



多晶硅锭生长及冷却过程中 位错的形成与控制研究

周耐根¹ 林茂华¹ 许文祥¹ 方海生² 周浪^{1*}

(1 南昌大学 材料科学与工程学院/太阳能光伏学院)

2 华中科技大学 能源动力学院)

2013.11.8 常熟 9th CSPV





主要内容

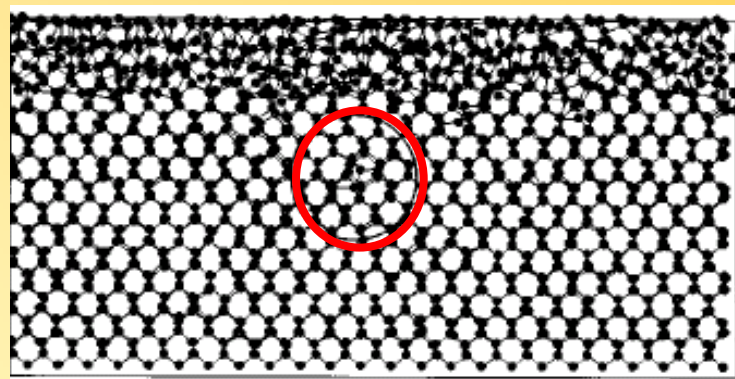
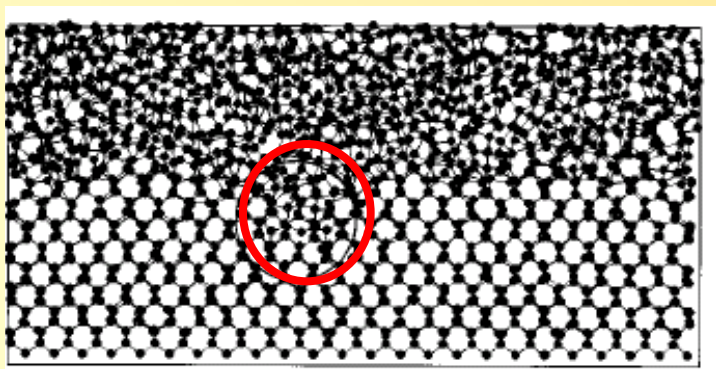
- 1. 多晶硅锭中位错的来源
- 2. 原生位错形成及其影响因素的原子模拟
- 3. 增殖位错形成与控制的有限元模拟
 - 3.1 冷却过程中Tc2温度曲线优化
 - 3.2 冷却过程中Tc1和Tc2的整体优化
 - 3.3 冷却过程中硅锭出炉温度的考察
- 4. 小结





1. 多晶硅锭中位错的来源

- 从无到有：原生位错——凝固中在结晶前沿形成的位错
- 凝固结晶过程实质上就是无序的熔融态硅原子排列成有序的晶体硅的过程，过程中当某些硅原子排列错误时，原生位错等晶体缺陷就形成了。



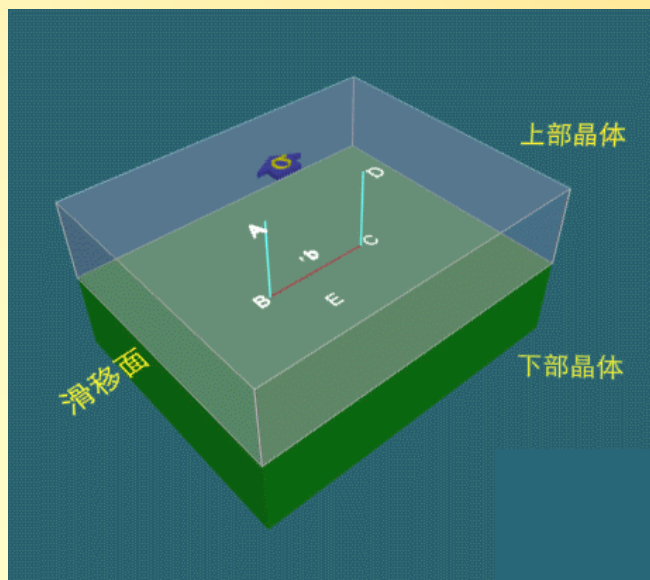
分子动力学模拟硅凝固生长过程中的原子结构图 (Ishimaru, *PRB* 58 12583)





