

Вирощування та очистка кристалів із порошку металургійного кремнію

П. І. Лобода, доктор технічних наук, професор
Ю. П. Стівбун, І. В. Сагайдак, В. В. Болбут

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Досліджено перекристалізацію порошку металургійного кремнію в умовах безтигельної зонної плавки, встановлено закономірності формування структури пористої пресовки перед фронтом плавлення та механізм видалення домішок. Виявлено, що під час плавки утворюється легкоплавкий розплав на основі кремнію, з високою концентрацією домішок, який просочує пористу пресовку кремнію, та під дією капілярних сил видаляється перед фронтом плавлення. Застосування зонної плавки за один прохід зони розплаву дозволяє підвищити чистоту кремнію від 98,6 % до 99,9 %.

Потреба у кремнії придатного для виготовлення сонячних елементів, призвела до виникнення нового класу кремнію – сонячного кремнію. Це проміжний, за чистотою, продукт між металургійним і високочистим, напівпровідниковим кремнієм, який характеризується рівнем домішок 10 – 50 ppm. Виникнення такого класу кремнію пов'язано з тим, що залежність ефективності сонячного елемента від чистоти кремнію, має експоненціальний характер, і при досягненні деякого рівня (чистоти) змінюється не суттєво. Важливішим є не загальний вміст домішок, а кількість окремих, тому що різні домішки по різному впливають на роботу сонячного елемента [1].

Особливий інтерес представляє вивчення можливості застосування порошкових пресовок для очищення металургійного кремнію в умовах зонної плавки [2, 3].

Метою роботи є вивчення закономірностей процесу формування структури та механізму видалення домішок під час зонної плавки пористих пресовок із порошоків металургійного кремнію.

Головною ідеєю запропонованого способу є використання дисперсного стану вихідного матеріалу та градієнту температури, що виникає в пресовці в умовах зонної плавки.

Оскільки домішки, відповідно до діаграми стану, понижують температуру плавлення кремнію, то самі домішки, або сплави домішок з кремнієм можуть виступати в ролі розчинника домішок і просочувати вихідну, порошкову пресовку. Так для системи FeSi₂ – Si температура плавлення евтектики складає близько 1200 °C, а для системи Cu – Si 800 °C [4]. Тому, в об'ємі пресовки можливе існування розплаву ще до повного розплавлення кремнію. За умови змочування таким розплавом поверхні кремнію він під дією капілярних сил зможе просочувати порошкову пресовку виконуючи роль розчинника домішок (рис. 1). Для перевірки цього виконувався експеримент по вирощуванню монокристалів кремнію методом зонної плавки пресовок пористістю 40 – 45 % із порошку металургійного кремнію.

В якості вихідного матеріалу використовували кремній кристалічний марки КР00 ГОСТ 2169-69, який подрібнювали на щоківковому подрібнювачі і далі в кульовому млині. Виділяли фракцію порошку з розміром частинок менше за 50 мкм. Порошок

