

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЛИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВА С КРЕМНИЕМ

Г.П. Ковтун, А.П. Щербань, Ю.В. Горбенко, Л.А. Пироженко, В.И. Зеленская, С.Б. Берингов, Т.В. Власенко*, Ю.Г. Шульга**

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков;

** ЗАО «Пиллар», г. Киев, Украина*

Проведен анализ особенностей системы Si–Ga в области низкого содержания галлия. Описаны методы легирования кремния галлием. Предложен способ получения галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием, используемой при получении монокристаллов кремния с заданными электрофизическими параметрами (ЭФП) для изделий солнечной энергетики.

ВВЕДЕНИЕ

Для получения монокристаллов кремния заданного типа электропроводности и с заданным диапазоном удельного электросопротивления (УЭС) в состав загрузки добавляют определенный легирующий элемент. Монокристаллы кремния с высокими значениями УЭС содержат сравнительно малые количества легирующей примеси, что требует точной методики компоновки состава загрузки легирующим элементом. К лигатуре предъявляются следующие требования: равномерность распределения концентрации легирующего элемента по объему слитка и сохранение чистоты в сплаве по фоновым примесям. Это обеспечивает получение монокристаллов с заданными ЭФП.

Для преобразования солнечной энергии в электрическую, в том числе и для наземных станций, обычно используются элементы солнечных батарей на основе кремния. Прежде всего, это связано с тем, что кремний является распространенным и сравнительно дешевым элементом, а его переработка хорошо освоена промышленностью. Спрос на солнечные батареи постоянно растет и как на один из чистых источников энергии, что важно с точки зрения защиты окружающей среды. Однако более высокая стоимость такой энергии по сравнению с обычными видами электроэнергии вызывает препятствие для их широкого использования. Для сокращения стоимости солнечных батарей важно уменьшение себестоимости получения подложек и увеличение коэффициента преобразования солнечных батарей.

Солнечные батареи генерируют э.д.с. через разделение носителей заряда внутренним электрическим полем, вызванным под действием облучения светом. Поэтому, желательно, чтобы время жизни генерированных носителей зарядов было максимально длительным, а большее время жизни носителей повышает коэффициент преобразования.

В настоящее время в качестве пластины для солнечных батарей используются пластины р-типа проводимости, легированные бором. В таких пластинах кремния также присутствует дополнительный кислород, так как для сохранения чистоты кремния при его производстве используется кварц.

Считается, что вызываемое уменьшение коэффициента преобразования солнечной батареи, изготовленной из кремния р-типа, легированного бором, после облучения светом в течение длительного периода времени связано с образованием комплекса бора и кислорода, который становится рекомбинационным центром носителей заряда. Т.е. считается, что существование кислорода и бора в энергетическом уровне р-п-перехода солнечной батареи формирует глубокий энергетический уровень (относящийся к “глубокому уровню” или “уровню захвата”) в переходе, и носители заряда в солнечной батарее фиксируются этим глубоким энергетическим уровнем, что вызывает уменьшение времени жизни носителя заряда [1].

Авторы работы [1] обратили внимание на то, что уменьшение времени жизни носителей зарядов подложки происходит только тогда, когда одновременно присутствует кислород и бор, в то время как никакого изменения продолжительности времени жизни не наблюдается и, таким образом, не происходит фотодеградация, если присутствует один кислород или бор. Это побудило идею получения кристаллического кремния р-типа с использованием другого элемента взамен бору, например, галлия. Известно, что для создания солнечных элементов наиболее оптимальным является следующий диапазон УЭС монокристалла – $0,1 \text{ Ом}\cdot\text{см} \leq \rho \leq 50 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что соответствует концентрации галлия $2,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \dots 2,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Применение элементарного галлия не обеспечивает точного дозирования состава загрузки галлием и соответственно получение заданного диапазона УЭС.

Целью данной работы является получение галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием с равномерным распределением концентрации галлия в сплаве в заданном интервале концентраций галлия.

