

О.Р. Гохман¹, Ю.А. Асніс², Н.В. Піскун², І.І. Статкевич², О.А. Великоіваненко²,
Г.Ф. Розинка², О.С. Міленін², В.М. Бабич³

Дослідження впливу режимів електронно-променевої безтигельної зонної плавки металургійного кремнію на рафінування та структуроутворення зливків

¹Південноукраїнський національний педагогічний університет ім. К. Д. Ушинського», 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26, e-mail: alex_gokhman@mail.ru

²Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАНУ, 03680, м. Київ-150, вул. Казимира Малевича, 11, e-mail: asnis@paton.kiev.ua

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ, 03028, м. Київ-028, Проспект Науки, 41, e-mail: babich@isp.kiev.ua

У роботі представлені результати досліджень, які отримані при розробці технології електронно-променевої безтигельної зонної плавки металургійного кремнію. Показано, що рафінування кремнію від фонових і легуючих домішок при електронно-променевої безтигельній зонній плавці відбувається шляхом зонного очищення при плавці і в результаті випаровування домішок з поверхні зразка. Створено математичну модель і проведено обчислювальний експеримент, за допомогою якого визначено температурний градієнт при різних швидкостях зонного плавлення. Встановлено межі температурних градієнтів, при яких в процесі плавки формується стовпчаста структура кристалітів, що забезпечує разом з очищенням зразків в результаті зонної перекристалізації підвищення рівня питомого електроопору зливків.

Ключові слова: полікристалічний кремній, фотоелектричні перетворювачі, електронно-променева безтигельна зонна плавка, рафінування, спрямована кристалізація, стовпчаста структура, питомий електроопір.

Стаття постуила до редакції 07.01.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

В даний час фотоелектричні перетворювачі (ФЕП) сонячних батарей виготовляється з кремнію, і експерти вважають, що найближчим часом не з'явиться конкурентоспроможної технології, яка буде заснована на застосуванні інших матеріалів [1]. Серед багатьох способів одержання сонячного кремнію перспективною є технологія виробництва, яка полягає в отриманні кремнію сонячної якості безпосередньо з металургійного. На сучасному етапі в якості одного з напрямків розробки технології виробництва кремнію для сонячної енергетики, визначено пряме отримання кремнію методами спрямованої кристалізації з рафінованого технічного кремнію [1].

Критерієм оцінки придатності металургійного кремнію для використання його при виготовленні ФЕП є хімічний склад, структура та електрофізичні параметри.

У даній роботі для перекристалізації металургійного кремнію використовувалася

безтигельна електронно-променева зонна плавка (БЕПЗП). Крім електронно-променевого нагріву даний метод має ряд переваг перед іншими видами плавки, а саме: в процесі плавки можливо досить легко регулювати висоту розплавленої зони; процес можна проводити в широкому діапазоні температур (до 2200°C). ККД процесу більш ніж 80%. При перекристалізації кремнію методом електронно-променевої зонної плавки в формованому кристалі відбуваються процеси зонного очищення при плавці, а також в результаті випаровування домішок з поверхні розплавленої зони і нагрітих ділянок зразка.

В якості основоположних при розробці фізико-хімічних основ технології одержання полікристалів кремнію для ФЕП [2], в процесі яких відбуватиметься очищення кремнію, визначені три основні положення:

1. Низькі значення коефіцієнтів розподілу в більшості домішок в кремнії.

2. Різниця в пружності парів різних елементів

при високих температурах.

3. Високий вакуум.

Застосований в даній роботі метод безтигельної електронно-променевої зонної перекристалізації дозволяє здійснювати очищення кремнію, визначену вказаними положеннями.

Друге і третє положення базуються на проведенні процесу в високому вакуумі та відмінності пружності парів різних елементів, що буде приводити до видалення компонентів, для яких пружність парів вище пружності парів кремнію. На рис. 1 представлені дані залежності тисків насичених парів елементів від температури [1]. З аналізу цих даних можна зробити висновок, що з розплаву можна очікувати випаровування з поверхні зразка К, N, Ca, Ba, As, P. Слід зазначити, що для таких елементів, як фосфор, миш'як і кисень, в зв'язку з високим

значенням рівноважних коефіцієнтів розподілу зонне очищення малоефективне, тому їх очищення буде йти, в основному, за рахунок випаровування.

У цій роботі для досліджень використовувався зливочок полікристалічного кремнію, який був одержаний методом індукційної плавки в холодному тиглі.

Питомий електроопір вихідного матеріалу: 0,9 Ом · см.

Хімічний склад зливка, представлений в табл. 1, визначали на мас-спектрометрі тліючого розряду GDMS. Тип провідності – n-тип.

