

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2017. Т. 20, № 3. С. 194–205.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-194-205

УДК 621.315.592

Выращивание из поликристаллического кремния солнечного качества квазимонокристаллических (*mono-like*) слитков методом направленной кристаллизации

© 2017 г. А. А. Бетекбаев^{1,§}, Б. Н. Мукашев¹, L. Pelissier², P. Lay², G. Fortin²,
L. Bounaas², Д. М. Скаков¹, Д. А. Калыгулов¹, А. А. Павлов¹, Т. С. Турмагамбетов¹, В. В. Ли³

¹ *ТОО «МК «KazSilicon»*,
ул. Комарова, д. 1, Бастобе, 041011, Казахстан

² *ECM Greentech*,
ул. Илер де Шардонне, д. 109, Гренобль, 38100, Франция

³ *ТОО Kazakhstan Solar Silicon*,
ул. Согринская, д. 223/б, Усть-Каменогорск, 070017, Казахстан

Аннотация. В целях повышения эффективности солнечных элементов и снижения затрат на производство разработан процесс получения слитков кремния, по так называемой *mono-like*-технологии. *Mono-like*-процесс предназначен для получения монокристаллических слитков при использовании технологии производства мультикристаллического кремния (МК–Si). При этом в качестве сырья используют поликристаллический кремний (ПК–Si) «солнечного» качества (*solar grade* — SoG), технология получения которого является менее затратной, чем очистка кремния газохимическим процессом (Сименс-процесс или его эквивалент). Использование ПК–Si SoG для выращивания слитков по *mono-like* технологии должно способствовать снижению затрат на получение слитков и пластин. Новые технологии производства солнечных элементов, использующие ПК–Si SoG, разрабатываются быстрыми темпами, так как это позволяет производить при меньших затратах солнечные элементы с достаточно высоким КПД. Именно поэтому *mono-like*-процесс апробирован и оптимизирован для казахстанского ПК–Si SoG. Изучено влияние более высокой концентрации примесей в ПК–Si SoG на образование кристаллических дефектов (главным образом дислокаций) в монокристаллических структурах. Для исследования свойств *mono-like* слитка, полученного в промышленных масштабах из казахстанского ПК–Si SoG, использованы визуализация монокристаллической структуры, картирование времени жизни неосновных носителей заряда и фотолюминесценция.

Ключевые слова: кремний, *mono-like*, время жизни, направленная кристаллизация, солнечные элементы

Введение

Mono-like технология позволяет выращивать слитки кремния методом направленной кристаллизации (**НК**) в промышленном масштабе благодаря

монокристаллическим затравкам кремния, расположенным на дне тигля. Полученные так называемые *mono-like* слитки имеют квазимонокристаллическую структуру по всему объему слитка весом до 650 кг и площадью в 1 м².

Бетекбаев Азат Амргумарович^{1,§} — председатель наблюдательного совета, e-mail: abetekbaev@kazatomprom.kz; **Мукашев Булат Нигматович**¹ — профессор, доктор техн. наук, академик НАН РК, e-mail: mukashev2005@mail.ru; **Pelissier Laurent**² — генеральный директор, e-mail: l.pelissier@ecmtech.fr; **Lay Philippe**² — PhD, технический директор, e-mail: p.lay@ecmtech.fr; **Fortin Gautier**² — инженер, e-mail: g.fortin@ecmtech.fr; **Bounaas Lotfi**² — PhD, инженер, e-mail: l.bounaas@ecmtech.fr; **Скаков Данел Маженевич**¹ — генеральный директор, e-mail: skakovdm@gmail.com; **Калыгулов Дастан Аисуланович**¹ — e-mail: dk.kazatomprom@gmail.com; **Павлов Артем Александрович**¹ — инженер, e-mail: art_roll@mail.ru; **Турмагамбетов Тлеужан Сабиржанович**¹ — e-mail: ttleuzhan@yandex.ru; **Ли Владимир Васильевич**³ — генеральный директор, e-mail: lee@kzsolarsilicon.kz

§ Автор для переписки

Основные трудности *mono-like* процесса следующие:

- подбор оптимальных температурных режимов для получения монокристаллической структуры на как можно большем объеме слитка (близко к 100 %), что предотвращает паразитную кристаллизацию зерен вблизи стенок тигля;

- ограничение образования дислокаций в процессе кристаллизации слитка. Дно тигля не может быть закрыто одной затравкой, поэтому границы между затравками являются источниками дислокаций и границ двойников, которые, в свою очередь, могут распространяться в объем слитка;

- ограничение присутствия таких микроскопических дефектов на поверхности затравок, как включения примесей и механические повреждения, для исключения дополнительных ресурсов дислокаций.

Описанные выше проблемы уже решены для процесса кристаллизации чистого кремния, очищенного газохимическим методом (Сименс процесс или его эквивалент [1]). Оборудование, использованное для решения поставленных задач, разработано компанией ЕСМ Technologies. Это — печи для НК с тремя независимыми нагревателями по всем сторонам тигля (верх, низ и боковые стороны), которые позволяют контролировать разницу температур и форму границы раздела между жидкой и твердой фазой. Печи должны обеспечивать 100 % монокристаллическую структуру слитка по высоте, без закристаллизовавшихся зерен в объеме слитка (рис. 1).

Использование поликристаллического кремния (ПК–Si) «солнечного качества» (*solar grade — SoG*) для замены ПК–Si электронного качества (*electronic grade — EG*) возможно при снижении концентрации примесей и легирующих элементов до уровня, при

котором они не влияют на коэффициент полезного действия (КПД) солнечных элементов (СЭ). Благодаря соответствующим процессам очистки казахстанского ПК–Si SoG (в силу эффекта сегрегации при направленной кристаллизации) разница в КПД СЭ, полученных при использовании ПК–Si EG и казахстанского ПК–Si SoG, была устранена.

При использовании ПК–Si SoG с начальными концентрациями бора и фосфора ~0,2 и 0,6 ppm wt соответственно можно контролировать удельное сопротивление (в границах соответствующих технологическим требованиям для создания СЭ) в слитках такого же объема, как и при использовании ПК–Si EG.

Ключевым элементом, используемым для снижения влияния легирующих примесей бора и фосфора до уровня, установленного техническими требованиями при создании СЭ, является галлий [2, 3].

Содержание других примесей в процессе очистки уменьшается до концентраций, приемлемых для процесса сегрегации при НК [4]. К моменту окончания процесса НК примеси локализованы в верхних частях слитков, которые не используют для создания СЭ.

Эти заключения были подтверждены экспериментально в промышленных масштабах. Например, казахстанский ПК–Si SoG эффективно применяют для выращивания слитков мультикристаллического кремния (МК–Si) и изготовления СЭ на предприятии Kazakhstan Solar Silicon [5].

Цель работы — исследование пригодности казахстанского ПК–Si SoG для направленной кристаллизации по *mono-like* технологии. Как было показано выше, на *mono-like* процесс сильно влияет наличие примесей, которое может привести к об-

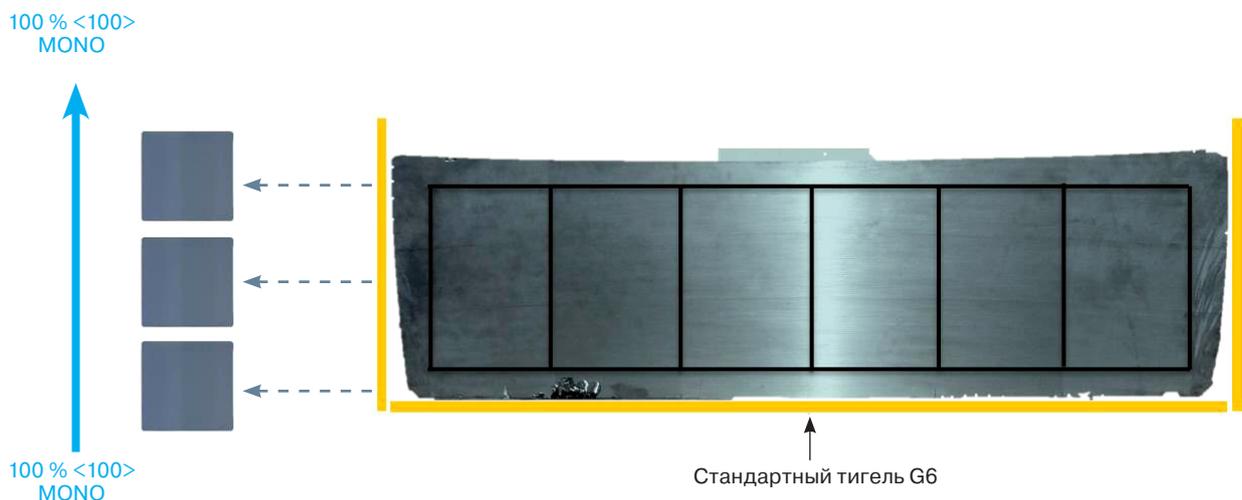


Рис. 1. Разрез стандартного G6 слитка *mono-like* кремния и пластин, выбранных из блоков по высоте слитка (нижний, средний и верхний).