1. ОСОБЕННОСТЬ СИСТЕМЫ Si – Ga СО СТОРОНЫ КРЕМНИЯ

Из литературных данных известно, что галлий при плавлении с кремнием образует диаграмму эвтектического типа, в которой эвтектика лежит по

составу близко к чистому галлию, а температура плавления ее мало отличается от температуры плавления этого металла. Исследование строения сплавов, выполненное в работе [2] методами термического и микроскопического анализов, измерения твердости и электросопротивления, дало возможность этим исследователям построить диаграмму состояния системы Si–Ga, приведенную на рис.1. В качестве исходных элементов в этом исследовании были использованы галлий чистотой 99,99 % и кремний чистотой 99,6 %. Плавление проводилось в индукционной печи в токе аргона. Был проведен термический анализ сплавов (всего 14, содержащих от 0 до 100 мас. % галлия), а также изучена микроструктура, замерены их твердость и электросопротивления при комнатной температуре. Измерение свойств сплавов при повышенных температурах провести не удалось из-за наличия в них легкоплавкой эвтектики.

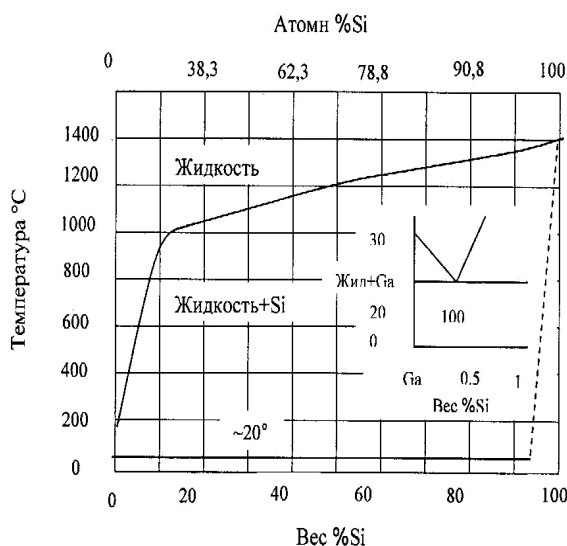


Рис.1. Диаграмма состояния системы галлий-кремний [2]

В результате проведенного исследования по изучению строения и свойств сплавов кремния с галлием установлено следующее: наличие растворимости галлия в кремнии в исследованном интервале концентраций не обнаружено; добавление галлия к кремнию даже в небольших количествах очень сильно снижает электросопротивления кремния; все сплавы обладают значительной по сравнению с кремнием электропроводностью. В работе [3] приводится (рис.2) растворимость ряда примесей в кремнии. Видно, что растворимость галлия, как и большинства элементов, носит ретроградный характер. Поскольку ковалентный радиус галлия составляет $1,26 \cdot 10^{-10}$ м и незначительно отличается от ковалентного радиуса кремния ($1,17 \cdot 10^{-10}$ м), галлий растворяется в кремнии в достаточно больших количествах [4]. Оценки растворимости галлия в кремнии (см. рис.2) следующие: при температуре плавления кремния $T_{пл} = 1683$ К растворимость галлия в нем составляет $C_L \sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

($\sim 8 \cdot 10^{-3}$ ат.%) и возрастает до максимального значения при $T \sim 1530$ К, составляющего $C_S \sim 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($\sim 0,12$ ат. %).

Данные работы [4] следующие: предел растворимости галлия в кремнии $1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а максимальная растворимость при $T = 1250$ °С составляет $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Ретроградная растворимость вызывает распад твердых растворов в кремнии элементов II и IV групп, в том числе и галлия. Когда с понижением температуры раствор становится пересыщенным, его распад начинается с перехода избыточных атомов примеси из узлов кристаллической решетки в междоузлие и последующего “собираания” междоузельных примесных атомов в кластеры и в частицы вторых фаз.

