

УДК 669.782; 621.315.592

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ МУЛЬТИКРЕМНИЯ

Бельский С.С., Немчинова Н.В., Красин Б.А.

*Иркутский государственный технический университет**Институт геохимии СО РАН, Иркутск*

Для получения материала, пригодного для изготовления фотоэлектрических преобразователей тока (ФЭП), из металлургического кремния, производимого руднотермической плавкой в электродуговых печах, необходимо использовать особо чистые шихтовые материалы – кварц, кварцит и углеродистые восстановители. После ковшевого рафинирования (например, продувкой кислородом) дальнейшего снижения примесей можно достичь путём выращивания мультикристаллического кремния по методу Бриджмена-Стокбаргера с одновременным формированием столбчатой структуры кристаллитов. Проведённые исследования показали значительное влияние параметров кристаллизации на структуру и основные электрофизические характеристики полученных образцов мультикремния.

Ограниченность энергетических запасов обусловила поиск новых альтернативных источников, среди которых наиболее развитой является солнечная энергетика, получившая широкое распространение благодаря таким ее качествам, как возобновляемость, почти повсеместная распространенность, экологическая чистота.

Одним из наиболее перспективных направлений солнечной энергетики является создание фотоэлектрических станций с солнечными элементами на основе кремния. Для изготовления ФЭП используют монокристаллический кремний, плёнки аморфного кремния, поликристаллический Si, мультикристаллический кремний, концентраторы, ленточный (или листовой) Si [1]. Но существующие объёмы производства не отвечают спросу на ФЭП из-за недостаточного количества исходного материала и высоких цен на него.

Однако возможно получение кремния для ФЭП прямым карботермическим восстановлением высококачественного кварцевого сырья в электродуговых печах с последующим выращиванием мультикристаллического кремния методом направленной кристаллизации [2]. КПД ФЭП на основе данного кремния достигает 14%, что

является приемлемым для изготовления солнечных элементов.

В нашей стране имеются два завода, производящих технический кремний: ЗАО «Кремний» (г. Шелехов Иркутской обл.) и ОАО «Кремний-Урал» (г. Каменск-Уральский Свердловской обл.), входящие в ОАО «Сибирско-Уральская алюминиевая компания». Для того чтобы получить конечный продукт с минимальным количеством примесей, следует выбирать особо чистое кварцевое сырьё и углеродистые восстановители (в частности, по содержанию В, Р; данные примеси при последующей направленной кристаллизации плохо удаляются из кремния благодаря низким коэффициентам распределения). Диоксид кремния и углерод участвуют в общей реакции получения кремния: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ [3]. Наиболее пригодным рудным сырьём для выплавки кремния в электропечи является кварцит. Так, кварцит Черемшанского рудника (Бурятия) является основным источником кремнезёмсодержащего сырья на ЗАО «Кремний». Данное сырьё содержит небольшое количество вредных примесей. Кроме данного месторождения, регион Восточной Сибири обладает залежами особо чистого кварцевого сырья, пригодного для производства кремния карботермическим способом для ФЭП [4].

В качестве углеродистых восстановителей для плавки используются древесный уголь (самый реакционноспособный, но дорогостоящий материал) и древесная щепа (с зольностью 1,8-3,3%), нефтекокс (с зольностью 0,5-0,6%); каменные угли Ленинск-Кузнецкого угольного бассейна (содержание 5,5% золы), Казахстана (зольность 2,6-3,5%), Кемеровской обл. (зольность 3,2%), колумбийский уголь (с зольностью 1,5-2%).

Кремний, получаемый в рудно-термической печи, загрязнён металлами, углеродом, бором, поэтому для повышения сортности конечного продукта помимо подбора исходных материалов необходимо проводить рафинирование. Так, на ЗАО «Кремний» осуществляют рафинирование в ковше продувкой воздухом, при этом снижается содержание ряда металлических примесей (в основном Са, Al) [3,5]. Однако и после рафинирования получаемый Si не отвечает требованиям, предъявляемым к кремнию «солнечного» качества. Дальнейшего снижения примесей можно достичь при получении мультикремния направленной кристаллизацией по методу Бриджмена-Стокбаргера [6,7]. При этом исходный рафинированный металлургический Si должен содержать примесей не более 1000 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-4} \text{ мас. \%}$). Помимо примесей на структуру и электрофизические свойства получаемого мультикремния оказывают влияние тепловые процессы, протекающие при росте кристаллов.