Стрелка – направление кристаллизации слитка

Fig. 1. Section of a standard G6 *mono-like* silicon ingot and wafers selected from blocks along the ingot height (bottom, middle and top). Arrow is direction of ingot crystallization

разованию паразитных центров кристаллизации и механическому повреждению поверхности затравок. Сегрегация примесей в верхней части слитка в процессе НК позволяет использовать ПК–Si SoG для выращивания кристаллов по *mono-like* технологии. Основная задача состояла в разработке процесса, который ограничит влияние примесей в процессе НК и позволит, таким образом, избежать увеличения содержания структурных дефектов.

Образцы и методы исследования

Сравнение технологий получения моно- и мультикристаллического кремния. Между монокристаллическим кремнием и МК–Si до сих пор существует конкуренция при создании СЭ. Обычно монокристаллический кремний выращивают по методу Чохральского (Cz–Si). Основное преимущество Cz–Si связано с более высоким структурным совершенством, но он существенно дороже МК–Si. Кроме того, из-за использования кварцевого тигля в методе Чохральского Cz–Si характеризуется достаточно высокой концентрацией кислорода. Слитки МК–Si выращивают методом НК в кварцевом тигле. Для увеличения производительности постепенно увеличивают размеры тиглей для НК и в настоящее время используют тигли так называемого шестого поколения (Gen6) размером 1 × 1 м². Масса слитка, выращенного в таком тигле, достигает 650–800 кг, что значительно снижает себестоимость кремния.

В *mono-like* процессе используют те же тигли, что и для получения МК–Si слитков, но, в отличие от технологии МК–Si, на дно тигля помещают монокристаллические кремниевые затравки. В процессе расплавления кремниевого сырья, подбирают температурный режим, позволяющий избежать плавления затравок. Процесс НК начинается с затравок и позволяет осуществлять эпитаксиальный рост монокристаллической структуры (рис. 2). Обычно выбирают затравки с кристаллографической ориентацией <100>, поскольку эта ориентация оптимальна для текстурирования поверхности пластин, что увеличивает поглощение света СЭ и увеличивает его КПД.

Поликристаллический кремний «солнечного качества». Обычно для производства СЭ используют ПК–Si, прошедший очистку согласно требованиям электронной промышленности. Такие процессы очистки хорошо контролируются, но требуют больших трудовых затрат и затрат электроэнергии.

Для производства СЭ обычно используют достаточно чистый ПК–Si (примеси и кристаллические дефекты отрицательно влияют на транспортные характеристики носителей заряда в кремнии [6]). Однако качество ПК–Si SoG ниже, чем качество

ПК–Si EG. Это обуславливает большой интерес в разработке новых способов технологической очистки кремния, достаточной для производства СЭ. Альтернативная технология очистки металлургическим методом дает возможность производить ПК–Si SoG с меньшими затратами по сравнению с использованием ПК–Si EG. Однако технические барьеры, связанные с уровнем легирования и наличием металлических примесей, до сих пор не позволяют этому материалу соответствовать требованиям для производства в промышленных масштабах.

В компании Kazakhstan Silicon разработан процесс получения ПК–Si SoG *p*-типа проводимости, начинающийся с очистки исходного ПК–Si в ходе НК. Затем полученный ПК–Si SoG используют для получения пластин МК–Si и производства СЭ на предприятии Kazakhstan Solar Silicon. Очистка ПК–Si SoG оптимизирована для устранения негативного влияния примесей на КПД СЭ. В таблице показаны сравнительные характеристики по приме-

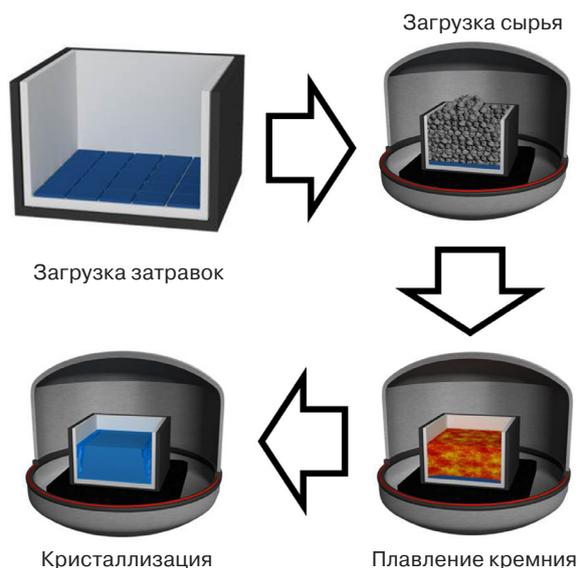


Рис. 2. Технологические этапы выращивания слитков *mono-like* кремния

Fig. 2. Technological stages of growing ingots of *mono-like* silicon

Концентрации легирующих примесей и металлов для различных видов поликристаллического кремния
[Concentrations of alloying impurities and metals for various types of polycrystalline silicon]

Легирующая примесь	Концентрация, ppm wt		
	Сверхчистый ПК–Si SoG	ПК–Si SoG, доступный на мировом рынке	Казахстанский ПК–Si SoG
Бор	0,00004	0,26	0,20
Фосфор	0,0004	0,68	0,40
Железо	0,002	0,05	0,05
Общее содержание металлов	—	—	0,5

сям для ПК–Si EG, очищенного Сименс процессом, и для ПК–Si SoG, очищенного в процессе НК.

Экспериментальная часть. Слитки МК–Si p -типа проводимости массой ~450 кг были изготовлены по технологии НК фирмы ЕСМ в печи PV 600 [7]. Наружный слой печи состоит из двухслойной стенки с водоохлаждением, внутренний — из горячей зоны, изолированной графитным материалом. В верхней части кремний находится в тигле из оксида кремния и окружен графитовыми нагревателями в боковой и верхней частях. В нижней части расположены нижние нагревательные элементы, предназначенные для плавки кремния. Кроме того, в печи имеется теплообменник, защищенный изолирующими задвижками из радиальных графитовых блоков.

Процесс выращивания слитков МК–Si состоит из четырех этапов и занимает 78 ч. Разогрев кремния осуществляется до температуры плавления 1423 °С. Кристаллизация происходит от нижней к верхней части слитка с применением теплового рассеивания, которое осуществляют при помощи водяного охлаждения в нижней части тигля. Охлаждение слитка кремния происходит в условиях гомогенизированной температуры печи для ограничения тепловых деформаций.

После процесса кристаллизации кремниевые слитки были разрезаны на блоки, которые затем разрезали на пластины размером 156 × 156 мм² и толщиной 180 мкм. Время жизни неосновных носите-

лей заряда (электронов) измеряли сразу после резки без дополнительной обработки. Измерения проводили по технологии Microwave Photoconductive Decay (μ -PCD) на оборудовании Semilab WT2000. Эта методика не позволяет измерить реальное время жизни. Однако картирование по полученным значениям позволяет качественно оценить однородность распределения времени жизни по слитку и выявить участки с дефектами, ограничивающими время жизни. Удельное сопротивление также измеряли на блоках, на оборудовании Semilab WT2000. Некалиброванное изображение фотолюминесценции (ФЛ) было получено на оборудовании BT LIS–R2 при лазерном освещении (915 нм), эквивалентном 1 солнечной постоянной; время освещения составляло 1 с. Кроме того, слитки исследовали с использованием инфракрасной Фурье–спектрометрии (ИКФС). На рис. 3 показана схема раскроя слитка на блоки.

Были получены предварительные данные по возможности использования *mono-like* кремния для производства СЭ с высоким КПД. Для создания СЭ выбирали пластины по высоте центрального слитка. СЭ изготавливали в стандартной архитектуре Al–BSF, согласно которой СЭ на фронтальной поверхности содержит легированный фосфором слой (эмиттер), пассивированный слоем аморфного гидрогенизированного нитрида кремния ($\text{SiN}_x : \text{H}$). Последний является также антиотражающим покрытием. Тыльная поверхность СЭ пассивирована p^+ -слоем, создающим поле на тыльной поверхности (*back surface field* — BSF).

Такой изотипный переход p – p^+ формировали методом трафаретной печати и вжигания тыльного контакта из алюминиевой пасты. Электроны собираются на фронтальном контакте, выполненном в виде сетки, а дырки — на сплошном алюминиевом тыльном контакте. Этапы изготовления СЭ по Al–BSF технологии показаны на рис. 4.

Результаты и их обсуждение

Примеси в *mono-like* слитках. Концентрацию легирующих примесей в исходном ПК–Si необходимо регулировать для достижения требуемых значений по бору и фосфору. Как показано в работах [2, 3], легирование кремния галлием позволяет осуществлять компенсацию фосфора, несмотря на его высокую концентрацию.

В работе [8] было показано, что легирование кремния галлием не снижает время жизни носителей и не повышает концентрацию структурных дефектов в кристаллическом кремнии.