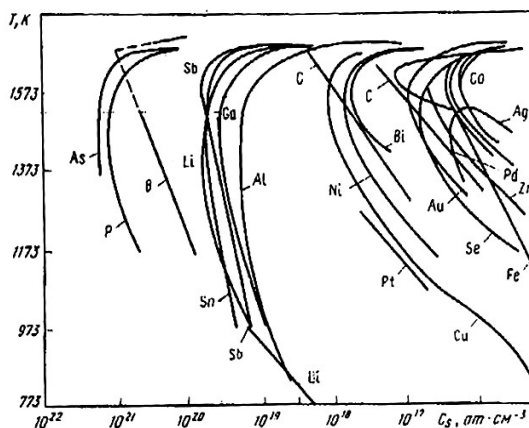


Рис.2. Зависимость растворимости примесей в кремнии от температуры [3]

Приведенные выше особенности системы Si-Ga при низком содержании галлия свидетельствуют о трудностях получения однородных сплавов и требуют использования и разработки специальных технологических приемов и способов для достижения этой цели.

2. МЕТОДЫ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ ГАЛЛИЕМ

Получить лигатуру галлия возможно методами, аналогичными методам получения монокристаллов с высокой концентрацией галлия. Известны различные методы получения кристаллов кремния, легированных галлием [1–6]. Анализ этих работ показывает, что при использовании методов направленной кристаллизации: Бриджмена [1], Чохральского [4], БЗП [3, 6] достижение равномерного распределения галлия в объеме кристаллов затруднено в первую очередь из-за низкого значения коэффициента распределения галлия в кремнии, равного $k_0 = 0,008$. Поэтому используются различные технологические приемы, например, при БЗП в кремниевом стержне вдоль его длины создают углубления, в которые помещают навески чистого галлия [3], либо добавления галлия в расплав кремния в процессе выращивания его из расплава [4]. Другие методы, такие как

метод жидкофазной эпитаксии кремния, легированного галлием из раствора кремния в расплаве галлия [5], или метод легирования из газовой фазы при БЗП, вследствие большого количества трудно-контролируемых параметров процессов высокой точности легирования также не обеспечивают.

Получение специально галлиевой лигатуры на основе кремния описано в работе [1], где рассмотрен метод направленной кристаллизации сплава в кварцевом тигле со скоростью 0,1 мм/мин. Разброс концентрации галлия в слитке не приводится, оценочная производительность процесса составляет около 125 г/ч.

3. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛЛИЕВОЙ ЛИГАТУРЫ НА ОСНОВЕ СПЛАВА С КРЕМНИЕМ

3.1. Материалы и методы контроля

Для получения галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием использовали высокочистые исходные кремний фирмы Mitsubishi Polycrystalline Silicon America Corp. (табл. 1) и галлий чистотой 6N.

Для обеспечения высокой чистоты получаемой лигатуры и исключения ее загрязнения в процессе получения использовали высокочистые исходные материалы и оснастку оборудования. Нагреватель, тепловые экраны, токоподводы изготовлены из спектрально чистого графита, соответствующего ТУ 48-20-90-82. Содержание (сумма) регламентируемых примесей в таком графите составляет величину $\leq 6,2 \cdot 10^{-4}$ мас. %. В качестве инертной среды при изготовлении лигатуры использовали газообразный аргон высшего сорта, соответствующий ГОСТу 10157 – 88 с объемной долей аргона, %, не менее 99,995.

Сплавы галлия с кремнием получали в высокочистых кварцевых тиглях (ТУ 21-23-238-88) с низким содержанием примесей, %: Cu - $1 \cdot 10^{-6}$, Ti - $1 \cdot 10^{-5}$, Ca - $8 \cdot 10^{-5}$, Al - $1 \cdot 10^{-5}$, Ni - $5 \cdot 10^{-6}$, Na - $5 \cdot 10^{-6}$, Cr - $5 \cdot 10^{-6}$, Pb - $5 \cdot 10^{-6}$, Mn - $1 \cdot 10^{-6}$, Fe - $5 \cdot 10^{-5}$, B - $1 \cdot 10^{-6}$.

