

УДК 669.782

Исследование процесса формирования примесей при кристаллизации расплава кремния на основе компьютерного построения тройных диаграмм плавкости*

А.А. Тютрин

Иркутский государственный технический университет, ул. Лермонтова 83, Иркутск, Россия
an.tu@inbox.ru

Статья получена 26.12.2012, принята 14.04.2013

Изучение механизма кристаллизации кремния стандартными аналитическими методами затруднено, так как температура жидкого кремния в ковше при окислительном рафинировании довольно высока и составляет 1500-1600 °С. Поэтому мы использовали метод математического моделирования. Для изучения механизма формирования включений в кремнии нами был использован метод компьютерного построения диаграмм состояния трехкомпонентных систем с помощью программы «Diatris», который позволяет исследовать поведение компонентов, участвующих в различных физико-химических превращениях, и взаимодействие элементов друг с другом при кристаллизации кремниевого расплава. В работе было изучено поведение примесей (Fe, Ti, B, C). Для достижения поставленных задач автором были построены и проанализированы тройные диаграммы систем: «Si-Ti-Fe», «Si-Ti-B», «Si-Ti-C», «Si-Fe-B», «Si-Fe-C», «Si-B-C». Для характеристики прироста количества кристаллов при прохождении многокомпонентным сплавом интервала кристаллизации проводился расчет темпа кристаллизации. Установлено, что наиболее вероятными примесными соединениями в кристаллическом кремнии являются $SiFe_{0,4}B_{0,06}$, $FeTiSi_5$, $SiB_{0,06}Ti_{0,33}$, $SiTi_{0,4}C_{0,1}$.

Ключевые слова: кремний, рафинирование, термодинамическое моделирование, диаграммы плавкости, темп кристаллизации.

Investigation of impurity compounds formation process during silica melt crystallization based on computer-aided construction of triple fusibility curve

А.А. Tyutrin

Irkutsk State Technical University, 83 Lermontov st., Irkutsk, Russia
an.tu@inbox.ru

Received 26.12.2012, accepted 14.04.2013

The study the silicon crystallization mechanism using standard analytical techniques is hampered because the temperature of liquid silica in a ladle during oxidation refining is rather high and equals to 1500-1600 °C. Therefore, we used the mathematical model technique. To study the mechanism of impurities compounds formation, we used a computer-aided construction of the ternary systems diagrams using «Diatris» program complex, which allows studying the components behavior involved in various physical and chemical reactions, and the interaction of the elements during the silica melt crystallization. The behavior of impurities (Fe, Ti, B, C) was studied during our experiments. To achieve these goals, the ternary diagrams «Si-Ti-Fe», «Si-Ti-B», «Si-Ti-C», «Si-Fe-B», «Si-Fe-C», «Si-B-C» have been constructed and analyzed by the authors. To characterize the crystals amount growth during multicomponent alloys passing of the crystallization interval, the crystallization rate calculation was performed. It was found that the most probable impurity compounds in crystalline silica are $SiFe_{0,4}B_{0,06}$, $FeTiSi_5$, $SiB_{0,06}Ti_{0,33}$, $SiTi_{0,4}C_{0,1}$.

Keywords: silica, refining, thermodynamic modeling, melting diagrams, crystallization rate.

Введение. Получаемый в рудотермических печах кремний содержит примеси, для снижения которых в промышленных условиях проводят окислительное рафинирование в ковше. Источниками поступления примесей в кремний при плавке служат сырьевые материалы (кварцит, углеродистые восстановители) [1]. Комплексная операция очистки кремния направлена на

снижение содержания в кремнии основных примесей (Al, Ca, Ti), а также удаление включений шлака. В связи с повышением со стороны потребителей требований к качеству кремния необходимо осуществить поиск новых путей снижения содержания и тех примесей, концентрация которых в готовом продукте незначительна. Для этого необходимо изучить распределение примесей в процессе рафинирования и последующей кристаллизации кремниевого расплава, что возможно с помощью анализа диаграмм плавкости.

*Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.В37.21.1064, НИР № 7.1019.20116)

Химический состав металлургического кремния.

Основная доля металлических примесей сконцентрирована на границах между зернами кремния в форме силицидов (FeSi , FeSi_2 , FeAl_3Si_2 , FeAlTiSi , FeSi_2Ti , TiSi_2 и др.) и других фазовых включений [2, 3].