Питомий електроопір полікристалічних злиwkів кремнію визначали чотирьохзондовим методом.

Питомий електроопір - один з найбільш важливих параметрів, що визначають якість напівпровідникового кремнію. Цей параметр

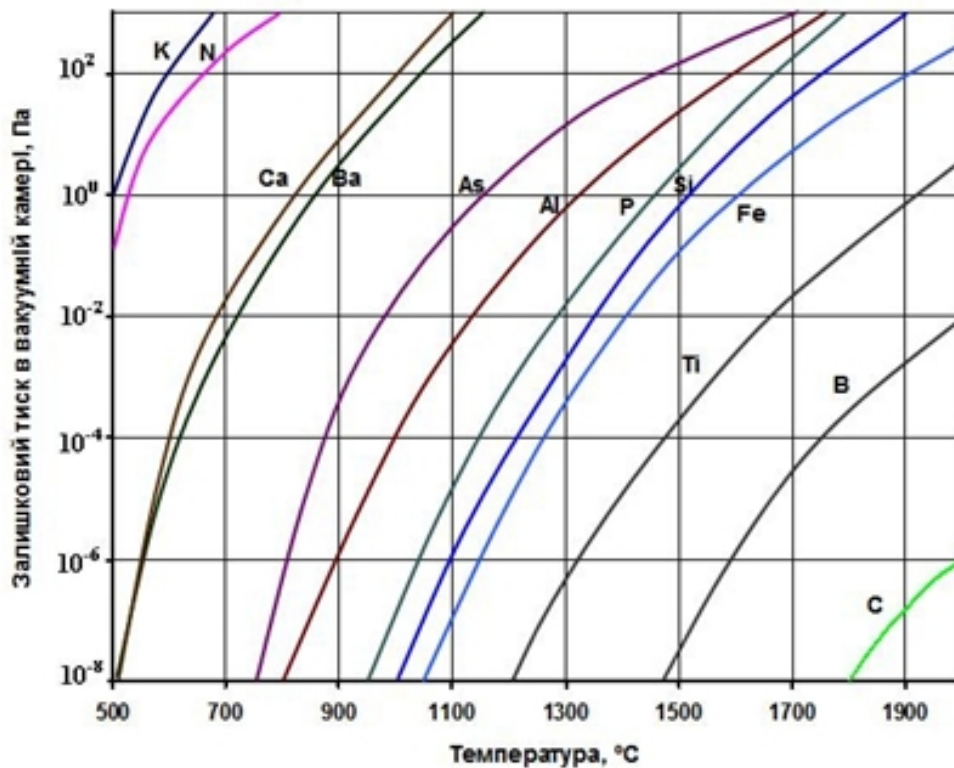


Рис. 1. Залежність тиску парів різних елементів - домішок від температури

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваного зливка

№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррта
1	B	0,434	10	Ti	0,021	19	Cd	0,000
2	Na	0,357	11	V	0,014	20	In	0,000
3	Mg	0,115	12	Cr	0,345	21	Sn	0,093
4	Al	0,247	13	Mn	0,089	22	Ag	0,584
5	P	0,797	14	Fe	2,480	23	Ba	0,057
6	Ga	0,000	15	Co	0,040	24	W	0,036
7	K	0,299	16	Ni	0,180	25	Ag	0,584
8	Ca	4,414	17	Zn	1,714	26	Au	0,000
9	Sc	0,003	18	As	0,100	27	Bi	0,003