Сравнение значений расчетного и измеренного удельного сопротивления по высоте слитка, представленных на рис. 5, показало, что при легировании галлием может быть достигнуто сопротивление ~1,5 Ом · см. При этом стабильность сопротивления

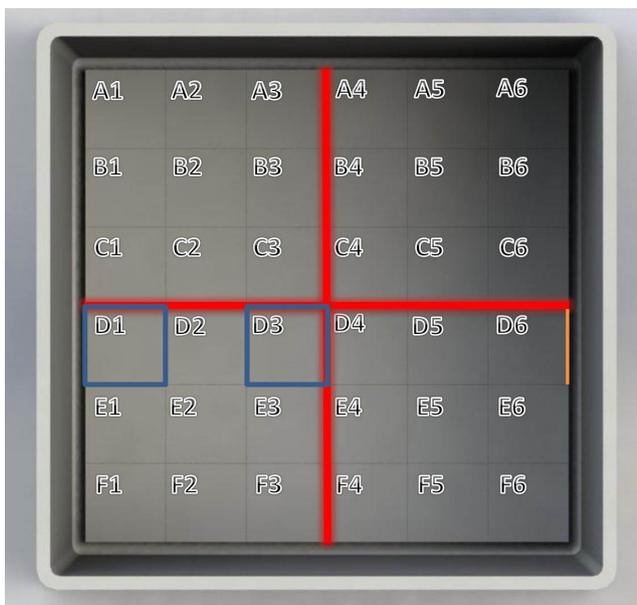


Рис. 3. Схема распила слитка на блоки.

Красные линии — плоскости измерения времени жизни τ и удельного сопротивления ρ . Голубые квадраты — блоки для измерения фотолюминесценции. Оранжевая линия — блок, на котором проводили измерения методом ИКФС

Fig. 3. Scheme of cutting the ingot into blocks. The red lines are the planes for measuring the lifetime τ and resistivity ρ . Blue squares is photoluminescence measurement blocks. Orange line is the block on which measurements were carried out by the method of infrared Fourier spectrometry

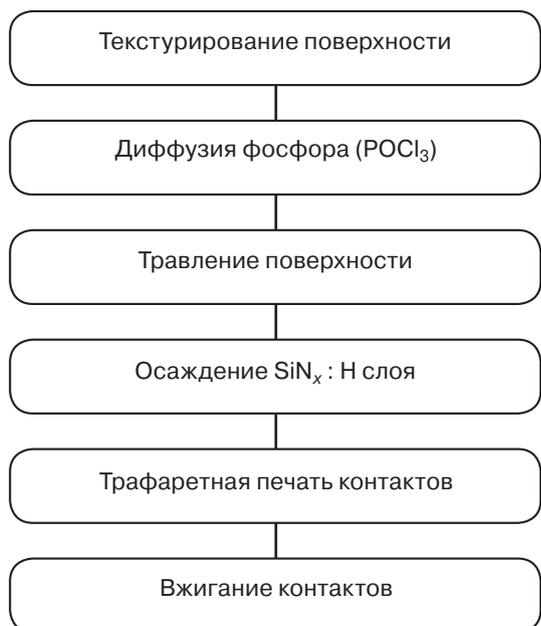


Рис. 4. Процесс производства СЭ с архитектурой Al-BSF
Fig. 4. Production process of solar cells with Al-BSF architecture

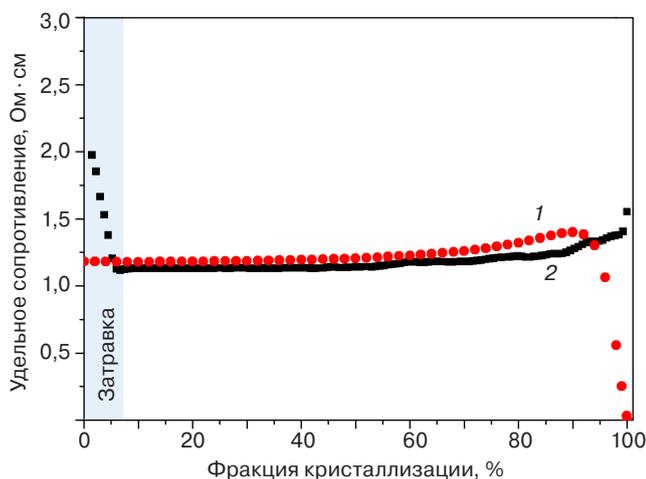


Рис. 5. Сравнение расчетной (1) и экспериментальной (2) зависимостей изменения удельного сопротивления от высоты слитка

Fig. 5. Comparison of the calculated (1) and experimental (2) dependences of the resistivity change on the ingot height

сохраняется, вплоть до достижения 95 % фракции кристаллизации без изменения типа проводимости кремния. Используя полученные концентрации бора, фосфора и галлия, а также модель Ароры [9], рассчитывали подвижность носителей заряда μ . Из полученных значений подвижности и концентраций легирующих примесей определяли удельное сопротивление ρ , используя уравнение

$$\rho = 1/\mu q p_0, \quad (1)$$

где μ — подвижность носителей заряда; q — заряд электрона; p_0 — эффективная концентрация носителей заряда, равная разнице концентраций акцепторных и донорных примесей ($N_B + N_{Ga} - N_P$).

Кроме того, картирование сопротивления (рис. 6) показало изорезистивные кривые в верхней части слитка. Полученные изображения служат доказательством выпуклой формы фронта кристаллизации (**ФК**) по высоте слитка. Влияние такой выпуклой формы **ФК** на качество выросших кристаллов может быть описана следующими гипотезами:

- выпуклая форма способствует расширению монокристаллической области в центре слитка;
- выпуклая форма непосредственно влияет на кристаллические качества (дислокации, границы субзерен) в объеме слитка.

Слитки, выращенные НК, содержат примеси, приводящие к образованию многочисленных дефектов, ухудшающих электрофизические свойства кремния. Так, кислород и углерод — основные примеси в стандартном MK-Si и *mono-like* кремнии часто встречаются в виде осадка из-за процессов, происходящих при выращивании кристаллов. В зависимости от температурных условий и начальной концентрации кислорода и углерода могут наблюдаться различные типы SiO_2 и SiC преципитатов и кислородосодержащие дефекты. Они могут оседать на границах зерен и дислокаций и, таким образом, изменить их электрические характеристики. Поэтому они могут влиять на рекомбинацию в объеме кремния и на свойства $p-n$ -перехода, если они проникают в область пространственного заряда. Кроме того, известно, что кислород образует комплексы с бором (B—O), которые могут в значительной степени снизить время жизни.

На рис. 7 показаны изменения концентрации межзельного кислорода $[O_i]$ и атомов замещения углерода $[C_s]$ с ростом фракции кристаллизации, полученные методом ИКФС по высоте *mono-like* слитка. В самом низу слитка наблюдается высокая концентрация кислорода из-за контакта с кварцевым тиглем. Высокая концентрация углерода в верхней части слитка обусловлена его низким коэффициентом сегрегации. Анализ выращенных *mono-like* слитков показал, что полезная часть слитка содержит достаточно низкую концентрацию O_i и C_s ($< 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). При таких концентрациях маловероятно образование включений SiC, вероятность образования B—O-комплексов также значительно уменьшается.

На изображениях блоков по горизонтали и вертикали слитка, полученных в инфракрасном свете (рис. 8), видно, что *mono-like* слиток выращен без каких-либо макроскопических включений SiC, которые, в противном случае, выглядели бы как темные пятна на изображениях.

Переходы моно/мульти в слитке *mono-like* кремния. Мультикристаллические участки, наблюдаемые на краях *mono-like* слитка вблизи стенок тигля (см. рис. 1), могут быть сформированы по разным причинам. Во-первых, кристаллизация может на-