Для более детального изучения химического состава металлургического кремния нами был выполнен рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов (рис. 1) с помощью многофункционального устройства JIB-4500.

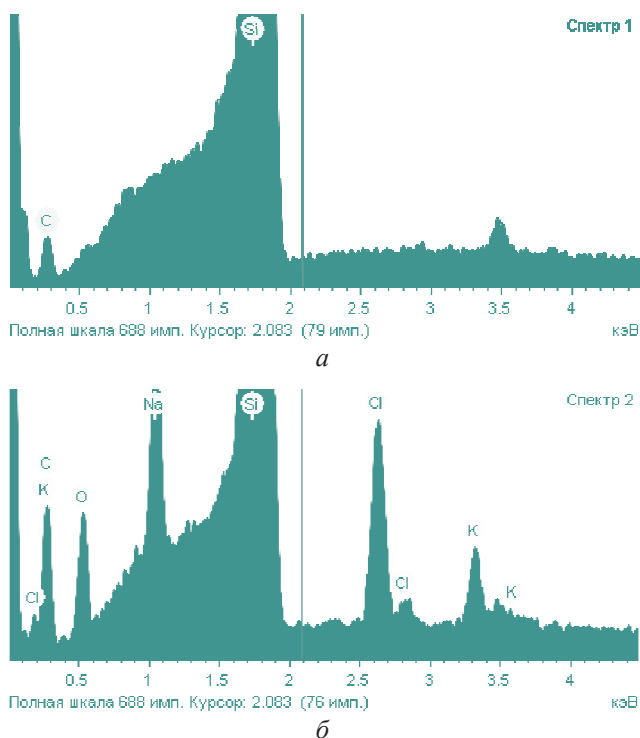


Рис. 1. Рентгеноспектральный микроанализ примесных включений в кремнии

На рис. 1а зафиксировано включение карбида кремния (карборунда), который нередко встречается в кристаллическом кремнии. Остаточное количество SiC в кремнии свидетельствует о недвосстановлении кремнезема и недостаточной степени разложения карборунда в процессе плавки. На рис. 1б включению соответствует более сложный состав: основной компонент – кремний, но присутствует и значительное количество

различных примесей (Na, K, O и др.). Возможно, в данной точке зафиксированы силикаты натрия и калия. Также были обнаружены включения с высоким содержанием Ti, Ca, Fe. Включения, образующиеся при кристаллизации кремния, чаще являются многокомпонентными и могут отвечать различным химическим составам, поэтому очень важно изучить механизм их формирования.

Методика термодинамического анализа процесса кристаллизации кремния при его окислительном рафинировании. Изучить механизм формирования примесных включений при кристаллизации стандартными аналитическими методами затруднительно, так как температура расплава при рафинировании составляет 1500-1600 °С. Поэтому для решения данной задачи мы использовали метод компьютерного построения диаграмм состояния трехкомпонентных систем с помощью программы «Diatris», которая позволяет исследовать поведение компонентов и взаимодействие элементов друг с другом при кристаллизации расплава [4].

Нами для построения тройных диаграмм и их анализа были выбраны три примесных элемента, оказывающие негативное влияние на последующие электрофизические характеристики кремниевых полупроводниковых приборов и снижающие КПД фотоэлектрических преобразователей (ФЭП): В, Ti, Fe, C [5].

Анализ полученных диаграмм состояния трехкомпонентных систем. Для построения тройной диаграммы состояния «Si-B-Ti» вначале была сформирована база данных (температуры плавления соединений и мольное соотношение компонентов) из бинарных систем состояния: «Si-B», «Si-Ti», «B-Ti». В данной системе образуются три конгруэнтно-плавящихся бинарных соединения: TiB_2 с температурой плавления 3217 °С и силициды титана TiSi_2 и Ti_5Si_3 , плавящиеся при температуре 1500 и 2130 °С соответственно.

После введения необходимых сведений программа выводит данные в виде стандартного изображения концентрационного треугольника с областями ликвации и изотермами (рис. 2).

Построенная диаграмма разбита на четыре элементарных треугольника сосуществующих фаз, и получено столько же точек тройных эвтектик (таблица 1).