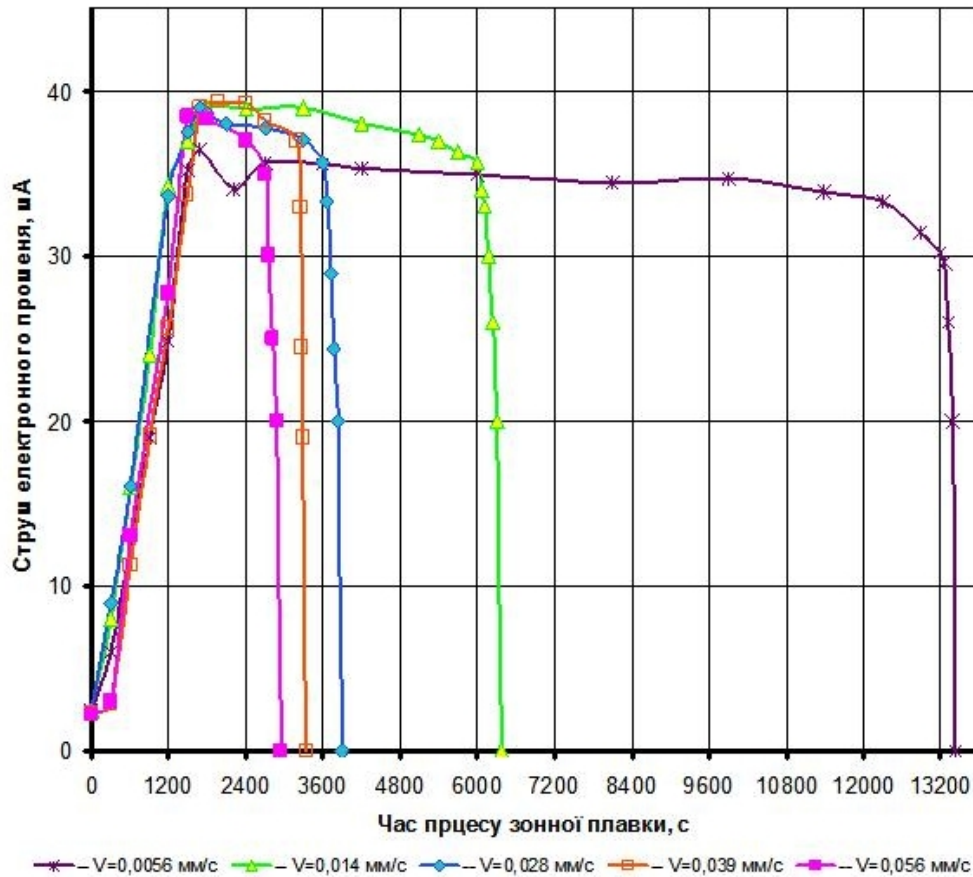


Рис. 2. Циклограми процесу електронно-променевої зонної плавки полікристалів кремнію.



Рис. 3. Полікристалічний кремній після зонної плавки.

характеризує ступінь чистоти напівпровідникових матеріалів [3].

Були розроблені циклограми процесу електронно-променевої безтигельної зонної плавки металургійного кремнію. Плавку зразків проводили на швидкостях 0,0056 мм/с; 0, 014 мм/с; 0,028 мм/с; 0,039 мм/с; 0,056 мм/с.

На рис. 2 наведені циклограми процесу електронно-променевої безтигельної зонної плавки полікристалів кремнію для швидкостей плавки 0,0056 - 0,056 мм/с.

Як видно з циклограм, анодний струм, практично, мало змінюється протягом усього циклу плавки. Деяке його зниження до кінця плавки обумовлюється загальним прогріванням зразка в процесі плавки, а також нагрівом арматури в вакуумній камері.

За розробленими циклограми була проведена зонна плавка металургійного кремнію.

На рис. 3 показаний зразок кремнію після зонної перекристалізації.

Розрахунковими методами було встановлено і експериментально підтверджено на прикладі кисню і фосфору, що рафінування кремнію при плавці

необхідно проводити при швидкостях перекристалізації не нижче 0,014 мм/с. Переплав зі швидкістю нижче, ніж 0,014 мм/с малоефективний. Було показано, що зниження масовмісту кисню і фосфору при плавці досягається за рахунок наявності добре розвиненою вільної поверхні розплавленої зони і визначається процесами випаровування та дегазації в вакуум [4].

Хімічний склад зливка кремнію після зонної перекристалізації визначали за допомогою мас-спектрометра GDMS. Дані представлені в табл. 2.

Як видно з таблиці відбувається очищення від домішок, яке викликане спільною дією – зонної плавки і дегазації в вакуум.

Відомо [5, 6], що електрофізичні параметри кремнію в значній мірі, залежать не тільки від чистоти кремнію, а також від будови кристалітів, їх розташування, розмірів, а також кількості міжзеренних границь (МЗГ). Тому крім очищення кремнію від домішок необхідно особливу увагу приділяти структурі вирощуваного зливка, формуючи її при направленої кристалізації з утворенням стовпчастої структури з мінімальною кількістю МЗГ. При вирощуванні зливка необхідно

Таблиця 2

Хімічний склад зливків полікристалічного кремнію після зонної перекристалізації на швидкості 0,028 мм/с.