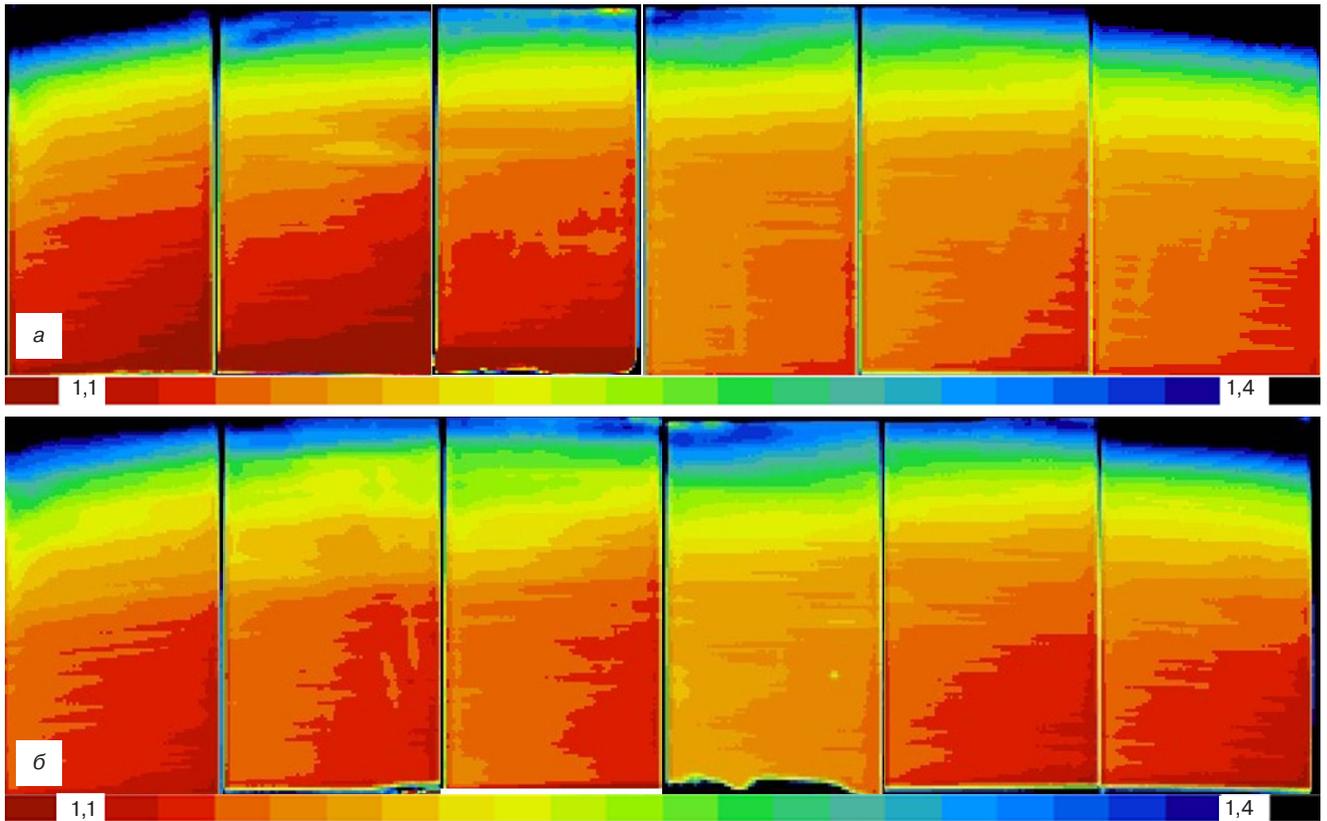


Рис. 6. Картирование сопротивления по горизонтали (а) и вертикали (б)
Fig. 6. Mapping resistance horizontally (a) and vertically (б)

чинаться с твердых частиц кремния в пространстве между затравками и стенками тигля. Во-вторых, кристаллизация может быть инициирована кристаллами Si_3N_4 , расположенными на стенах тигля. Направление данных мультикристаллических областей зависит от формы границы твердой и жидкой фаз. Поэтому и зерна, и границы зерен перпендикулярны ФК.

Согласно модели, предложенной в работе [10], зерна-двойники вырастают на плоскостях (111) на границе твердой и жидкой фаз. Рост граней на границе между монокристаллом и стенкой тигля, или с любым другим кристаллом, объясняется эффектом Гиббса—Томсона на межфазной границе «кристалл/жидкая фаза». При выращивании кристаллов этот эффект объясняет снижение точки плавления с увеличением кривизны ФК [11]. Равновесие напряжения в тройной точке «кристалл/жидкость/тигель» приводит к отклонению изотермической линии фаз «твердое вещество/жидкость». Следовательно, угол на краях соединений изогнут, что приводит к образованию выпуклой формы соединения в направлении (111). Кроме того, в работах [12, 13] показано, что кристаллический рост на гранях (111) происходит при переохлаждении вплоть до нескольких градусов. Таким образом, дезориентированные ядра кристаллизации на зернах-двойниках могут быть сформированы на гранях (111), где переохлаждение меньше. Вероятность возникновения этого механиз-

ма также зависит от уровня переохлаждения ΔT . Также выявлена зависимость от угла ориентации β между гранями и направлением температурного градиента, представляющим направление роста. В нашем конкретном случае — это угол в 45° , зависящий от осевой ориентации кристалла. Как показано на рис. 9, двойники, образованные про-

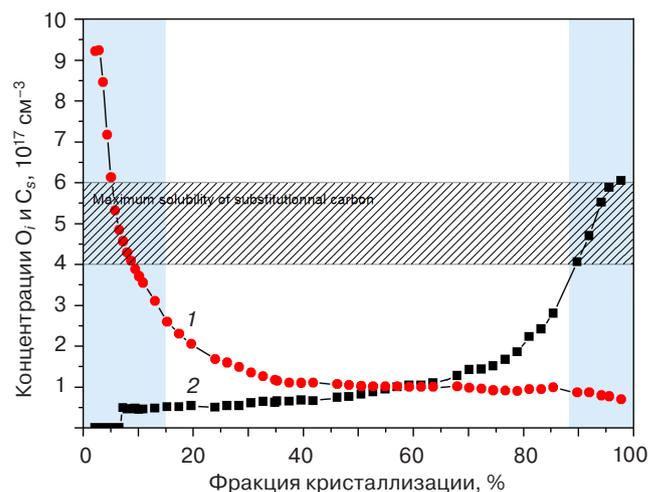


Рис. 7. Концентрации O_i (1) и C_s (2), полученные методом ИКФС по высоте слитка. Голубые прямоугольники — обрезаемые области сверху и снизу слитка; заштрихованная область — максимальная растворимость C_s в кремнии

Fig. 7. Concentrations O_i (1) and C_s (2), obtained by the method of infrared Fourier spectrometry along the height of the ingot. Blue rectangles is clipped areas at the top and bottom of the ingot; shaded area is maximum solubility of C_s in silicon

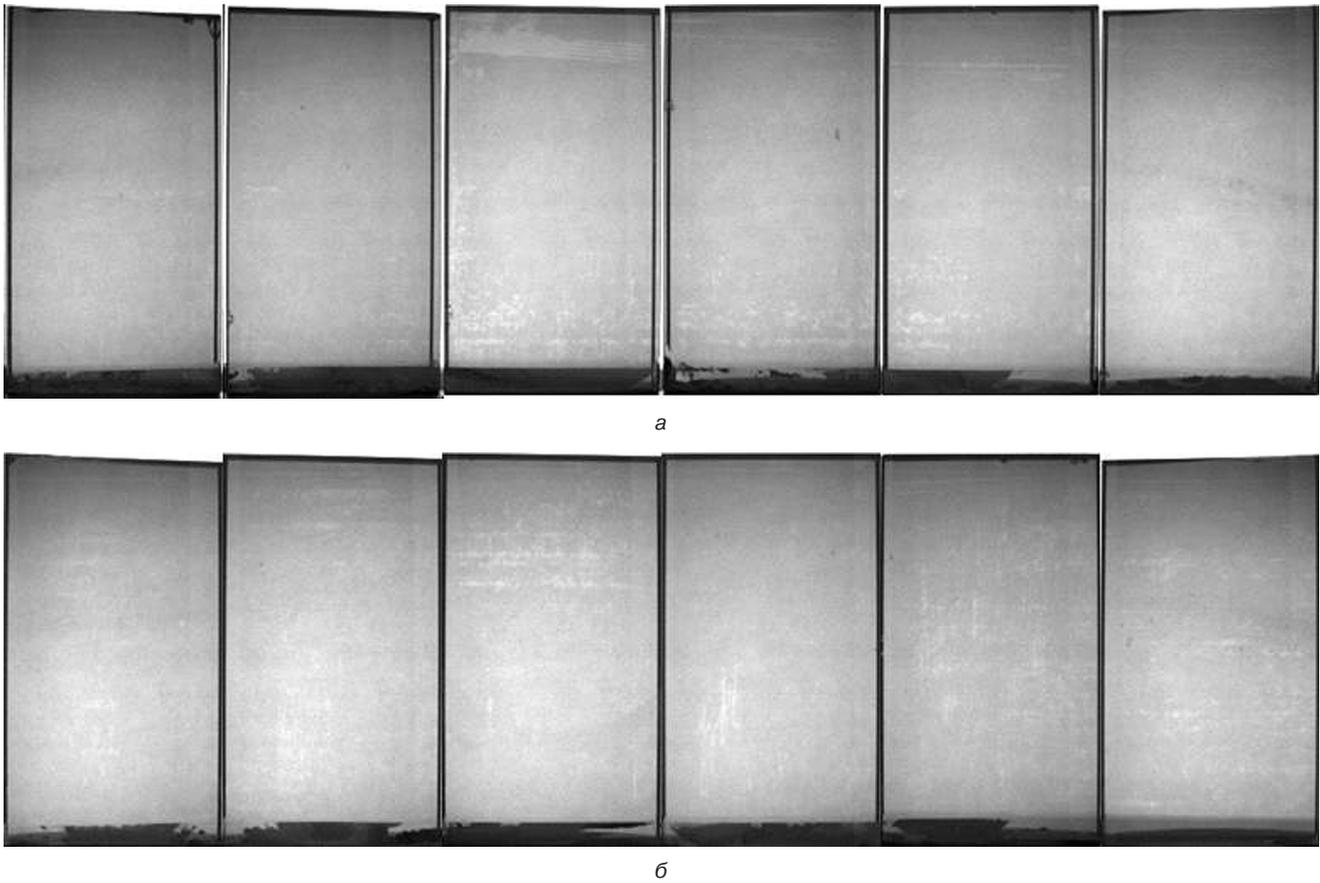


Рис. 8. Изображения блоков в инфракрасном свете по горизонтали (а) и вертикали (б)
 Fig. 8. Images of blocks in infrared light horizontally (a) and vertically (б)