Метод Бриджмена-Стокбаргера заключается в медленном опускании тигля с расплавом кремния внутри нагревателя; после того, как расплав проходит через зоны роста, процесс кристаллизации завершается (рис. 1). При выращивании мультикремния необходимо обеспечить такие параметры кристаллизации, чтобы слиток Si рос крупными блоками, минимальным количеством межзёренных границ и наиболее однородным распределением электрофизических характеристик. Поскольку коэффициенты теплопроводности расплава кремния и

материала тигля достаточно сильно отличаются, то в системе возникают радиальные градиенты температуры, и в гидродинамическом смысле система является неустойчивой. Развиваются конвективные потоки, интенсивность которых пропорциональна радиальному градиенту температуры. В процессе формирования мультикремния на конвективные процессы в расплаве действует симметрия, конфигурация и динамика изменения внешнего теплового поля. Поэтому придание конвективным потокам желаемой конфигурации и интенсивности и, как следствие, поддержание гомогенности расплава за счёт конвективного перемешивания являются самым важным моментом при выращивании мультикремния.

Нами проводилось выращивание мультикремния в тигле из стеклоуглерода в установке СЗВН-20 в институте геохимии СО РАН. В экспериментах в качестве исходного материала использовался кремний электронного сорта (чистота 10^{-3} – 10^{-4} ppm); влияние примесей на структуру и электрофизические свойства получаемых кристаллов в данном случае не изучали.

Были исследованы режимы выращивания мультикремния в тепловом поле при изменениях скорости вращения (1–0,23 об/мин) и скорости перемещения тигля с расплавом через зоны роста (2,5–1 см/час). На рис. 2 представлены фотографии полученных образцов мультикремния КрС-144 и КрС-149. Изменения режимов скорости вращения и перемещения расплава через зоны роста привели к значительным изменениям структуры кристаллов. В кристалле КрС-149 хорошо видны в несколько раз увеличенные размеры кристаллитов, растущие от самого дна тигля, а не с нижнебоковых отделов слитка (как в КрС-144). Микроструктура характеризуется низкой плотностью дислокаций. Электрофизические параметры имеют более однородные величины (табл. 1), типичные для низкоомного полупроводника.

Таблица 1. Электрофизические параметры образцов мультикремния

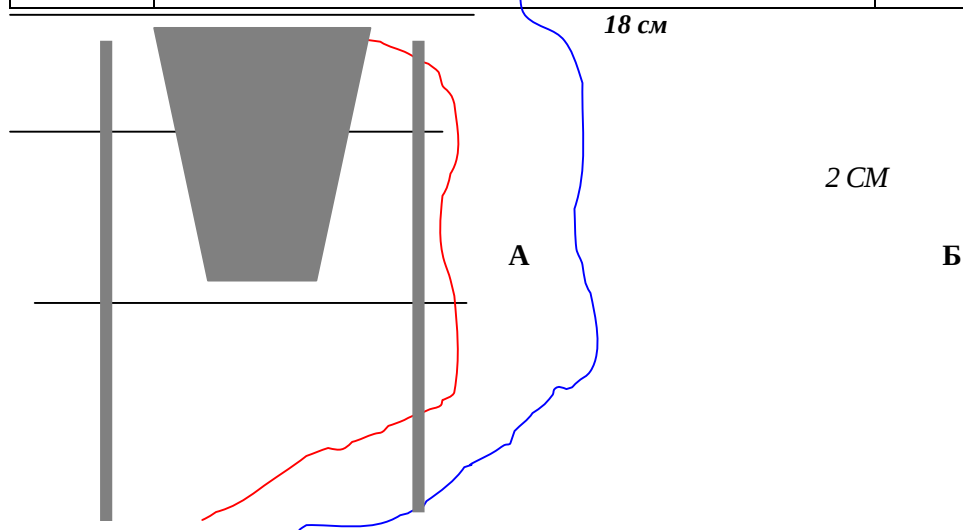
Образец	Удельное электросопротивление, Ом·см	Подвижность носителей заряда, $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Время жизни н.н.з., мкс	Концентрация носителей заряда, см^3
КрС-144	0,72	177	1,88	$4,88 \cdot 10^{16}$
КрС-149	5,77	110	19,9	$4,97 \cdot 10^{16}$

Полученный мультикристалл КрС-149 отвечает современным требованиям, предъявляемым к материалу для изготовления ФЭП (табл. 2). Результаты исследований свидетельствуют о значительном влиянии технологических параметров роста кристаллов при

формировании структуры мультикремния. Необходимы дальнейшие исследования управления конвективными процессами и тепло-, массопереносом в расплаве для разработки технологии создания устойчивой сквозной конвективной ячейки в тепловом поле.