№ п/п	Елемент	Концентрація, ррм	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррм	№ п/п	Елемент	Концентрація, ррм
1	B	0,492	10	Ti	0,010	19	Cd	0,000
2	Na	0,250	11	V	0,001	20	In	0,000
3	Mg	0,082	12	Cr	0,0265	21	Sn	0,044
4	Al	0,113	13	Mn	0,031	22	Ag	0,328
5	P	0,226	14	Fe	0,874	23	Ba	0,001
6	Ga	0,000	15	Co	0,008	24	W	0,012
7	K	0,085	16	Ni	0,018	25	Pt	0,000
8	Ca	0,508	17	Zr	1,341	26	Au	0,000
9	Sc	0,002	18	As	0,002	27	Bi	0,002

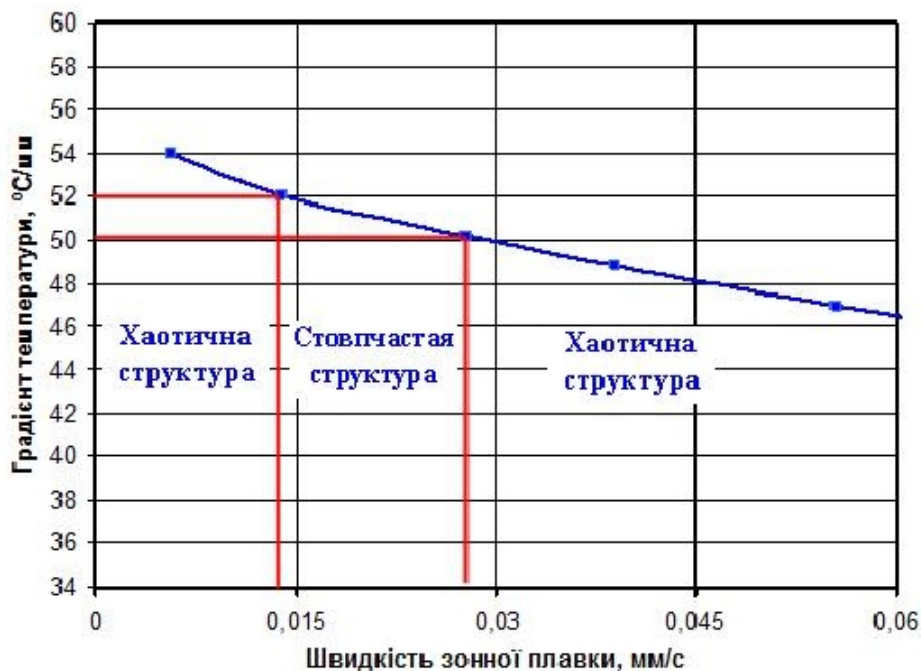


Рис. 4. Залежність градієнта температур на границі рідкої і твердої фаз від швидкості кристалізації.

забезпечити такі параметри кристалізації, щоб отримати злинок відповідно до перерахованих вище вимог. Стовпчаста структура зливка формується на певних швидкостях. Це пов'язано з різними значеннями температурного градієнта, який виникає на границі рідкої і твердої фаз [7]. Як було зазначено вище [8], на значення температурних градієнтів рідко-твердої фази впливають такі чинники:

- теплофізичні властивості матеріалу;
- швидкість кристалізації;
- прихована теплота кристалізації;
- теплова конвекція, яка розвивається в процесі плавки.

Для визначення температурного градієнта на границі рідкої і твердої фаз при різних швидкостях кристалізації (в нашому випадку швидкість кристалізації дорівнює швидкості руху нагрівача) і визначення впливу його на структуру і питомий електроопір була розроблена математична модель, яка враховує перелічені вище чинники, та проведено обчислювальний експеримент.

При розробці математичної моделі передбачалося, що в зразку довжиною L підтримується постійна висота розплавленої зони, швидкість переміщення фронту кристалізації дорівнює швидкості плавки зразка, конвективне перемішування в рідкій зоні досить інтенсивне.

Вирішувалася 2-х мірна задача теплопровідності в циліндричній системі координат

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(l \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(l \frac{\partial T}{\partial z} \right) = cg \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