Таблица 1

Содержание примесей в исходном кремнии и галлиевой лигатуре на основе кремния

Примесь	Исходный кремний		Лигатура
	Спецификация	Лазерная масс-спектрометрия	
C	$4 \cdot 10^{-5}$	-	-
Fe	$< 2,5 \cdot 10^{-7}$	$< 3,5 \cdot 10^{-6}$	$< 3,5 \cdot 10^{-6}$
Ni	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$	$< 4,3 \cdot 10^{-6}$	$< 4,3 \cdot 10^{-6}$
Cu	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$	$< 3,9 \cdot 10^{-6}$	$< 3,9 \cdot 10^{-6}$
Cr	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$	$< 3,2 \cdot 10^{-6}$	$< 3,2 \cdot 10^{-6}$
Na	$< 2,5 \cdot 10^{-7}$	$< 2,4 \cdot 10^{-6}$	$< 2,4 \cdot 10^{-6}$
Zn	$< 1,0 \cdot 10^{-7}$	$< 4,2 \cdot 10^{-6}$	$< 4,2 \cdot 10^{-6}$

Количественное содержание примесей в исходных галлии и кремнии, а также в лигатуре определяли методом лазерной масс-спектрометрии на промышленном масс-спектрометре ЭМАЛ-2 с применением стандартных образцов. Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величи-

ной относительного стандартного отклонения 0,15...0,30. Содержание галлия в лигатуре определяли количественным эмиссионным спектральным и фотометрическим методами. Фотометрический метод основан на предварительном концентрировании галлия путем удаления кремния в виде тетрафторида.

3.2. Методика эксперимента, результаты и их обсуждение

Процедура получения галлиевой лигатуры кремния заключалась в следующем. В кварцевый тигель (использовались два типоразмера тиглей с массой загрузки до 1 и до 1,8 кг) помещали исходный кремний в виде кусков неправильной формы и равномерно разложенные по объему, покрытые галлием куски кремния с расчетной массой галлия. Как показали исследования, такая компоновка загрузки в конечном итоге повышает равномерность распределения галлия в сплаве.

Затем тигель с загрузкой устанавливали в тепловой узел установки, камеру установки откачивали до остаточного давления $< 1 \cdot 10^{-2}$ Па и заполняли чистым аргоном до давления $\sim 10^5$ кПа. Включали нагреватель, постепенно устанавливали режим плавления загрузки, выдерживали в расплавленном состоянии и быстро кристаллизовали расплав.

Для обеспечения распределения в объеме расплава а затем и в кристалле нерастворенного галлия, вместо длительного процесса направленной кристаллизации нами предложен технологический прием, обеспечивающий принудительную миграцию нерастворенного галлия в жидком расплаве. Такая процедура основана на различии в точках кипения кремния и галлия при различных давлениях. В табл.2 приведены значения этих величин [7].

Таблица 2

Точки кипения кремния и галлия при различных давлениях, К

	Давление, мм рт. ст.					
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100
Si	1475	1600	1750	1938	2183	2512
Ga	1201	1315	1453	1625	1846	2144

При температуре плавления кремния (при температуре расплава) точка кипения галлия соответствует давлению $\sim 2,5$ мм рт. ст. Манипулируя остаточным давлением инертного газа в камере установки и температурой при плавлении загрузки, выдержке в расплавленном состоянии и операцией равнонаправленной кристаллизации, нами разработан технологический процесс получения галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием с распределением концентрации галлия в слитке < 10 % в интервале концентраций галлия от 0,1 до 1,0 мас. %. При этом производительность процесса примерно в 10 раз выше по сравнению с процессом направленной кристаллиза-

ции. На разработанный способ получения галлиевой лигатуры оформлена и подана в Укрпатент заявка на изобретение. Полученную лигатуру в количестве нескольких десятков килограммов использовали при получении легированных галлием монокристаллов кремния на ЗАО "Пиллар" в качестве заготовок для пластин солнечных батарей.