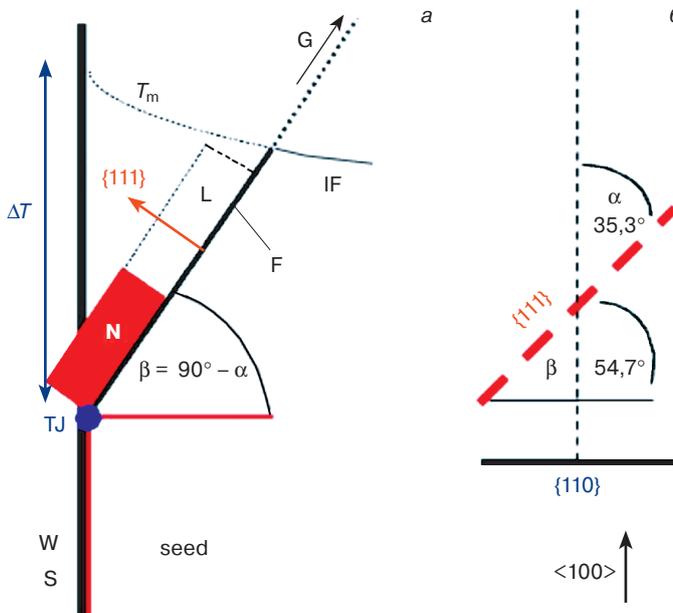


Рис. 9. Схематическое изображение образования зародыша кристаллизации возле стенки тигля W или S с плоскостью (111) и углом β по отношению к горизонтальной оси x (а) и угол, образованный плоскостью (111) в плоскости (110) [13] (б).
 а: Позиция тройного перехода жидкость/зародыш/стенка тигля обозначена TJ. Зародыш N формируется на нижней грани плоскости (111), где переохлаждение ΔT максимальна. Зародыш N растет в направлении G. Дополнительный слой L растет, пока не достигнет изотермической точки плавления T_m
 Fig. 9. Schematic representation of the formation of a crystallization nucleus near the crucible wall W or S with the plane (111) and angle β relative to the horizontal axis x (a) and the angle formed by the plane (111) in the plane (110) [13] (б).
 а: The position of the triple liquid/nucleus/crucible wall transition is indicated by TJ. The N embryo is formed on the lower face of the (111) plane, where the hypothermia ΔT is maximum. The N nucleus grows in the direction of G. The additional layer L grows until it reaches the isothermal melting point T_m

растанием, будут расти по плоскости вдоль направления, показанного стрелкой G [14]. Такой боковой процесс роста происходит с очень высокой скоростью формирования нового слоя L и останавливается при достижении изотермического слияния T_m . Лучший способ полностью исключить такие дефектные участки или, по крайней мере, переместить их в обрезанные области, — это обеспечение плоского или немного выпуклого ФК.

В случае вогнутой границы раздела (интерфейса) МК-области, растущие в нижней части тигля или периферийных областях слитка, также будут расти с ориентацией, определяемой ФК. При выпуклом ФК МК-области будут направлены наружу слитка, поскольку их рост перпендикулярен к границе твердой и жидкой фаз. Такое поведение

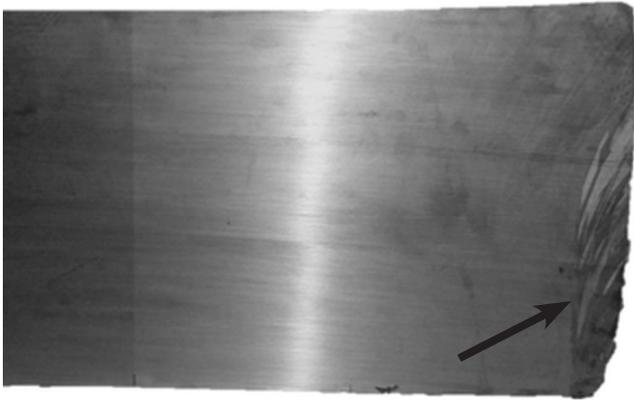


Рис. 10. Разрез сечии слитка G6 *mono-like* кремния, показывающий кристаллическую структуру на краях

Fig. 10. Sectional view of a section of a G6 *mono-like* silicon ingot showing crystal structure at the edges.

подтверждает рис. 10, так как некоторые зерна наблюдаются по краям слитка, но без какого-либо распространения в направлении внутренней части (черные стрелки).

Дислокации в слитках *mono-like* кремния. На рис. 11 представлено картирование времени жизни по двум поперечным сечениям *mono-like* слитка. Области с низким временем жизни хорошо коррелируют с областями, содержащими высокую плотность дислокаций. Действительно, в работе [15] показана зависимость рекомбинационной активности от субзеренных границ, имеющая негативное влияние на конечный КПД СЭ. Присутствие этих дислокаций может быть объяснено двухстадийным механизмом возникновения: инициация и умножение дислокаций. В частности, иницирование происходит

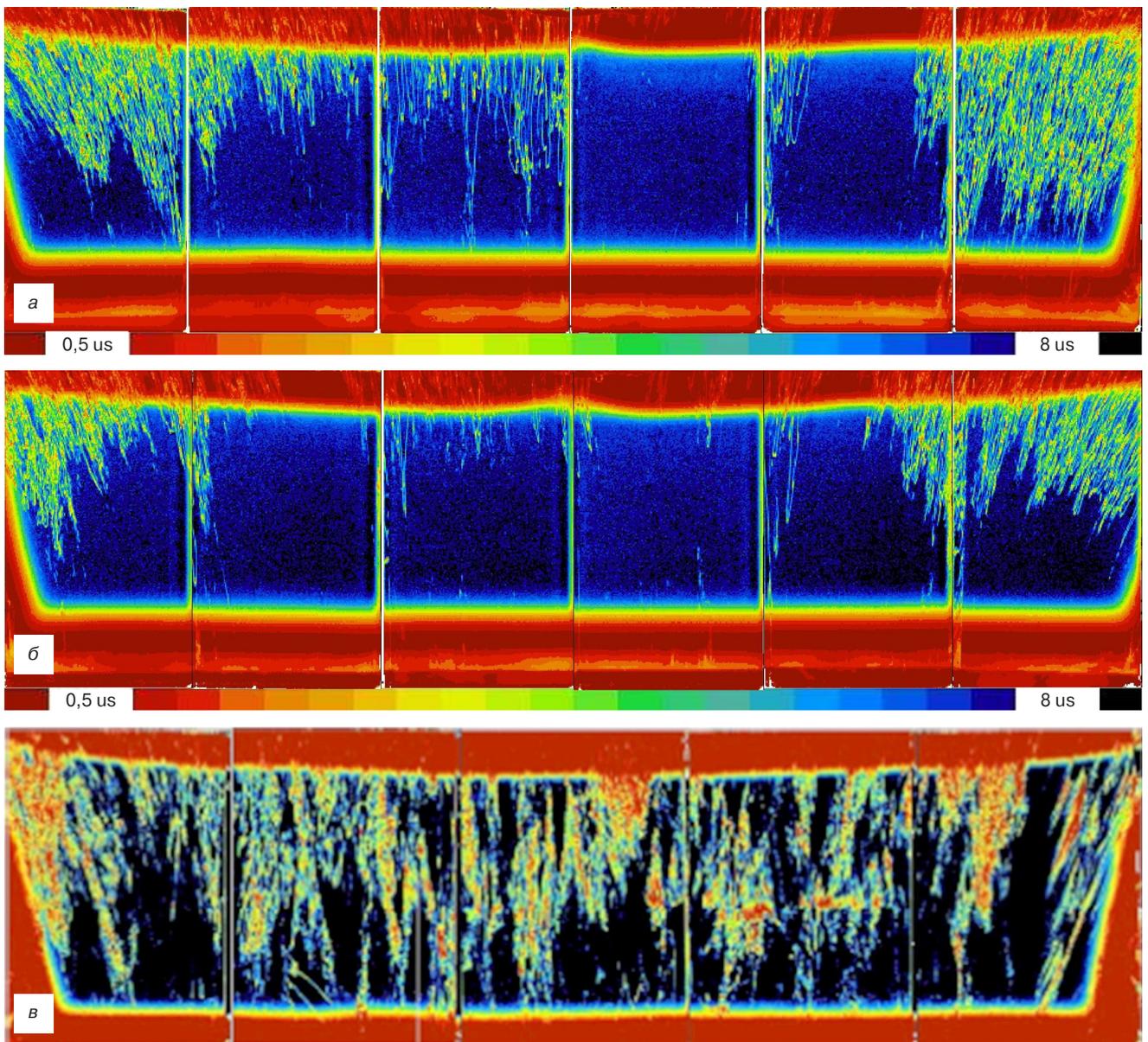


Рис. 11. Картирование времени жизни на слитке *mono-like* кремния по горизонтальной (а) и вертикальной (б) линиям в сравнении со стандартным МК-слитком (в)