з граничними умовами на верхній і нижній поверхнях

$$l \frac{\partial T}{\partial z} = -a_T (T - T_{cm}), \quad (2)$$

і на бічній поверхні

$$l \frac{\partial T}{\partial r} = Q + qh, \quad (3)$$

де Q – променистий теплообмін, Вт/м²: $Q = \sigma \cdot \varepsilon \cdot (T +$

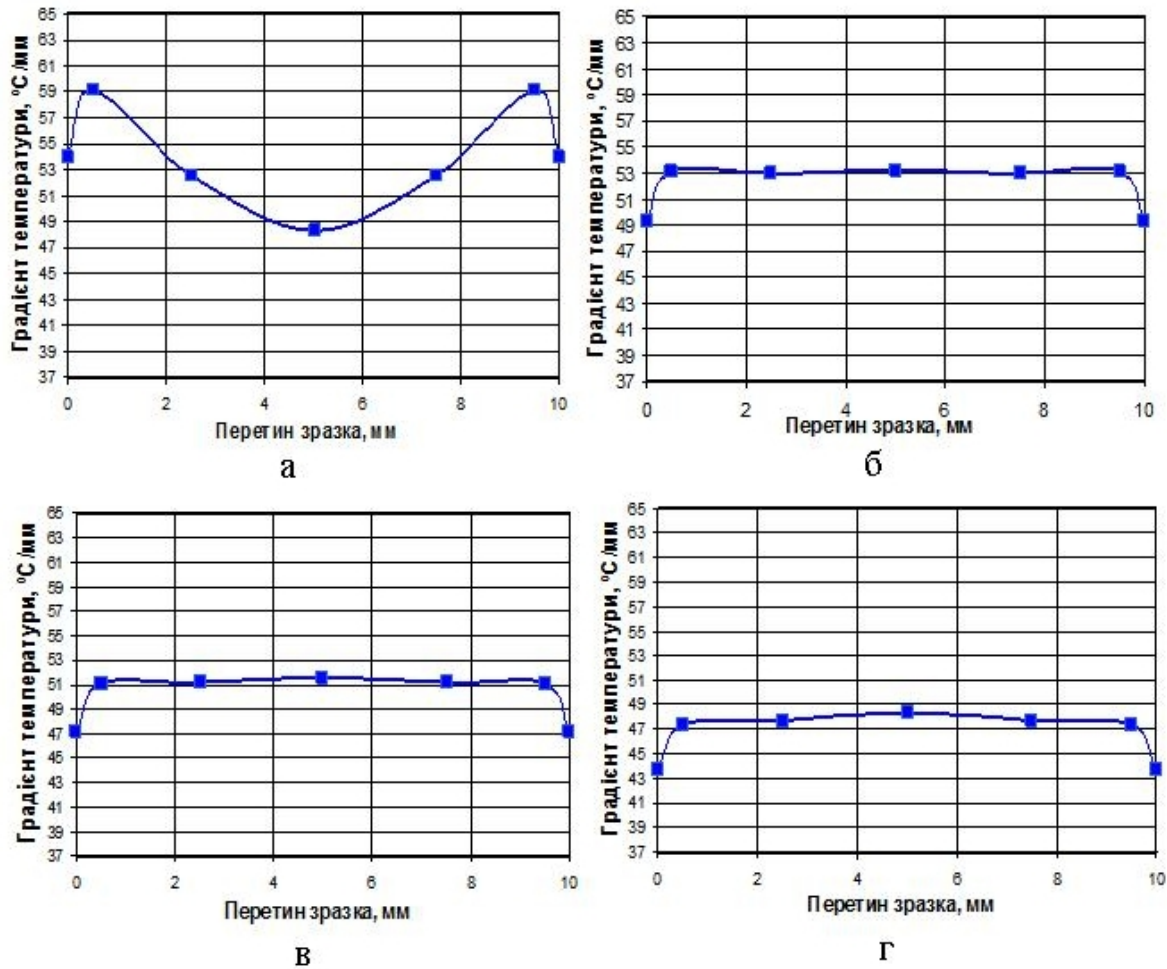


Рис. 5. Розподіл градієнта температур по перерізу зразка на середині зливка для різних швидкостей зонної плавки: а – 0,0056 мм/с; б – 0,014 мм/с; в – 0,028 мм/с; г – 0,056 мм/с.

$273)^4 - (T_{cm} + 273)^4]$; σ – постійна Стефана-Больцмана, яка дорівнює $- 5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт/($m^2 \cdot K^4$); ε – ступінь чорноти, яка дорівнює 0,5; T – температура зразка, °C; T_{cm} – температура стінок вакуумної камери, °C; λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/($m \cdot ^\circ C$); h – функція ефективності джерела, яка в зоні електронно-променевого нагрівача (ЕПН) приймає значення $h = 1$, тоді як поза зоною ЕПН $h = 0$; α_T – коефіцієнт поверхневої тепловіддачі, Вт/($m^2 \cdot ^\circ C$); c_V – об'ємна теплоємність, Дж/($m^3 \cdot ^\circ C$); q – потужність, яка вводиться ЕПН, Вт/м².

При розрахунках використовувалися циклограми процесу електронно-променевої зонної плавки, наведені на рис. 2.

Для різних швидкостей плавки визначали градієнт температури по фронту кристалізації.

На рис. 4 показана залежність градієнта температур на границі рідкої і твердої фаз від швидкості плавки. Як видно з рисунка, зі збільшенням швидкості плавки температурний градієнт на кордоні рідкої і твердої фаз знижується.

Розрахунки показали, що при швидкостях кристалізації - 0,014 і 0,028 мм/с отримано рівномірний розподіл градієнта температур по перерізу зливка. При швидкості менше, ніж 0,014 мм/с (рис. 5, а) градієнт по перерізу нерівномірний. Як показали структурні дослідження, наведені



Рис. 6. Макроструктура полікристалічного кремнію до зонної перекристалізації X5.