Необходимо отметить, что при такой равнонаправленной кристаллизации расплава невозможно получить монокристаллический слиток. При такой кристаллизации в тигле из SiO₂ развивается высокое давление: кремний расширяется при кристаллизации на ~ 9 % [3]. При этом давлении и высокой температуре возникает прочная связь между Si и SiO₂, так что тигель, даже если он и разрушается затвердевающим слитком, остается все еще прочно связанным с ним. При охлаждении от точки плавления слиток, однако, стремится оторваться от тигля из-за большого различия коэффициентов термического расширения ($0,55 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ для SiO₂ и $4,2 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ для Si). Связь между тиглем и слитком оказывается прочнее, чем внутри самого слитка, в результате чего последний раскалывается на части, как только температура падает ниже 900°C, когда слиток не может более "подаваться" путем пластической деформации для компенсации различного термического сжатия.

ВЫВОДЫ

Проведен анализ особенностей системы Si-Ga при низком содержании галлия. Исследованные особенности этой системы свидетельствуют о трудностях получения однородных сплавов и требуют разработки специальных технологических приемов и способов для достижения этой цели.

Описаны методы легирования кремния галлием, которые являются аналогичными методам получения монокристаллов кремния с высокой концентрацией галлия, что является экономически не выгод-

ным использование таких монокристаллов в качестве лигатуры. Литературные данные о методах получения специально галлиевой лигатуры на основе сплава с кремнием ограничены.

Разработан способ получения галлиевой лигатуры кремния с однородным распределением галлия в сплаве в интервале концентраций галлия от 0,1 до 1,0 мас. %. Предложенный технологический прием может быть использован для получения однородных сплавов из не растворяющихся и не взаимодействующих друг с другом элементов.

Авторы выражают искреннюю благодарность Виричу В.Д. и Рыжовой Т.П. за проведение масс-спектрального анализа образцов сплавов кремния с галлием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США, № 6313398 В1. 2000 г.
2. Е.М. Савицкий, В.В. Барон, М.А. Тылкина. Диаграммы состояния и свойства сплавов галлия таллия // *Журн. неорг. химии*. 1958, т.3, в.3, с.763-69.
3. Э.С. Фалькевич, Э.О. Пульнер, И.Ф. Червоний и др. Технология полупроводникового кремния. М.: «Металлургия», 1992, 408 с.
4. Б.М. Туровский. Легированный кремний для инфракрасной техники // *Цветные металлы*. 1979, № 5, с. 67 – 71.
5. В.Е. Summa, R.T. Foley // *J. Electr. Soc.* 1979, v.25, № 11, p. 1817 – 1824.
6. С.И. Дудовский, В.В. Дудченко, И.Ф. Червоний. Легирование из газовой фазы при бестигельной зонной плавке кремния // *Цветные металлы*. 1990, № 1, с. 86 – 87.
7. А.Н. Несмеянов. Давление пара химических элементов. М.: Изд - во АН СССР, 1961, 396с.

ОДЕРЖАННЯ ГАЛІЄВОЇ ЛІГАТУРИ НА ОСНОВІ СПЛАВУ З КРЕМНІЄМ

*Г.П. Ковтун, О.П. Щербань, Ю.В. Горбенко, Л.О. Піроженко,
В.І. Зеленська, С.Б. Берінгов, Т.В. Власенко, Ю.Г. Шульга*

Проведено аналіз особливостей системи Si - Ga в області низького вмісту галію. Описані методи легування кремнію галієм. Запропоновано спосіб одержання галієвої лігатури на основі сплаву з кремнієм, використуваної при одержанні монокристалів кремнію з заданими електрофізичними параметрами (ЕФП) для виробів сонячної енергетики.

OBTAINING OF THE GALLIUM RICH ALLOY ON THE BASE OF SILICON

*G.P. Kovtun, A.P. Scherban, J.V. Gorbenko, L.A. Pirozhenko,
V.I. Zelenskaya, S.B. Beringov, T.V. Vlasenko, J.G. Shulga*

The analysis of features of system Si - Ga is carried out in the field of the low contents of a gallium. The methods of an alloying of silicon by a gallium are described. The method of obtaining of a gallium rich alloy on a base of silicon alloy, used at obtaining of silicon single crystals with the given electrophysical properties (EPP) for goods of solar power engineering.