Fig. 11. Mapping the lifetime on a *mono-like* silicon ingot along the horizontal (a) and vertical (б) lines in comparison with a standard MC ingot (в)

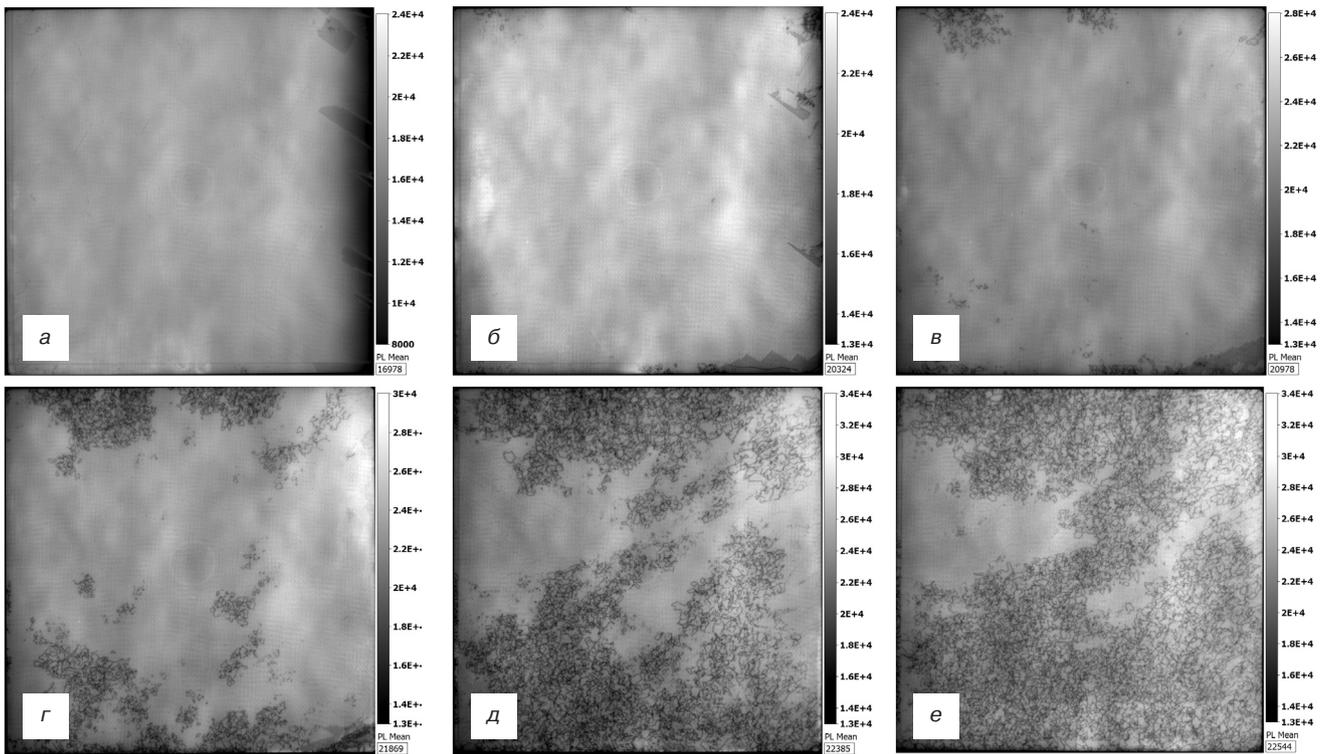


Рис. 12. Некалиброванное изображение фотолуминесцентного анализа пластин по высоте краевого блока для различного содержания фракции кристаллизации: а — 24,3 %; б — 37,8 %; в — 51,3 %; г — 64,7 %; д — 78,2 %; е — 85,4 %

Fig. 12. Uncalibrated image of the photoluminescence analysis of wafers along the height of the edge block for different contents of the crystallization fraction: (a) 24.3 %; (б) 37.8 %; (в) 51.3 %; (г) 64.7 %; (д) 78.2 %; (е) 85.4 %

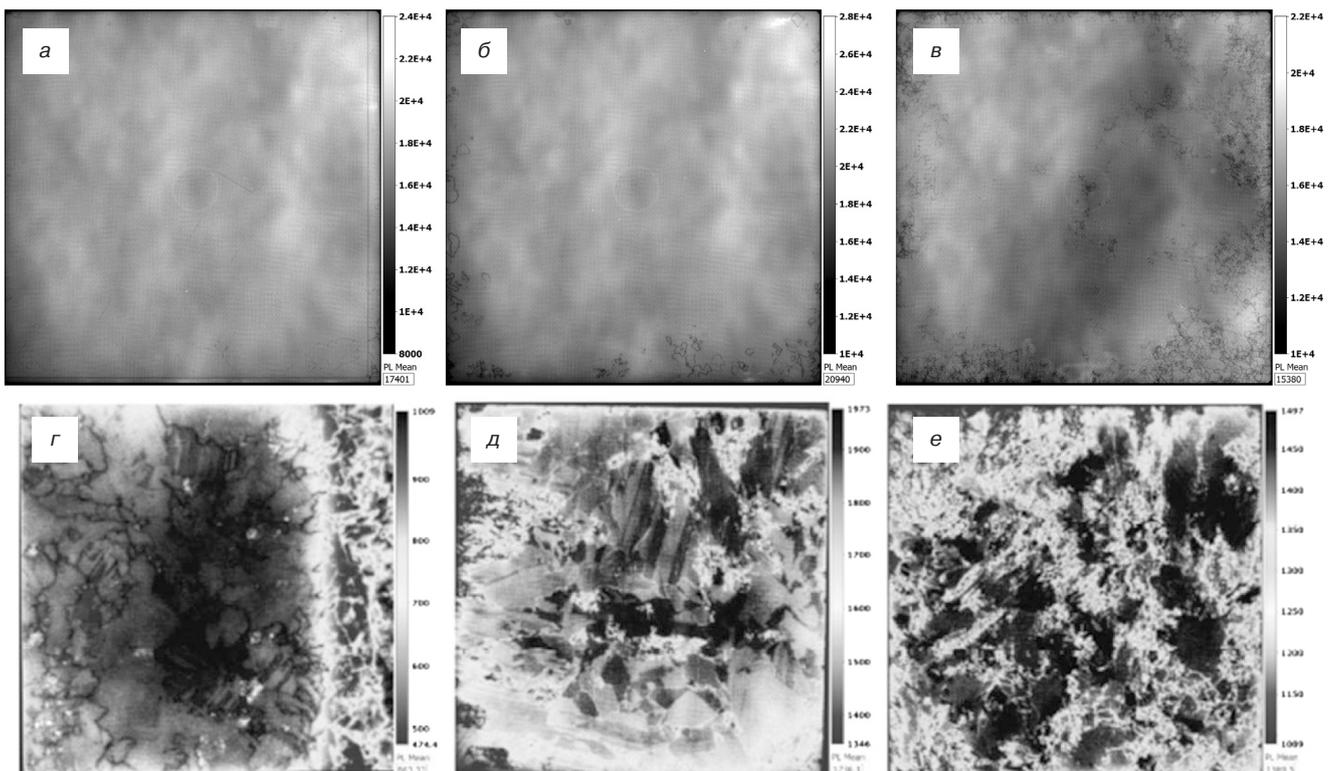


Рис. 13. Некалиброванные изображения фотолуминесцентного анализа пластин по высоте центрального блока *mono-like* кремния (а) в сравнении со стандартным МК–слитком (б) для различного содержания фракции кристаллизации: а, г — 24,3 %; б, д — 51,3 %; в, е — 85,4 %

Fig. 13. Uncalibrated image of the photoluminescence analysis of wafers along the height of the central block of *mono-like* silicon (a) in comparison with a standard MC ingot (б) for different contents of the crystallization fraction: (a, г) 24.3 %; (б, д) 51.3 %; (в, е) 85.4 %

по нескольким процессам, описанным следующим образом:

- структурные дефекты, созданные в нижней части *mono-like* слитка соединениями затравок. Соединения между затравками являются источником напряжений при *mono-like* росте, о чем свидетельствует высокая плотность структурных дефектов вблизи соединения затравок;

- вмятины на затравках из-за тяжелых и острых кусков сырья [16];

- углубления на затравках, вызванные контактом с возможными остатками покрытия тигля [17].