Таблица 1

Тройные эвтектики, образующиеся в системе «Si-B-Ti»

Эвтектика	Система	Концентрации образующих веществ, мол. доли / масс. доли			Температура, °С
		Si	B	Ti	
E1	Si-B- TiSi_2	0,737 / 0,719	0,121 / 0,045	0,141 / 0,235	1016,79
E2	Ti_5Si_3 -B- TiSi_2	0,482 / 0,439	0,201 / 0,070	0,315 / 0,489	1156,87
E3	Ti_5Si_3 -B- TiB_2	0,179 / 0,195	0,501 / 0,210	0,318 / 0,593	1559,29
E4	Ti_5Si_3 -Ti- TiB_2	0,073 / 0,044	0,004 / 0,000	0,922 / 0,954	1269,25

Для оценки влияния скорости изменения температуры смеси (и, следовательно, скорости тепловода) на формирование фазовых включений в кремнии были проведены расчеты темпа кристаллизации в трехкомпонентных системах с кремнием.

Ввиду преобладающего количества в расплаве собственно кремния очевидно, что в основе большинства примесных соединений будет находиться именно данный элемент. Поэтому предлагается рассматривать охлаждение сплавов, находящихся в области первичной кристаллизации кремния.

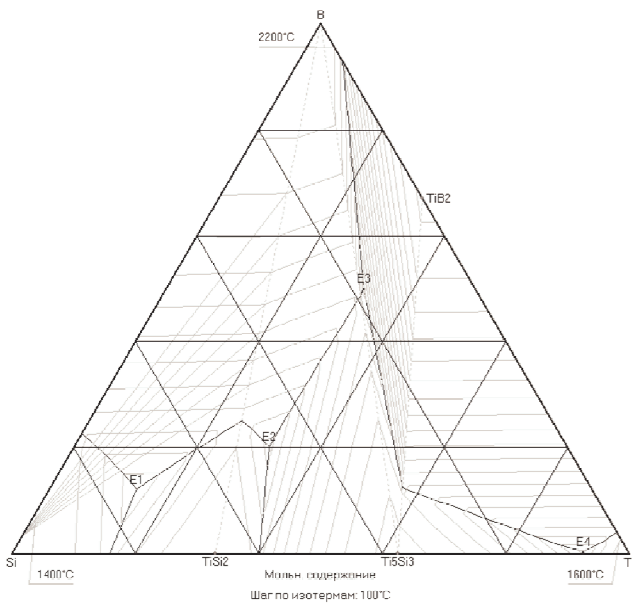


Рис. 2. Построенная диаграмма состояния «Si-B-Ti»

Рассмотрим кристаллизации сплава следующего состава: мол. доли Si – 0,904, B – 0,047, Ti – 0,047. В данном случае наблюдается равномерное увеличение количества твердой фазы. При этом снижается содержание Si и увеличивается количество Ti и B.

Однако при кристаллизации смеси с меньшим содержанием титана темп кристаллизации приобретает иной характер (рис. 3). Темп кристаллизации меняет свой характер при достижении прямой эвтектики (1260 °C): он начинает снижаться и лишь при 1170 °C – вновь возрастает. Это объясняется изменением состава сплава во время охлаждения: сначала резко возрастает количество кристаллов бора; после того, как смесь достигает прямой ликвидуса, содержание бора уменьшается, но увеличивается количество титана (вплоть до точки эвтектики) (рис. 4).

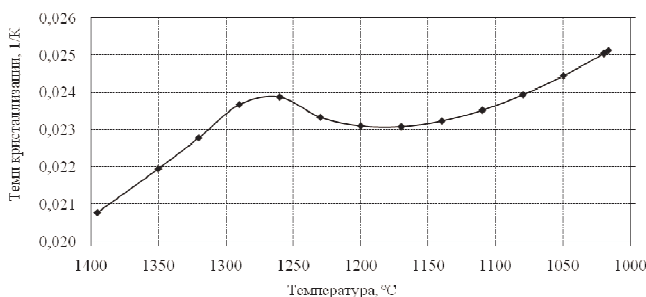


Рис. 3. Параметры расчета темпа кристаллизации смеси в системе «Si-B-Ti»

При охлаждение сплава в области первичной кристаллизации кремния образуется силикат, отвечающий составу тройной эвтектики, мол. доли: Si – 0,737, B – 0,121, Ti – 0,141. Таким образом, можно сделать вывод, что в системе «Si-B-Ti» при выборе состава с преобладающим количеством кремния наиболее вероятно формирование примесного включения состава $\text{SiB}_{0,06}\text{Ti}_{0,33}$.