1. 多晶硅锭中位错的来源

- 从少到多：增殖位错——在应力作用下已有位错的成倍复制增加



—— 完整硅晶体中要形成原生位错需要GPa量级应力，几乎不可能；而在硅熔点附近，导致位错增殖所需应力水平，一说为10MPa，为一般硅晶体生长中热应力能达到的水平！

—— 一般而言，位错增殖的量可以达到数十乃至数千倍，故我们认为经受了热应力的硅锭中大部分位错由增殖而来；但原生位错是根。

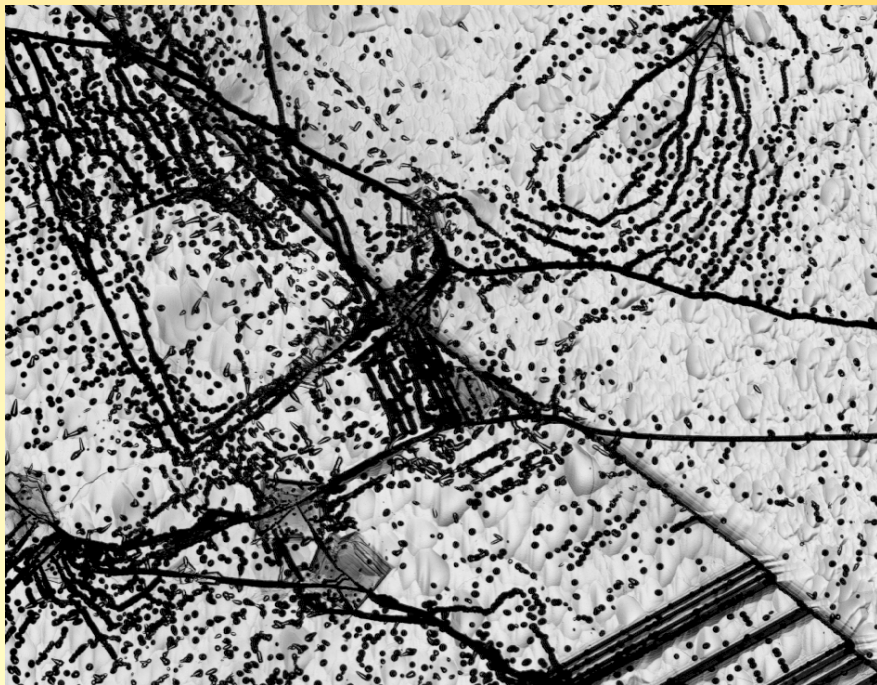




1. 多晶硅锭中位错的来源

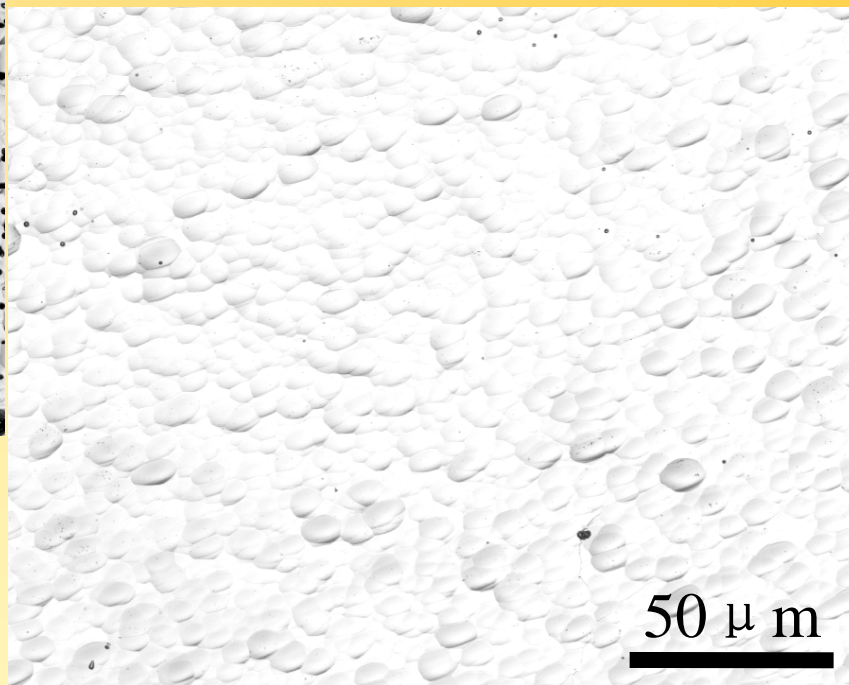
证据:

- 位错分布的高度局域化特性
- 大量黑丝: 位错列的存在



Bad zone

典型不同区域微观图像

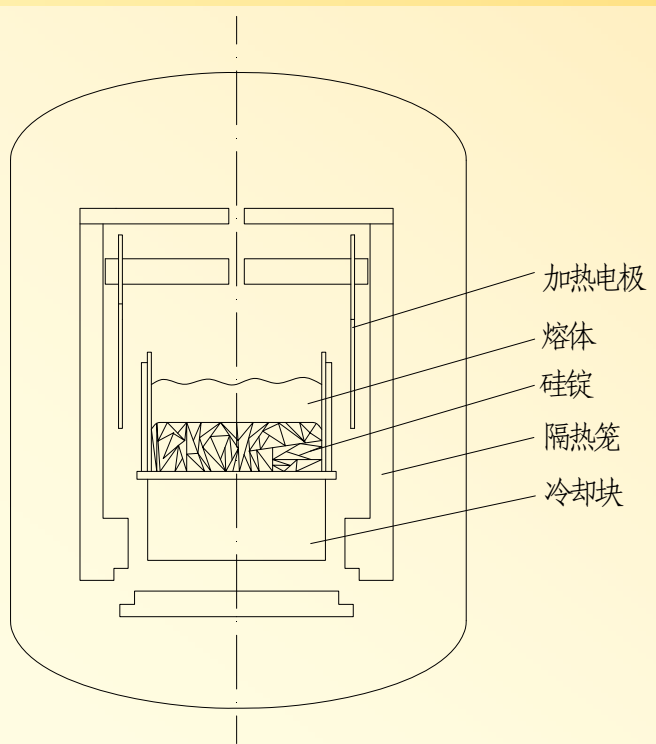


Good zone

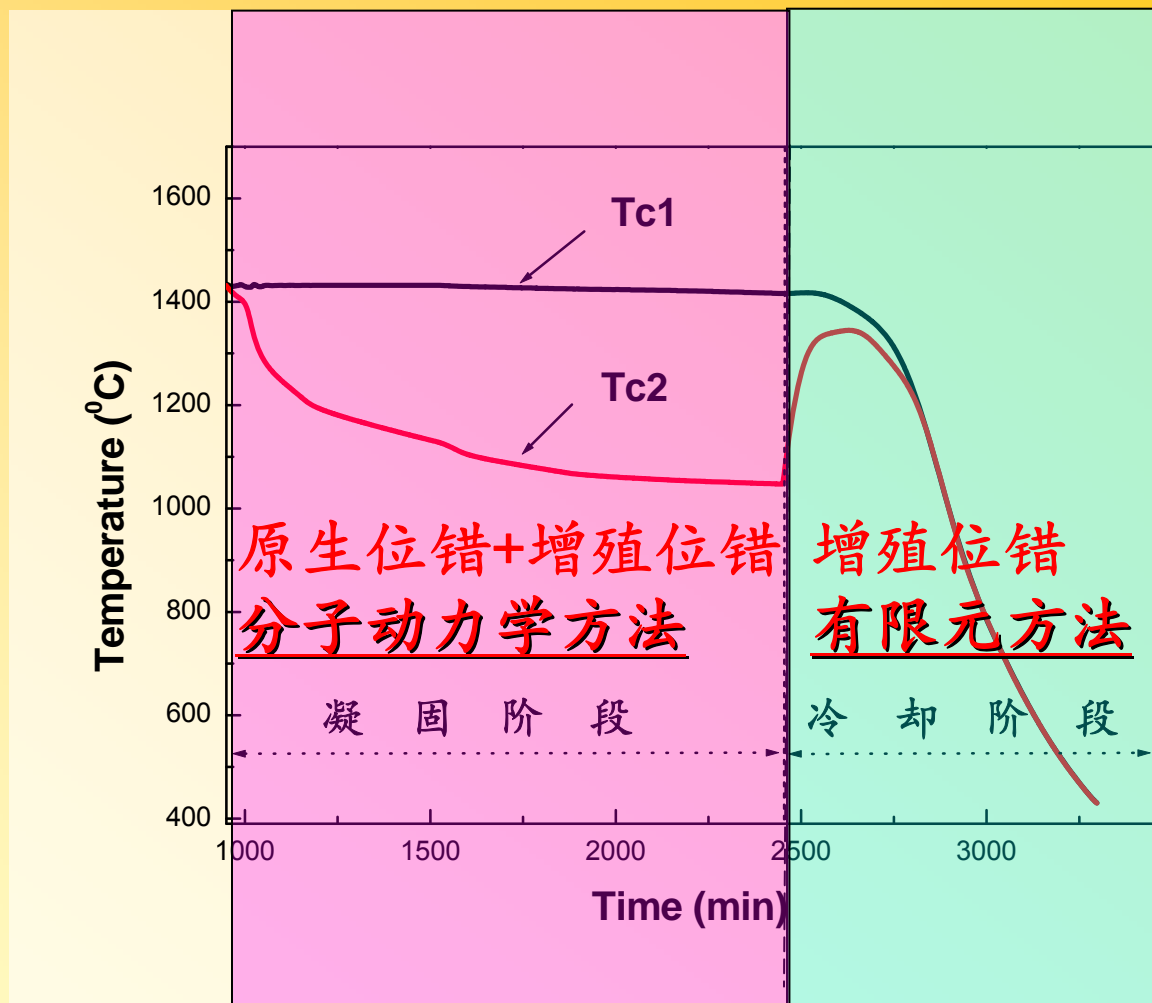




1. 多晶硅锭中位错的来源



定向凝固生长炉



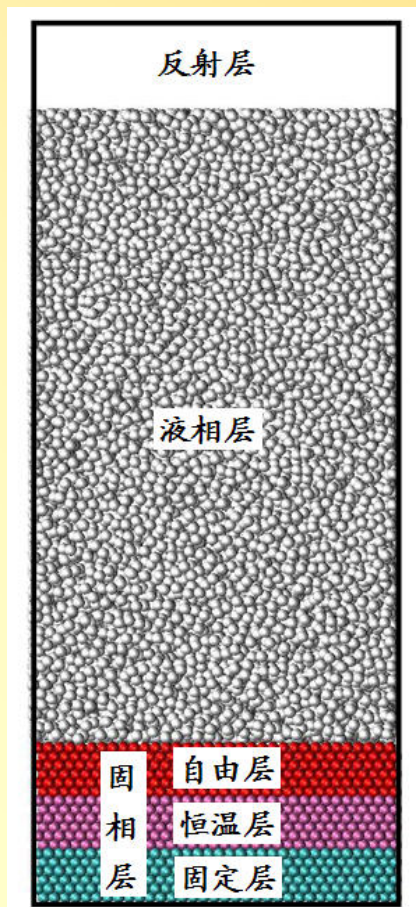