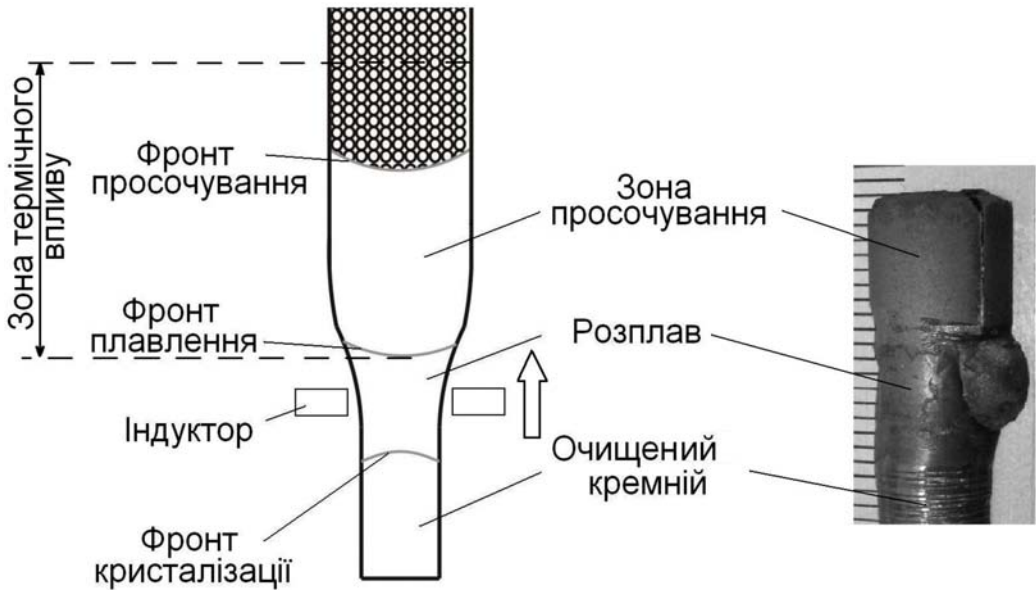


Рис. 1. Схема формування структури пресовки із порошку металургійного кремнію під час зонної плавки.

кремнію змішували з пластифікатором – 2,5 % розчином полівінілового спирту. Пресуванням шихти в сталевій прес-формі отримували циліндричні стержні діаметром 10 мм і довжиною 144 мм. Для видалення вологи та полімеризації полівінілового спирту стержні сушили у вакуумній печі при температурі 120 °С.

Переплаву методом безтигельної зонної плавки проводили в індукційній височастотній установці «Кристалл 106». Під час плавки вакуум у камері досягав величини 10^{-2} Па, швидкість руху індуктора складала 1 мм/хв. Для стартового розігрівання стержня пресовки використовували полікристалічну затравку з металургійного кремнію, на краю якої формувалася крапля розплаву, в яку занурювали пресовку. Отримана зона розплаву з швидкістю руху індуктора пересувалася вздовж пресовки.

Після однопрохідного переплаву, отримані стержні розрізали, в площині поздовжнього перерізу готували шліфи для мікроскопічного та хімічного аналізу. Хімічний склад вихідного порошку (табл. 1) та очищеного кремнію (табл. 2) визначали за допомогою рентгено-флюорисцентного аналізу на приладі Expert 3L.

Таблиця 1

Хімічний склад вихідного порошку металургійного кремнію

Елемент	Si	S	Cl	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	Zr
Вміст, % (мас. частка)	98,64	0,04	0,53	0,13	0,57	0,01	0,04	0,02	0,02

Під дією температурного градієнту в пористій пресовці перед фронтом плавлення формуються зона термічного впливу (рис. 1 а), в якій температура змінюється від температури плавлення кремнію, на фронті плавлення пресовки, до температури більш легкоплавких сплавів, приблизно 600 °С, що утворюються внаслідок взаємодії домішок з металургійним кремнієм. Зона термічного впливу відрізняється за кольором від основної частини неспеченої вихідної заготовки. Під час відділення ділянки пресовки, що попадає в зону термічного впливу від неспеченої до спеченої

Таблиця 2

Хімічний склад на характерних ділянках кристалу та пресовки

Елемент	На відстані від початку кристалу		На фронті плавлення пресовки	На фронті просочування пресовки розплавом
	10 мм	50 мм		
Si	99,929	99,988	99,035	97,204
Ca	0,059	0	0	0,175
Ti	0	0	0,098	0,276
V	0	0	0	0,043
Cr	0	0	0,027	0,078
Fe	0,004	0,005	0,747	1,996
Ni	0	0	0,034	0,059
Cu	0	0	0,035	0,126
Zr	0	0	0,013	0,034
Mo	0	0	0,004	0,009
Sn	0,008	0,007	0,008	0

частини існує прошарок товщиною 1 – 2 мм, в якому частинки порошку утворюють міцний каркас, пронизаний наскрізною пористістю. Це свідчить про те, що під час спікання спочатку відбувається припикання частинок порошку кремнію в твердій фазі при температурах 600 – 800 °С, а при більш високих температурах з'являється рідинна фаза, яка заповнює пори та просувається в напрямку вихідної заготовки по спеченому каркасу (рис. 1). Під час проходження зони розплаву вздовж вихідної пресовки на відстані 100 мм висота зони просочування (рис. 2) поступово збільшувалася від 5 мм на початку плавки до 7 мм, що може свідчити про збільшення об'єму розплаву-розчинника.