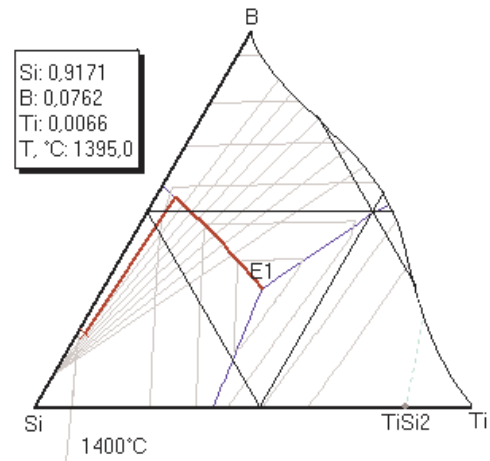


Рис. 4. Часть построенной диаграммы состояния «Si-B-Ti» с изображением на ней пути кристаллизации

Система «Si-Ti-C» была рассмотрена в [6], однако в данной работе представлен лишь разрез диаграммы при температуре 1200 °C, что является недостаточным для анализа пути кристаллизации кремниевого расплава при заданном составе смеси. В данной системе образуются три конгруэнтно-плавящихся бинарных соединения: карбид титана TiC и силициды титана TiSi_2 и Ti_5Si_3 . При кристаллизации смеси с низким содержанием титана темп кристаллизации имеет перелом в точке, соответствующей температуре 1240 °C. При снижении температуры до 1240 °C идет равномерное увеличение скорости образования твердой фазы. Начиная с температуры 1200 °C, идет изменение характера формирования тройного соединения: концентрация углерода в данном соединении начинает снижаться, вплоть до образования эвтектики; увеличение концентрации титана происходит практически с той же скоростью. Содержание основного компонента (кремния) снижается равномерно.

Согласно результатам моделирования расплав будет кристаллизоваться в точке тройной эвтектики, соответствующей составу, мол. доли: Si = 0,700; Ti = 0,161; C = 0,138 ($t_{\text{эвт}} = 1120,7$ °C), что отвечает, по нашему мнению, соединению $\text{SiTi}_{0,4}\text{C}_{0,1}$.

Тройная диаграмма плавления системы «Si-Ti-Fe» изучена недостаточно полно и редко встречается в литературе. Однако для данной работы она имеет высокую ценность, так как при изучении поверхности кремния достаточно часто встречаются интерметаллиды, в состав которых входят данные примеси [4]. Диаграмма состояния состоит из бинарных систем: «Si-Ti», «Si-Fe», «Ti-Fe». В данных системах известно несколько соединений: Fe_2Si , FeSi, $\text{FeSi}_{2,3}$, TiSi_2 , Ti_5Si_3 , TiFe_2 , TiFe.

Построенная диаграмма разбита на восемь симплексов (элементарных треугольников сосуществующих фаз), и получено столько же точек тройных эвтектик, отвечающим различным составам. Анализ данных по составу тройной эвтектики при 1056,2 °C в системе «Si-Fe-Ti» при расчете параметров интенсивности кристаллизации смеси из трех элементов (состав эвтектики, мол. доли: Si – 0,753, Ti – 0,119, Fe – 0,127) показал, что химический состав эвтектики отвечает соединению FeTiSi_5 .

Диаграмма состояния «Si-B-Fe» сформирована из бинарных систем, в которых были зафиксированы Fe_2Si , FeSi и $\text{FeSi}_{2,3}$, Fe_2B , FeB [7].

Расплав будет кристаллизоваться в точке тройной эвтектики, соответствующей составу, мол. доли: $\text{Si} = 0,740$; $\text{B} = 0,120$; $\text{Fe} = 0,139$ ($t_{\text{эвт}} = 1041,87$ °C), что отвечает соединению $\text{SiFe}_{0,4}\text{B}_{0,06}$.

В системе «Si-Fe-C» имеются три соединения, плавающих конгруэнтно: Fe_2Si , FeSi , FeSi_2 , однако все они находятся в бинарной системе «Fe-Si». Карбиды железа (Fe_3C) и кремния (SiC) образуются по перитектическим реакциям и плавятся инконгруэнтно. Поэтому построение данной диаграммы с помощью программы «Diatris» не дает ожидаемый результат.