典型多晶硅铸锭工艺过程





2. 原生位错的原子模拟研究

● 硅晶体生长的分子动力学模型



模型构建：固相层按硅晶体结构进行构建；液相层是将硅晶体高温熔化后的熔体中截取的一部分；将固相层和液相层对接后弛豫得到硅晶体生长模型。

边界条件：生长面上周期边界，垂直生长面方向上的固相分成固定层、恒温层和自由层，在液相顶部设置反射墙。

温度控制：运用Nose-Hoover恒温算法控制温度。

硅原子间相互作用：SW势，Tersoff势，MEAM势，HOEP势或EDIP势？

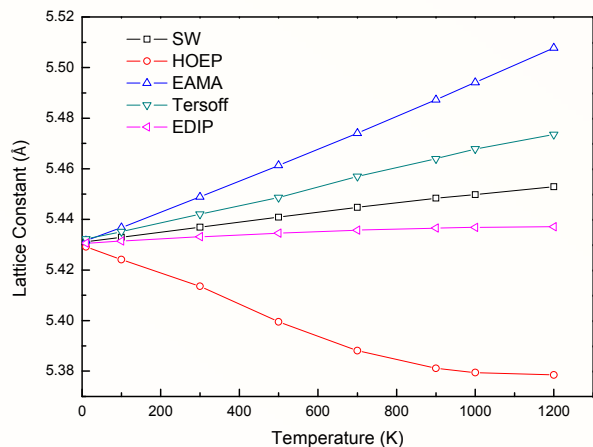




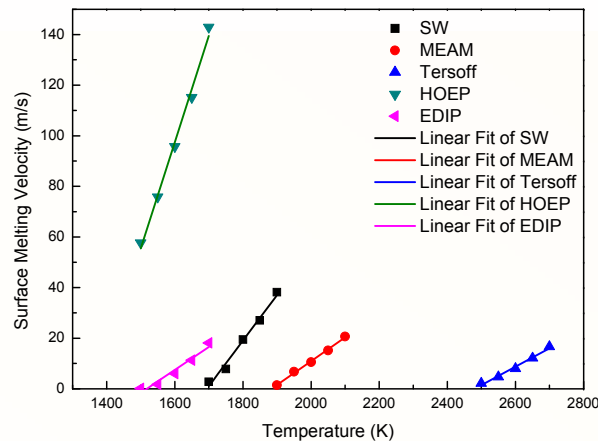
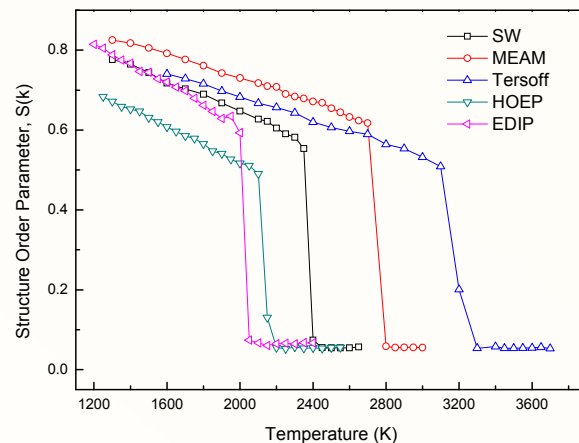
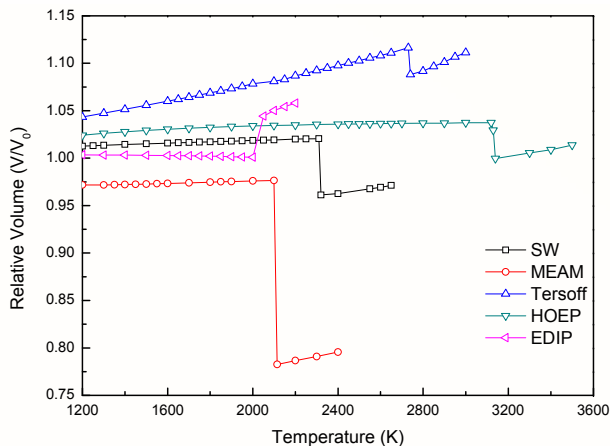
2. 原生位错的原子模拟研究