Таблица 2. Электрофизические параметры образцов мультикремния

№ п/п	Параметр	Значение
1	Тип проводимости	P – тип
2	Удельное сопротивление, Ом*см	0,4-3
3	Время жизни ннз, мкс	>5
4	Диффузионная длина свободного пробега ннз, мкм	>80
5	Размеры блоков в мультикремнии, мм	2 и более



А – нагреватель и тигель; б - кривые линии распределения температуры поля по оси нагревателя (прямые линии ограничивают ширину горячей зоны и зоны роста мультикремния, 18 и 2 см, соответственно; градиент температуры Δt составил 12°C на см).

Рисунок 1. Схематическое изображение нагревателя и тигля

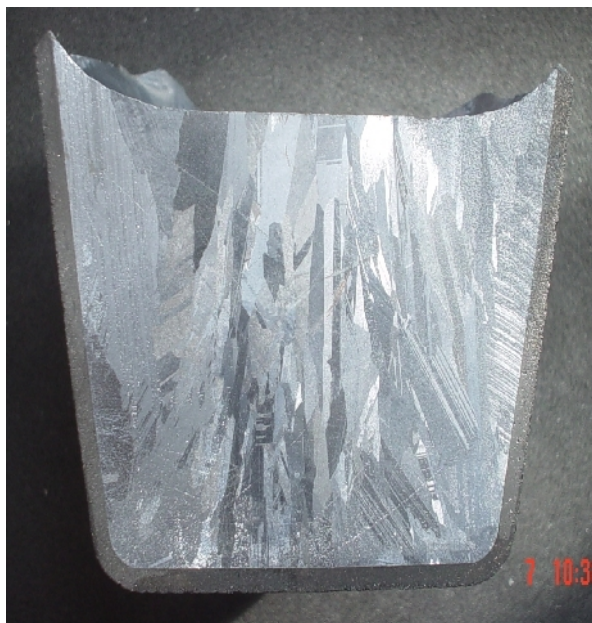


Рисунок 2. Фотографии образцов мультикристаллического кремния:
КрС-144 и КрС-149

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басин А.С., Шишкин А.В. Получение кремниевых пластин для солнечной энергетики // Новосибирск, 2000. – 196 с.
2. Клёц В.Э., Немчинова Н.В., Черняховский Л.В. Карботермический способ получения кремния высокой чистоты // Цветные металлы. – М.: МИСиС, 2001. №1. – С. 84-87.
3. Технология выплавки технического кремния // Под ред. О.М. Каткова. – Иркутск: ЗАО «Кремний», 1999. – 244 с.
4. Немчинова Н.В., Клёц В.Э. К вопросу о рациональном использовании кварцевых месторождений Восточной Сибири // Фундаментальные исследования, №3, 2004. /Материалы междун. науч.-практ. конф., о. Крит (Греция), 3-10 окт. 2004 г. – С.48.
5. Попов С. И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. – Иркутск, 2004. – 237 с.
6. Nepomnyaschikh A.I., Zolotaiko A.V., Krasin B.A., Eliseev I.A. Direct production of multicrystalline solar silicon from high purity metallurgical silicon // Materials of conf. “Silicon for chemical industry VII”, Trondheim (Norway), 2004. – P. 299-306.
7. Непомнящих А.И., Красин Б.А., Кох А.Е., Немчинова Н.В., Бельский С.С. Рост мультикристаллического кремния по методу Стокбаргера-Бриджмена // Матер. III Росс. Совещ. по росту кристаллов и пленок и исследование их физических свойств и структурного совершенства «КРЕМНИЙ-2006», г. Красноярск, 04-06 июля 2006 г. - Красноярск: Изд-во инст. физики СО РАН, 2006. – С. 38.

A study of crystallization parameters influence for properties and structure of multicrystalline silicon

Belsky S.S., Nemchinova N.V., Krasin B.A.
*Irkutsk State Technical University
 Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk*

Need to use a high-purity charge (chemical high-quality quartz, quartzite and carbon reductant) and bucket refining (by oxygen, for example) for production of photoelectric converters basic material from metallurgical silicon made under smelting in electric arc furnaces. The further impurities content decreasing may be reached by growing of multicrystalline silicon under Bridgeman-Stockbarger process with simultaneous formation of columnar crystals. The carried out investigations showed the considerable influence of crystallization parameters for structure and main electric-and-physical characteristics of made multicrystalline silicon samples.