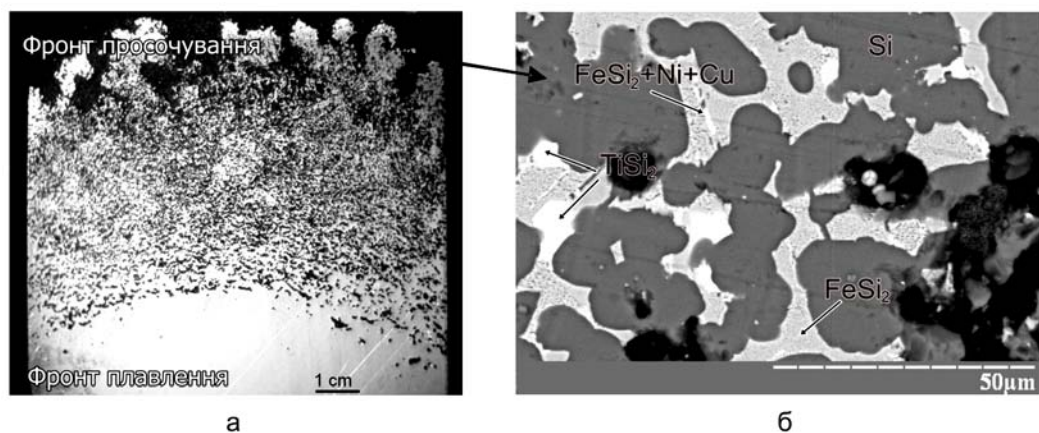


Рис. 2. Макроструктура (а) та мікроструктура (б) пресовки з порошку металургійного кремнію перед фронтом плавлення.

Результати хімічного аналізу складу характерних ділянок пресовки та кристалу свідчать про переважне накопичення домішок в зоні просочування (табл. 2). За даними мікрорентгеноспектрального аналізу на фронті зони просочування, що знаходиться на відстані 5 – 7 мм від фронту плавлення, пори заповнені фазою світлого та сірого кольорів. Світла та сіра фази (рис. 2 б) представляють собою домішки, що містяться

у вихідному кремнії марки КР00, а саме залізо, титан, нікель мідь, тощо. Оскільки в місці контакту фази світлого кольору з частинками порошку кремнію останні набувають округлої форми, можна стверджувати, що домішки або сплави домішок з кремнієм знаходяться у пористому каркасі із частинок кремнію в розплавленому стані під час плавки. Накопичення домішок в зоні просочування ще до повного оплавлення кремнію дозволяє зробити висновок про реалізацію капілярного розповсюдження з розплаву з розчиненими домішками пористим каркасом порошкової пресовки.

Металографічно виявлено (рис. 3), що найбільша кількість домішок у вигляді включень сірого та білого кольору накопичується на фронті просочування пористої