Повреждение затравки сырьем умножает и распространяет дислокации по направлению к верхней части слитка. Достаточно высокий источник напряжений (3 МПа в точке плавления [18]) может возникнуть при высоких температурах: пластическая деформация затравки, которая приводит к созданию дислокаций. Источником напряжений может служить кремниевое сырье, загруженное на затравки или силициды (SiC , Si_3N_4 , SiO_2), образовавшиеся на поверхности затравки. С концентрацией напряжений, вызванных микроскопическими точками контакта, порог создания дислокаций легко превышает. Эти механизмы, в основном, зависят от плоскостности и поверхностного состояния на границах «затравка/тигель» и «затравка/затравка».

На данный момент точный механизм умножения субграниц неизвестен, но некоторые эксперименты показали, что субграницы умножаются быстрее в областях с высокой кривизной границы твердой и жидкой фаз и, следовательно, в краевых и угловых областях выпуклых слитков. Кривизна границы может непосредственно изменить распространение дефектов. Кривизна границы также коррелирует с тепловыми потоками и термомеханическим напряжением в твердой фазе. Следовательно, она может влиять на реорганизацию и распространение дис-

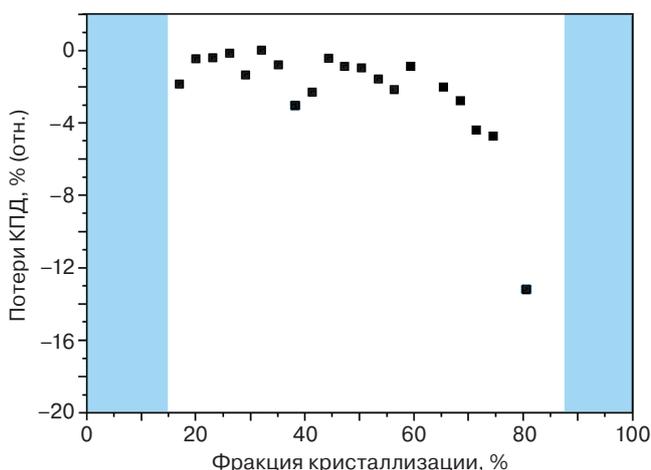


Рис. 14. Относительные потери КПД СЭ по высоте слитка по отношению к максимально измеренному КПД

Fig. 14. Relative losses of the efficiency of the solar cell along the height of the ingot in relation to the maximum measured efficiency

локаций в твердой фазе, близкой к границе твердой и жидкой фаз. На рис. 12 и 13 представлены результаты фотолюминесцентного анализа, проведенного на пластинах по высоте краевого и центрального блоков. Результаты свидетельствуют, что умножение дислокаций выше при более высокой кривизне ФК. Таким образом, температурный режим и оборудование влияют на умножение дислокаций. По результатам анализов (см. рис. 11—13) видно явное преимущество *mono-like* слитков по сравнению со стандартными МК-слитками.

Солнечные элементы. На рис. 14 показано распределение КПД СЭ со стандартной архитектурой Al-BSF, изготовленных из пластин, которые соответствуют различной высоте центрального блока слитка. Голубыми прямоугольниками обозначены обрезанные части слитка, что объясняет отсутствие образцов из первой и последней закристаллизовавшихся фракций. Распределение КПД, наблюдаемое в этом случае, хорошо согласуется с данными фотолюминесцентного анализа, приведенными на рис. 12 и 13. В работе [15] наблюдали значительное уменьшение эффективности по высоте слитка *mono-like* кремния, объясняя это существенным увеличением плотности дислокаций.

Однако даже очень точное контролирование процесса кристаллизации не исключает возможность образования кристаллографических дефектов в объеме кристалла, хотя и с меньшей плотностью по сравнению с верхней частью слитка. Как следствие, в СЭ, произведенных из материала такого уровня, наблюдается небольшое снижение эффективности из-за рекомбинационных потерь. Этим объясняется наличие на рис. 14 широкой области с незначительным ($\leq 2,5\%$) относительным уменьшением эффективности СЭ. Эти результаты показывают, что контролируемая мультипликация (размножение) дислокаций влияет не только на максимальное значение КПД СЭ, изготовленных из *mono-like* слитка, но и на ширину участка с пониженной эффективностью в распределении КПД по высоте слитка [19]. Максимальное значение КПД для СЭ, изготовленного из *mono-like* кремния, составило 18,4 % [19]. Кроме того, по результатам последних работ, которые будут опубликованы несколько позже, ожидается увеличение КПД СЭ до 20 % и выше благодаря адаптации процесса производства СЭ к пластинам *mono-like* кремния. Исследования по использованию *mono-like* кремния для изготовления СЭ требуют дополнительных работ, которые проводятся и результаты которых, будут опубликованы в ближайшем будущем.

Заключение

Исследованы потенциальные возможности производства слитков *mono-like* кремния улучшенного

качества из казахстанского ПК–Si SoG *p*-типа проводимости при использовании соответствующих методов очистки в процессе НК.

Контролируемое легирование слитка галлием обеспечивает такое же качество *mono-like* слитка, как и в случае использования высокочистого ПК–Si EG. Показано, что содержание примесей кислорода и углерода очень мало. Это предотвращает образование преципитатов SiO₂ и SiC. Установлено, что выращенные *mono-like* слитки практически не содержат МК-областей и ограничение плотности дислокаций может быть достигнуто в промышленной технологии. Оптимизация технологии была основана на точном контроле кривизны ФК в процессе НК, поскольку кривизна фронта является ключевым фактором качества кристаллизации. Преимущества разработанной технологии подтверждены при изготовлении СЭ. Отмечено повышение максимального измеренного КПД СЭ и уменьшение разброса КПД СЭ, изготовленных из пластин, соответствующих различной высоте слитка. В заключение можно утверждать, что *mono-like* кремний, выращенный из ПК–Si SoG может стать в ближайшем будущем прорывом в фотовольтаической промышленности.

Библиографический список

- Luque A., Hegedus S. Handbook of photovoltaic science and engineering. Chichester (UK): John Wiley and Sons Ltd, 2011. 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704
- Kirscht F., Heuer M., Käs M., Rakotoniaina J.-P., Jester T. Metallurgically refined silicon for photovoltaics // Proc. 6th Internat. Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells (CSSC-6). Aix-les-Bains (France): Institut National de L'Energie Solaire, 2012.
- Бетекбаев А. А., Мукашев Б. Н., Пеллисер Л., Лай Ф., Фортин Г., Бунас Л., Скаков Д. М., Павлов А. А. Оптимизация уровня легирования кремния «солнечного» качества для повышения пригодного объема слитков и КПД солнечных элементов // Известия вузов. Материалы электрон. техники. 2015. № 2. С. 103–109. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-103-109
- Mukashev V., Betekbaev A., Skakov D., Pellegrin I., Pavlov A., Bektemirov Zh. Upgrading of metallurgical grade silicon to solar grade silicon // Eurasian Chemico-Technological J. 2014. V. 16, N 4. P. 309–313. DOI: 10.18321/ectj11
- Мукашев Б. Н., Бетекбаев А. А., Калыгулов Д. А., Павлов А. А., Скаков Д. М. Исследования процессов получения кремния и разработка технологий изготовления солнечных элементов // Физика и техника полупроводников. 2015. Т. 49, Вып. 10. С. 1421–1428.
- Coletti G., Bronsveld P. C. P., Hahn G., Warta W., Macdonald D., Ceccaroli B., Wambach K., Quang N. L., Fernandez J. M. Impact of metal contaminations in silicon solar cells // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21, N 5. P. 879–890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
- Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Ounadjela K., Pavlov A. A., Pellegrin I., Shcolnik V. S. KazPV project: Industrial development of vertically integrated PV production in Kazakhstan (from quartz processing up to production of solar cells and modules) // 24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes. Breckenridge (Colorado, USA), 2014. P. 101–107.
- Schmidt J., Bothe K. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon // Phys. Rev. B. 2004. V. 69, N 2. P. 24107–24115. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.024107
- Arora N. D., Hauser J. R., Roulston D. J. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature // IEEE Transactions on Electron Devices. 1982. V. 29, N 2. P. 292–295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698
- Duffar T., Nadri A. On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth // Scripta Mater. 2010. V. 62, Iss. 12. P. 955–960. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.02.034
- Bolling G. F., Tiller W. A. Growth from the Melt. III. Dendritic Growth // J. Appl. Phys. 1961. V. 32, Iss. 12. P. 2587–2605. DOI: 10.1063/1.1728359
- Müller G. Crystal growth from the melt. Ser. Crystals. V. 12. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. 138 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9
- Jackson K. A. Actual concepts of interface kinetics. In book: Crystal Growth – From Fundamentals to Technology. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 27–53. DOI: 10.1016/B978-044451386-1/50004-0
- Trempa M., Reimann C., Friedrich J., Müller G., Oriwol D. Mono-crystalline growth in directional solidification of silicon with different orientation and splitting of seed crystals // J. Crystal Growth. 2012. V. 351, Iss. 1. P. 131–140. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.04.035
- Gong L., Wang F., Cai Q., You D., Dai B. Characterization of defects in mono-like silicon wafers and their effects on solar cell efficiency // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014. V. 120, Pt. A. P. 289–294. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.020
- Amaral de Oliveira V., Tsoutsouva M., Lafford T., Pihan E., Barou F., Cayron C., Camel D. Sub-grain boundaries sources and effects in large mono-like silicon ingots for PV // 29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Amsterdam (Netherlands), 2014. P. 793–797. DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-2AV1.52
- Ervik T., Stokkan G., Buonassisi T., Mjøs Ø., Lohne O. Dislocation formation in seeds for quasi-monocrystalline silicon for solar cells // Acta Mater. 2014. V. 67. P. 199–206. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.12.010
- Gallien B. Contraintes thermomécaniques et dislocations dans les lingots de silicium pour applications photovoltaïque. PhD Thesis. Grenoble (France): Université de Grenoble, 2014.
- Бетекбаев А. А., Мукашев Б. Н., Pelissier L., Lay P., Fortin G., Bounaas L., Скаков Д. М., Калыгулов Д. А., Турмагамбетов Т. С., Ли В. В. Сравнение характеристик солнечных элементов, изготовленных из мультикристаллического кремния, и кремния полученного по технологии moonlike // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, Вып. 8. С. 1106–1112.

