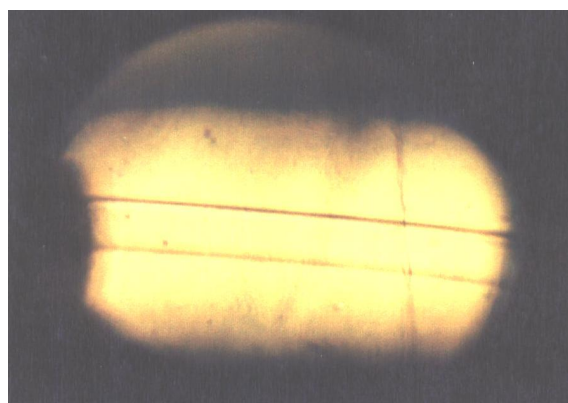


Рис. 3. Микрофотография образца мультикремния МК

Таблица 2. Характеристика структуры экспериментальных образцов мультикремния

№ образца	Плотность дислокаций, $1 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$	Месторасположение дислокаций в кристалле		Характер границ		
		На границе	В зерне	Прямые	Пилообразные	Волнообразные
<i>Образцы мультикремния из рафинированного металлургического кремния</i>						
М1	8,5	+	+	+	–	+
М2	8	+	+	+	–	+
М3	14	+	+	+	–	+
М5	0,2	+	+	+	–	+
М6	0,4	+	–	+	–	+
М8	8	–	+	+	+	+
<i>Образцы мультикремния контрольной группы</i>						
МК*	8	+	+	+	–	+
	0,2	–	+	+	–	–
МК2	9	–	+	+	–	+
МК3	–	–	–	+	+	+
МК4	10	+	+	+	–	+

* – продольное и поперечное сечение кристалла

Таким образом, наиболее благоприятная структура материала как базового для изготовления ФЭП характеризуется ровными, непилообразными границами, непрерывными колоннами вертикально ориентированных кристаллитов. Гарантированное получение подобной структуры зависит от: а) химического состава рафинированного металлургического кремния; б) технологических характеристик теплового поля при направленной кристаллизации (градиенты температур в зоне роста, особенности теплоотвода, скорости роста и скорости вращения); в) от повторных перекристаллизаций кремния.

В дальнейшем планируется исследование электрофизических свойств полученных экспериментальных образцов мультикремния с целью определения зависимости их от структуры материала.

Работа выполнена при поддержке проекта №РНИП 2.1.2.2382 в рамках ана-

литической ведомственной целевой программы Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2006-2008 годы)»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах // Иркутск. ИПО БГУЭП. 2004. 237 с.
2. Технология полупроводникового кремния / Под ред. Э.С. Фалькевича // М. Металлургия. 1992. 408 с.
3. Немчинова Н.В., Клещ В.Э., Непомнящих А.И. // Фундаментальные исследования. 2006. №12. С. 13.
4. Fujiwara K., Obinata Y., Ujihara T., Usami N., et al. // J. Crystal Growth. 2004. Vol. 266. P. 441.
5. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. // М. Мир. 1984. 475 с.

6. Бельский С.С., Немчинова Н.В., Красин Б.А. // Современные наукоемкие технологии. 2006. №8. С. 21.
7. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика // М. Металлургиздат. 1962. 280 с.
8. Красин Б.А., Непомнящих А.И., Немчинова Н.В., Рожкова С.М. / Матер. 3 Росс. науч.-техн. конф. «Физические свойства металлов и сплавов» // Екатеринбург. Изд-во УГТУ-УПИ. 2006. С. 161.
9. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, Ю.В. Сокольникова и др. // Аналитика и контроль. 2001. Т.5. №1. С. 24.
10. Красин Б.А., Непомнящих А.И., Немчинова Н.В., Красин И.Б. / Матер. науч.-практ. конф. «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств» // Иркутск. Изд-во ИрГТУ. 2005. С. 45.
11. Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов: Справочник // М. Металлургия. 1974. 528 с.
12. Немчинова Н.В. // Вестник ИрГТУ. Иркутск. Изд-во ИрГТУ. 2007. № 2 (30). Т.1. С. 30.

STUDY OF SILICON MACRO- AND MICROSTRUCTURE

Kuzakova N.I., Nemchinova N.V., Krasin B.A.*

Irkutsk State Technical University

**Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk*

The silicon electric-and-physical characteristics used for photoelectric converters (PEC) depend of crystals structure considerably. The investigations of multicrystalline silicon structure were carried out. This material was produced from high-purity refined metallurgical silicon under directed crystallization. The main criterions of crystallites structure which correspond to PEC basic material requirements were determined.