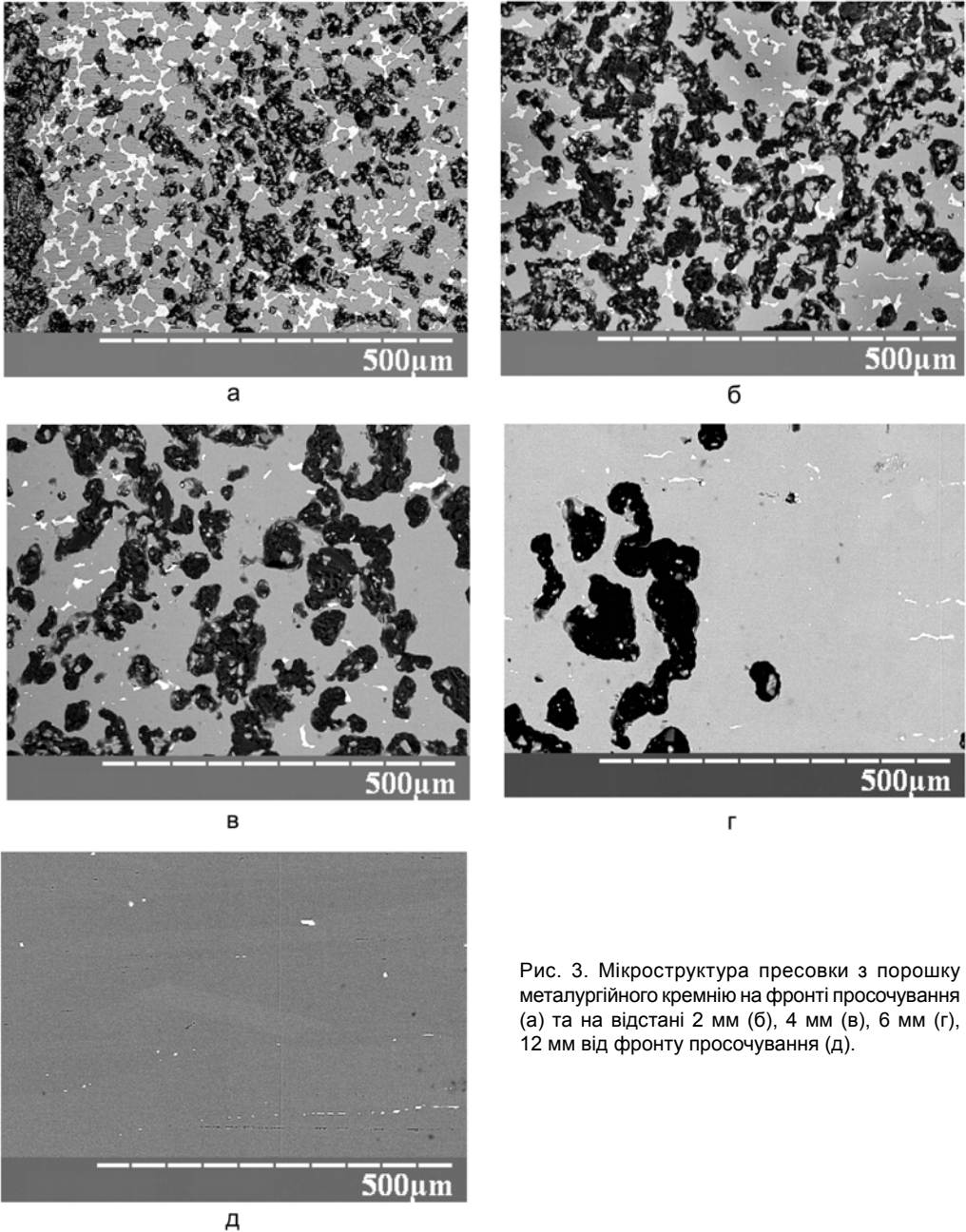


Рис. 3. Мікроструктура пресовки з порошку металургійного кремнію на фронті просочування (а) та на відстані 2 мм (б), 4 мм (в), 6 мм (г), 12 мм від фронту просочування (д).

пресовки, при наближенні до фронту плавлення їх вміст зменшується. Це свідчить про перерозподіл домішок в об'ємі пресовки.

Концентрація домішок на фронті плавлення пресовки після проходження вздовж вихідної заготовки відстані 100 мм менша, ніж у вихідному порошку (табл. 1), що свідчить про попереднє первинне очищення кремнію в зоні просочування.

Також спостерігається (рис. 3 б, в) коалесценція пор: розміри пор збільшуються, а загальна пористість не змінюється, усадка відсутня. Поблизу фронту плавлення пористість різко зменшується, що свідчить про реалізацію механізму в'язкого плинину при передплавильних температурах.

Форма зерен кремнію змінювалася по мірі зростання температури пресовки в зоні просочування з «ограненої» на округлу. Крім того каркас, сформований з частинок кремнію, стає менш розвиненим. Окремі частинки спікаються в конгломерати, які за розмірами в 2 – 5 раз більші за вихідні. Це свідчить про реалізацію механізмів коалесценції зерен та локально-неоднорідного спікання в присутності рідкої фази.