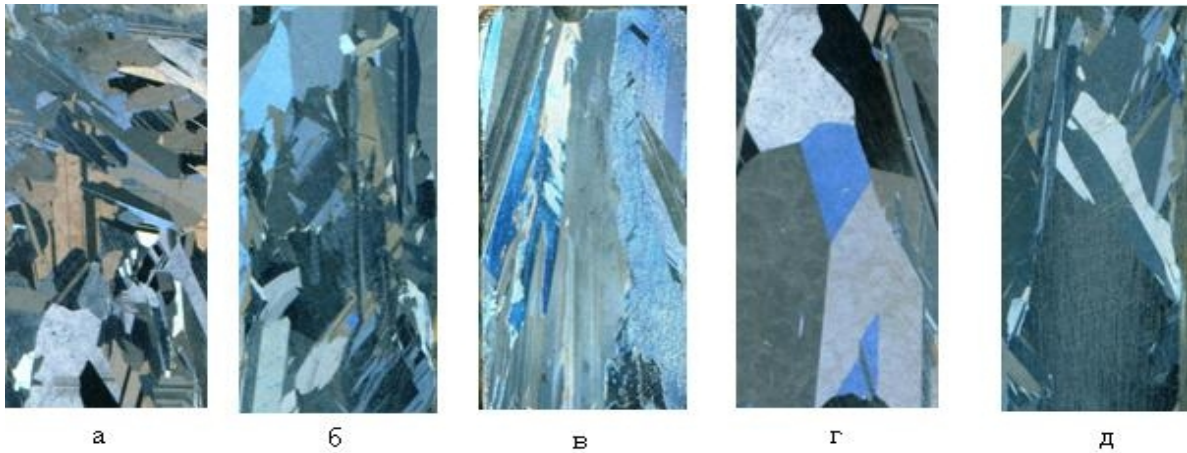


Рис. 7. Макроструктури зразків кремнію після зонної перекристалізації, отримані при швидкостях плавки: а – 0,0056 мм/с; б – 0,014 мм/с; в – 0,028 мм/с; г – 0,039 мм/с; д – 0,056 мм/с.

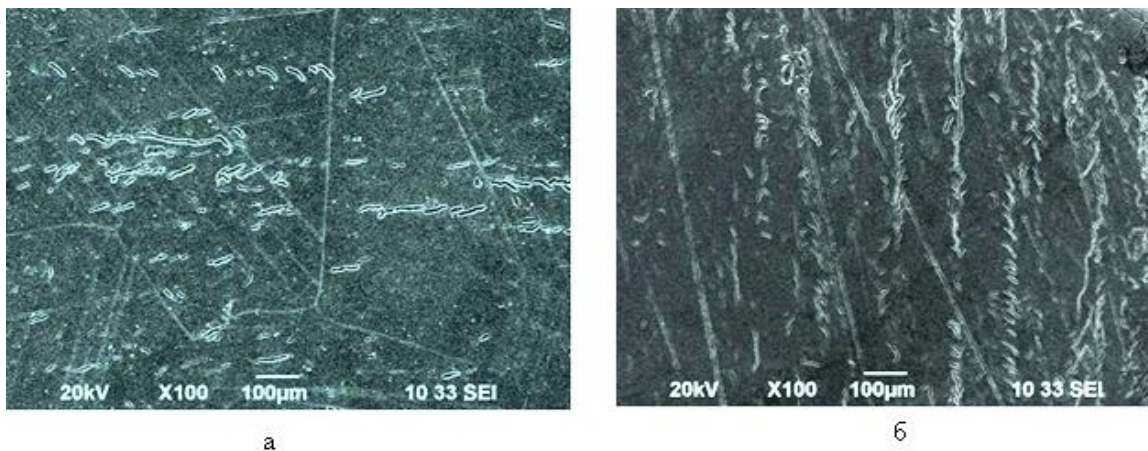


Рис. 8. Мікроструктура зразків полікристалічного кремнію до і після зонної перекристалізації.

нижче, це сприяє порушенню формування стовпчастої структури – появи кристалітів, зростаючих в інших напрямках. При швидкостях вище 0,028 мм/с (5г) температурний градієнт по перетину розподілений відносно рівномірно, але значення градієнта нижче, ніж при 0,028 мм/с, що в свою чергу теж сприяє порушенню стовпчастої структури.

Як було зазначено вище за даними [4, 8], електрофізичні властивості у всьому обсязі полікристалічного кремнію, призначеного для сонячних батарей, є структурочутливими, тобто залежать від розташування кристалітів, їх розмірів та характеристик міжзеренних границь.