Также в данной работе не может быть рассмотрена система «Si-B-C» из-за отсутствия конгруэнтно-плавящихся карбидов и боридов кремния.

Заключение. При изучении альтернативной технологии производства ФЭП (прямой карботермический способ) важно иметь представление о наличии и распределении примесей в исходном металлургическом кремнии. Нами были проанализированы образцы металлургического кремния, зафиксированы различные интерметаллические и неметаллические (карбид кремния, силикаты натрия и калия) включения, что свидетельствует о том, что часть примесей недовосстанавливается в процессе плавки и переходит в конечный продукт, поэтому необходимо предлагать дальнейшие пути по рафинированию. На основе метода компьютерного построения диаграмм плавкости и расчета темпа кристаллизации нами были изучены механизмы формирования примесных включений в системах: «Si-Ti-Fe», «Si-Ti-B», «Si-Ti-C», «Si-Fe-B», «Si-Fe-C», «Si-B-C».

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее вероятными включениями при охлаждении выбранных составов кремния являются соединения: $\text{SiFe}_{0,4}\text{B}_{0,06}$, FeTiSi_5 , $\text{SiB}_{0,06}\text{Ti}_{0,33}$, $\text{SiTi}_{0,4}\text{C}_{0,1}$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для использования металлургического кремния в карботермической технологии получения солнечных элементов необходимо искать пути дальнейшего его рафинирования с целью максимального снижения со-

держания вредных примесей, влияющих на последующие электрические характеристики ФЭП.

Литература

1. Катков О.М. Выплавка технического кремния. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 1997. 243 с.
2. Немчинова Н.В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинировании кремния: моногр. М.: Акад. естествознания, 2008. 237 с.
3. Немчинова Н.В. Исследования фазового состава примесей рафинированного металлургического кремния // Вестн. ИрГТУ. 2007. № 2 (30). Т.1. С. 30-35.
4. Удалов Ю.П., Морозов Ю.Г. Программа расчета диаграмм плавкости тройных систем Diatris 1.2 (алгоритм, интерфейс и техническое применение) // Диаграммы состояния в материаловедении: сб. тр. 6-й междунар. школы-конф. Киев, 2001. С. 121-142.
5. Технология полупроводникового кремния / под ред. Э.С. Филькевича. М.: Металлургия, 1992. 408 с.
6. Brukl C.E. Part II. Ternary Systems. Volume VII. The Ti-Si-C, Nb-Si-C, and W-Si-C Systems, Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, 1965. P. 1-57.
7. Тютрин А.А., Тимофеев А.К. Применение методов математического моделирования при изучении процессов получения и рафинирования металлургического кремния [Электронный ресурс] // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 4; URL: <http://www.science-education.ru/104-6747> (дата обращения: 24.07.2012).

References

1. Katkov O.M. Smelting of commercial silicon. Irkutsk: Izd-vo IrGTU, 1997. 243 s.
2. Nemchinova N.V. The behavior of trace elements in silicon production and refining: monogr. M.: Akademiya estestvoznaniya, 2008. 237 s.
3. Nemchinova N.V. The study of phase composition of impurities of the refined metallurgical silicon // Vestnik IrGTU. 2007. № 2 (30). T.1. S. 30-35.
4. Udalov Yu.P., Morozov Yu.G. Program for calculating the ternary systems fusion diagrams Diatris 1.2 (algorithm, interface and technical application) // Diagrammy sostoyaniya v materialovedenii: sb. trudov 6 Mezhdunar. shkoly-konf. Kiev, 2001. S. 121-142.
5. Semiconductor silicon technology / pod red. E. S. Fil'kevicha. M.: Metallurgiya, 1992. 408 s.
6. Brukl C.E. Part II. Ternary Systems. Volume VII. The Ti-Si-C, Nb-Si-C, and W-Si-C Systems, Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems, 1965. S. 1-57.
7. Tyutrin A.A., Timofeev A.K. The mathematical modeling methods application to study the processes of metallurgical silicon production and refining // Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. 2012. № 4. URL: <http://www.science-education.ru / 104-6747> (access date: 24.07.2012).