Оскільки домішки знижують температуру плавлення кремнію, то виконується одна з основних вимог під час очистки методом зонної плавки порошкових матеріалів [3]: наявність розплаву з температурою плавлення, меншою за температуру плавлення матеріалу пресовки. В результаті процес очищення відбувається у два етапи: первинне очищення здійснюється внаслідок перекристалізації зерен через розплав розчинника і його видалення порами вихідної пресовки, вторинне – на фронті кристалізації кристалу. Таким чином, використання пористої пресовки дозволяє проводити двократну очистку вихідного матеріалу за один прохід зони розплаву.

Таким чином досліджено процес формування структури пресовок з порошку металургійного кремнію пористістю 40 – 45 % під час безтигельної зонної плавки пресовки. Встановлено, що під час плавлення формується розплав на основі кремнію, з високою концентрацією домішок, який має меншу температуру плавлення, ніж кремній, і під дією капілярних сил просочує пористу пресовку. Показано, що основна маса домішок рухається капілярно-пористим тілом (спечена в полі температурного градієнту пресовка) і не попадає в зону розплаву кремнію і на фронт росту монокристалу. Це дозволяє за один прохід зони розплаву вздовж вихідної пористої заготовки реалізувати двократну очистку металургійного кремнію. Показано, що за один прохід зони розплаву чистота на відстані 50 мм від початку кристала складає 99,9 % (мас. частка) кремнію.

Література

1. Buonassisi T., Istratov A. A. Chemical Natures and Distributions of Metal Impurities in Multicrystalline Silicon // Prog. Photovolt: Res. Appl., 14, 2006. – P. 513 – 531.
2. Лобода П.І. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю. Дис....д-ра техн. наук. 05.16.06 / Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. – Київ, 2004.
3. Пфанн В. Зонная плавка. – М.: Мир, 1970. – 366 с.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справ. Том 2 / Под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

Одержано 26.04.11

П. И. Лобода, Ю. П. Стовбун, И. В. Сагайдак, В. В. Болбут

Выращивание и очистка кристаллов из порошка металлургического кремния

Резюме

Исследован процесс перекристаллизации порошка металлургического кремния в условиях бестигельной зонной плавки, установлены закономерности формирования структуры пористой пресовки перед фронтом плавления и механизм удаления примесей.

P. I. Loboda, Yu. P. Stovbun, I. V. Sagaydak, V. V. Bolbut

Growing and refining crystalls of powder metallurgical silicon

Summary

The recrystallization process of powder metallurgical silicon at crucibleless melting is studied. Structure formation pattern of porous compact at melting zone and mechanizm of impurities removing are established.

УДК 669.018.95:539.4.015:665.3:621.762.5

Механізм зміцнення спрямовано армованого евтектичного сплаву $LaB_6 - ZrB_2$ в широкому інтервалі температур

П. І. Лобода, доктор технічних наук, професор

Ю. І. Богомол, кандидат технічних наук

Д. Ю. Єрмоленко

Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Спрямовано закристалізовані евтектичні сплави $LaB_6 - ZrB_2$ були одержані методом безтигельної зонної плавки неспечених пористих пресовок. Міцність на згин плавлених композитів досліджувалася в температурному інтервалі 20 – 1600 °С і досягає 957 МПа при 1600 °С. Показано, що міцність спрямовано армованих евтектичних сплавів $LaB_6 - ZrB_2$ пов'язана: при температурах, близьких до температури навколишнього середовища, з механізмами розгалуження та блокування тріщин, а при підвищенні температури випробувань з виникненням та інтенсифікацією пластичної деформації по дислокаційному механізму в матричній та армуючій фазах композиту.

Інтерес до боридної кераміки на основі гексабориду лантану викликаний перш за все використанням цього матеріалу в якості одного з найкращих термоелектронних емітерів [1]. Висока крихкість і, як наслідок, низька міцність стримують його широке