Статья поступила в редакцию 10 октября 2016 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2017, vol. 20, no. 3, pp. 194—205.
DOI: 10.17073/1609-3577-2017-3-194-205

Monolike ingot growth by directional solidification of Solar Grade silicon

A. A. Betekbaev^{1,§}, B. N. Mukashev¹, L. Pelissier², P. Lay², G. Fortin², L. Bounaas², D. M. Skakov¹,
D. A. Kalygulov¹, A. A. Pavlov¹, T. S. Turmagambetov¹, V. V. Lee³

¹ “МК “KazSilicon” LLP, 1 Komarova Str., Bastobe 041011, Kazakhstan

² ECM Greentech, 109 Rue Hilaire de Chardonnet, Grenoble 38100, France

³ “Kazakhstan Solar Silicon” LLP, 223/6 Sogrinskaya Str., Ust-Kamenogorsk 070017, Kazakhstan

Abstract. In the frame of permanent objective to increase solar cell efficiency and to decrease production cost the monolike ingot process was designed which combine multicrystalline (mc) productivity and monocrystalline structure performances. As a raw material the mc–Solar Grade silicon (SoG–Si) was used because it is less expensive than the Si purified by gas chemical route (Siemens process or equivalent). Usage of the mc–SoG–Si for growing silicon ingots by monolike process should contribute to the ingot and wafer manufacturing cost decrease. SoG silicon using would be developed all the more fast since it enables to produce high efficiency solar cells. It is why the monolike process have been tested and optimized for Kazakhstan mc–SoG silicon. The objective of this work was study of the higher level content impurities influences on the crystal defect generation (mainly dislocations) of the monocrystalline structure. Visual monocrystalline structure, minority carrier lifetime mapping, and photoluminescence techniques were used to study the monolike ingots obtained from Kazakhstan’s mc–SoG silicon.

Keywords: silicon, mono-like, lifetime, direct crystallization, solar cells

References

1. Luque A., Hegedus S. S. Handbook of photovoltaic science and engineering. Chichester (UK): John Wiley and Sons Ltd., 2011. 1162 p. DOI: 10.1002/9780470974704
2. Kirscht F., Heuer M., Käs M., Rakotoniaina J.–P., Jester T. Metallurgically refined silicon for photovoltaics. *Proceedings 6th International Workshop on Crystalline Silicon for Solar Cells (CSSC-6)*. Aix-les-Bains (France): Institut National de L’Energie Solaire, 2012.
3. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Pelissier L., Lay P., Fortin G., Bounaas L., Skakov D. M., Pavlov A. A. Doping optimization of solar grade (SOG) silicon ingots for increasing ingot yield and cell efficiency. *Modern Electronic Materials*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 61—65. DOI: 10.1016/j.moem.2016.10.002
4. Mukashev B., Betekbaev A., Skakov D., Pellegrin I., Pavlov A., Bektemirov Zh. Upgrading of metallurgical grade silicon to solar grade silicon. *Eurasian Chemico-Technological J.*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 309—313. DOI: 10.18321/ectj11
5. Mukashev B. N., Betekbaev A. A., Kalygulov D. A., Pavlov A. A., Skakov D. M. Study of silicon production processes and development of solar-cell fabrication technologies. *Semiconductors*. 2015, vol. 49, no. 10, pp. 1375—1382. DOI: 10.1134/S1063782615100164
6. Coletti G., Bronsveld P. C. P., Hahn G., Warta W., Macdonald D., Ceccaroli B., Wambach K., Quang N. L., Fernandez J. M. Impact of metal contaminations in silicon solar cells. *Adv. Funct. Mater.* 2011, vol. 21, no. 5, pp. 879—890. DOI: 10.1002/adfm.201000849
7. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Ounadjela K., Pavlov A. A., Pellegrin I., Shcolnik V. S. KazPV project: Industrial development of vertically integrated PV production in Kazakhstan (from quartz processing up to production of solar cells and modules). *24th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules: Materials and Processes*. Breckenridge (Colorado, USA), 2014, pp. 101—107.

Information about authors:

Azat A. Betekbaev^{1,§}: Chairman of the Supervisory Board (abetekbaev@kazatomprom.kz); **Bulat N. Mukashev**¹: Academician of NAS RK, Dr. Sci., Professor, (mukashev2005@mail.ru); **Laurent Pelissier**²: CEO (l.pelissier@ecmtech.fr); **Philippe Lay**²: PhD, Technical Director (p.lay@ecmtech.fr); **Gautier Fortin**²: R&D Engineer (g.fortin@ecmtech.fr); **Lotfi Bounaas**²: PhD, R&D Engineer (l.bounaas@ecmtech.fr); **Danel M. Skakov**¹: General Manager (skakovdm@gmail.com); **Dastan A. Kalygulov**¹: (dk.kazatomprom@gmail.com); **Artem A. Pavlov**¹: Engineer of PTD (art_rol@mail.ru); **Tleuzhan S. Turmagambetov**¹: (tleuzhan@yandex.ru); **Vladimir V. Lee**³: General Director (lee@kazsolarsilicon.kz)

§ Corresponding author

8. Schmidt J., Bothe K. Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon. *Phys. Rev. B*. 2004, vol. 69, no. 2, pp. 24107—24115. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.024107

9. Arora N. D., Hauser J. R., Roulston D. J. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 1982, vol. 29, no. 2, pp. 292—295. DOI: 10.1109/T-ED.1982.20698

10. Duffar T., Nadri A. On the twinning occurrence in bulk semiconductor crystal growth. *Scripta Materialia*. 2010, vol. 62, no. 12, pp. 955—960, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.02.034

11. Bolling G. F., Tiller W. A. Growth from the Melt. III. Dendritic Growth. *J. Appl. Phys.* 1961, vol. 32, no. 12, pp. 2587—2605. DOI: 10.1063/1.1728359

12. Müller G. Crystal growth from the melt. *Ser. Crystals*, vol. 12. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. 138 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9

13. Jackson K. A. Actual concepts of interface kinetics. In *Crystal Growth – From Fundamentals to Technology*. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2004, pp. 27—53. DOI: 10.1016/B978-044451386-1/50004-0

14. Trempa M., Reimann C., Friedrich J., Müller G., Oriwol D. Mono-crystalline growth in directional solidification of silicon with different orientation and splitting of seed crystals. *J. Crystal Growth*. 2012, vol. 351, no. 1, pp. 131—140. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2012.04.035

15. Gong L., Wang F., Cai Q., You D., Dai B. Characterization of defects in mono-like silicon wafers and their effects on solar cell efficiency. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014, vol. 120, pt. A, pp. 289—294. DOI: 10.1016/j.solmat.2013.09.020

16. Amaral de Oliveira V., Tsoutsouva M., Lafford T., Pihan E., Barou F., Cayron C., Camel D. Sub-grain boundaries sources and effects in large mono-like silicon ingots for PV. *29th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*. Amsterdam (Netherlands), 2014, pp. 793—797. DOI: 10.4229/EUPVSEC20142014-2AV.1.52

17. Ervik T., Stokkan G., Buonassisi T., Mjøs Ø., Lohne O. Dislocation formation in seeds for quasi-monocrystalline silicon for solar cells. *Acta Mater.* 2014, vol. 67, pp. 199—206. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.12.010

18. Gallien B. Contraintes thermomécaniques et dislocations dans les lingots de silicium pour applications photovoltaïques. PhD Thesis. Grenoble (France): Université de Grenoble, 2014. (In Fr.)

19. Betekbaev A. A., Mukashev B. N., Skakov D. M., Kalygulov D. A., Turmagambetov T. S., Pelissier L., Lay P., Fortin G., Bounaas L., Lee V. V. Comparison of the characteristics of solar cells fabricated from multicrystalline silicon with those fabricated from silicon obtained by the monolike technology. *Semiconductors*. 2016, vol. 50, no. 8, pp. 1085—1091. DOI: 10.1134/S1063782616080091