Були проведені металографічні дослідження зливків кремнію в початковому стані і після зонної перекристалізації.

Для виявлення макроструктури травлення проводили в 10 % киплячому розчині КОН протягом 4...6 хвилин.

Дослідження макроструктури вихідного полікристалічного матеріалу показали (рис. 6), що кристали в зливку розташовані хаотично.

У зливках, отриманих при швидкості 0,0056 мм/с, спостерігається, як і в основному матеріалі, хаотичність у розташуванні зерен. Крім того, видно відхилення від спрямованого росту кристалів по вертикальній осі зразка.

При плавці на швидкості 0,014 мм/с формується в основному стовпчаста структура.

Структура зразків після зонної перекристалізації при швидкості 0,028 мм/с (рис. 7, г) характеризується рівними колонами кристалітів великих розмірів з не скривленими границями. Їх розташування вертикальне уздовж лінії фронту кристалізації.

На зразках, які одержані на швидкостях 0,039 мм/с; і 0,056 мм/с (рис. 7, г, д), спостерігаються суцільні кристали з безперервними границями, які розташовані в різних напрямках.

Дослідження показали, що розміри кристалітів змінюються від 0,3 до 0,8 см для всіх досліджених швидкостей перекристалізації.

Таким чином, в результаті досліджень було встановлено, що оптимальна структура зливка, яка відповідає вимогам сонячного кремнію, формується при швидкостях перекристалізації від 0,014 до 0,028 мм/с.

Макроструктура зразків полікристалічного кремнію, отриманих на різних швидкостях плавки приведена на рис. 7 (а, б, в, г, д).

На електронному растровому мікроскопі JOEL були проведені дослідження мікроструктури зразків кремнію в початковому стані і після електронно-променевої зонної плавки.

Для виявлення мікроструктури використовувалося хімічне травлення. Розчин

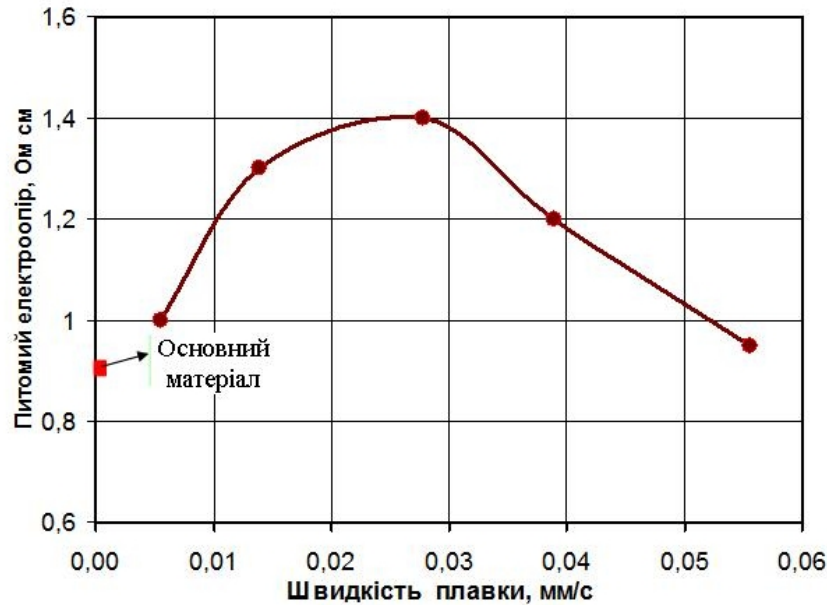


Рис. 9. Залежність питомого електроопору від швидкості плавки зразків металургійного кремнію.

складається з азотної, оцтової і плавикової кислот в співвідношенні: 5ч. HNO_3 + 3ч. CH_3COOH + 3 ч. HF .

Результати досліджень мікроструктури наведені на рис. 8 (а, б).

Як видно з рис. 8, а, в структурі зразка полікристалічного кремнію до переплавки міжзеренні границі є замкнуті рівні прямі лінії. Видно також ділянки зерен з ямками травлення, розташованими в основному невеликими ланцюжками, що перетинають міжзеренні границі, а в деяких місцях розташовані хаотично.

На рис. 8, б представлена мікроструктура кремнію після зонної перекристалізації. Видно рівні, прямі міжзеренні границі паралельні один одному. Ямки травлення після переплавки вибудовуються рівними ланцюжками вздовж напрямку границь, що позитивно позначається на електрофізичних характеристиках кремнію.

На рис. 9 представлено розподіл питомого електроопору по довжині зливка кремнію при різних швидкостях зонної плавки.

Як видно, найбільш високі значення питомого електроопору - 1,3 ... 1,4 Ом·см спостерігаються при швидкостях плавки від 0,014 до 0,028 мм/с.

Як зазначено вище, металографічні дослідження показали, що спрямована стовпчаста структура спостерігається в діапазоні швидкостей кристалізації від 0,014 до 0,028 мм/с, що відповідає градієнту температур на границі рідкої і твердої фаз – 50 - 52 град/мм. Цей факт, як видно з рис. 9, визначає поряд з зонною очисткою при плавці і випаровуванням домішок з поверхні зразка, найбільш високий рівень питомого електроопору.

Висновки

1. Показано, що при електронно-променевої

безтигельній зонній плавці металургійного кремнію відбувається очищення шляхом відгону домішок і випаровування домішок з поверхні зразка у вакуумі.

2. Розроблено математичну модель і проведено обчислювальний експеримент по визначенню температурного градієнта на границі рідкої-твердої фази при різних швидкостях зонної плавки.

3. Встановлено, що спрямована кристалізація з стовпчастою структурою і прямолінійними міжзеренними границями при перекристалізації металургійного кремнію залежить від співвідношення швидкостей зонного плавлення і температурного градієнта на границі рідкої і твердої фаз і формується при температурному градієнті – 50 - 52 град/мм.

4. Найбільш високі показники питомого електроопору та рівномірність його розподілу в об'ємі зливка, спостерігаються при проведенні перекристалізації полікристалічного кремнію на швидкостях від 0,014 до 0,028 мм/с.

Гохман О.Р. – професор, доктор фізико-математичних наук;

Асніс Ю.А. – доктор технічних наук, старший науковий співробітник, завідувачий відділом;

Пісқун Н.В. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Статкевич І.І. – науковий співробітник;

Великоіваненко О.А. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

Розинка Г.Ф. – науковий співробітник;

Міленін О.С. – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник;

Бабич В.М. – доктор фізико-математичних наук, професор Інституту фізики напівпровідників НАНУ.

- [1] А.И. Непомнящих, В.П. Еремин, Б.А. Красин и др., Материалы электронной техники (4), 16, (2002)
- [2] А.И. Непомнящих, Б.А. Красин, В.С. Романов и др., Пат. РФ № 2131843 Бюл. М17 от 20.06.99.
- [3] С.А. Гаряинов, Ю.С. Тиходеев, Физические модели полупроводниковых приборов с отрицательным сопротивлением (Радио и связь, Москва, 1997)
- [4] Е.А. Аснис, А.Б. Лесной, Н.В. Пискун, Современная электротехнология (3), 11 (2011).
- [5] Н.И. Казакова, Н.В. Немчинова, Б.А. Красин, Современные проблемы науки и образования, 6(3), 158 (2007).
- [6] Б.А. Красин, А.И. Непомнящих, А.С. Токарев и др., Материалы электронной техники (1), 28 (2005).
- [7] В.П. Гинкин, С.М. Ганина К.П. Чернов, Математическое моделирование физических процессов (4), 58 (2013).
- [8] С.С. Бельский, Н.В. Немчинова, Б.А. Красин, Современные наукоемкие технологии (4), 26 (2006).

O.R. Gokhman¹, Yu.A. Asnis², N.V. Piskun², O.A. Velykoivanenko², G.F. Rozyinka²,
A.S. Milenin², V.M. Babych³

Investigation of the Effect of the Electron-Beam Crucible Zone Melting of Metallurgical Silicon on Refining and Structure Formation of Ingots

¹South Ukrainian National Pedagogical University named after K. D. Ushynsky, 65020-Odesa, Staroprtofrankivsjska 26, Ukraine, e-mail: alex_gokhman@mail.ru

²Institute of Electrowelding named after Ye. O. Paton, NAN of Ukraine, 03680, м. Київ-150, KazimiraMalevicha, 11, Ukraine, e-mail: asnis@paton.kiev.ua

³Institute of Physics of Semiconductors named after V. Ye. Loshkarev, NAN of Ukraine, 03028, м. Київ-028, Nauka Prospect, 41, Ukraine, e-mail: babich@isp.kiev.ua

The paper presents the results of studies obtained with the development of the technology of electron-beam crucible impregnation of metallurgical silicon. It is shown that refining of silicon from background and dopant impurities in electron-beam crucible-free zone melting occurs by zone purification during melting and as a result of evaporation of impurities from the sample surface. The mathematical model and computational experiment were performed to determine the temperature gradient at different rates of zone melting. It was found the diapason of temperature gradients, which provides the columnar structure of crystallites and the purification of the samples due the melting with the zone recrystallization procedure. The level of the resistivity of the ingots increases at the end.