● 前期工作之一：势函数的选择

晶格参数与温度的关系



相对体积与温度的关系



结构有序参数与温度的关系

表面熔化速率与温度的关系





3. 原生位错的原子模拟研究

● 前期工作之一：势函数的选择

势函数	SW	MEAM	Tersoff	HOEP	EDIP	实验值
体熔点(K)	2320	2740	3140	2115	2005	—
热力学熔点(K)	1694	1885	2480	1368	1518	1687
热膨胀系数($10^{-6}/\text{K}$)	2.36	13.46	4.20	1.78	0.80	4.55
熔化潜热(kJ/mol)	33.38	41.42	46.16	25.04	35.08	50.70
3300K表面熔化速率(m/s)	289.01	132.79	59.51	811.07	161.67	≤ 190

EDIP势和HOEP势分别在熔化时与1200K以下时反常膨胀，不采用。

SW势表面熔化速率过快，除熔点外其它参数也不理想，不采用。

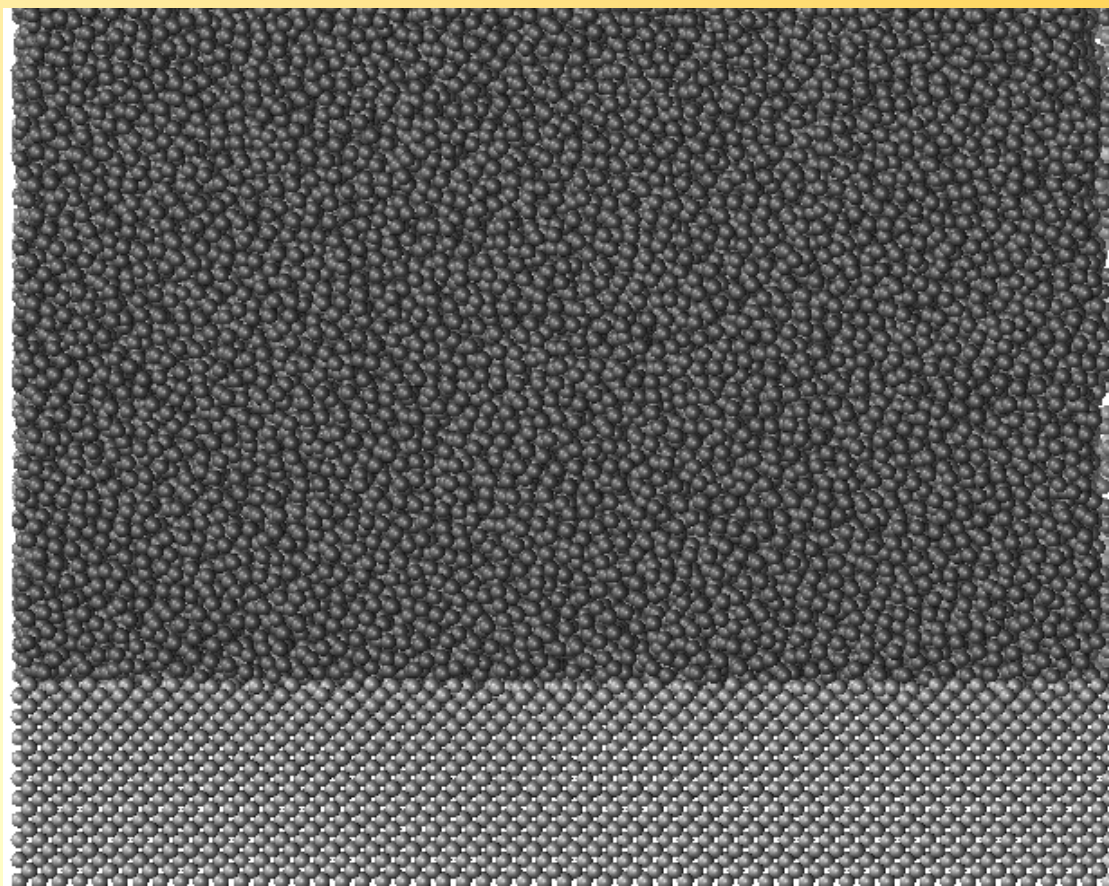
☞ 势函数选择：Tersoff势为主，多元体系采用MEAM势为辅。





2. 原生位错的原子模拟研究

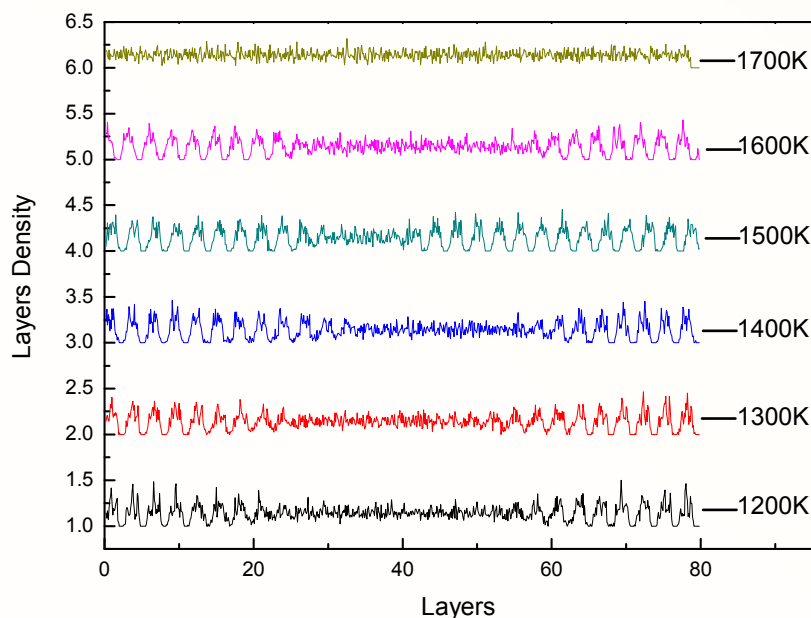
- 前期工作之二：硅晶体生长过程的分子动力学模拟



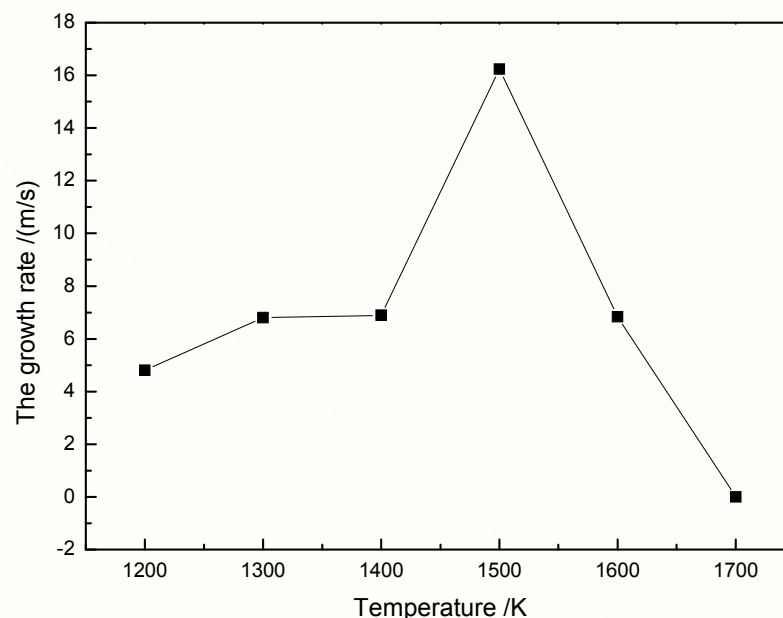


2. 原生位错的原子模拟研究

● 前期工作之二：硅晶体生长过程的分子动力学模拟



不同温度下，同一时刻体系的层密度



不同温度下硅晶体生长速率

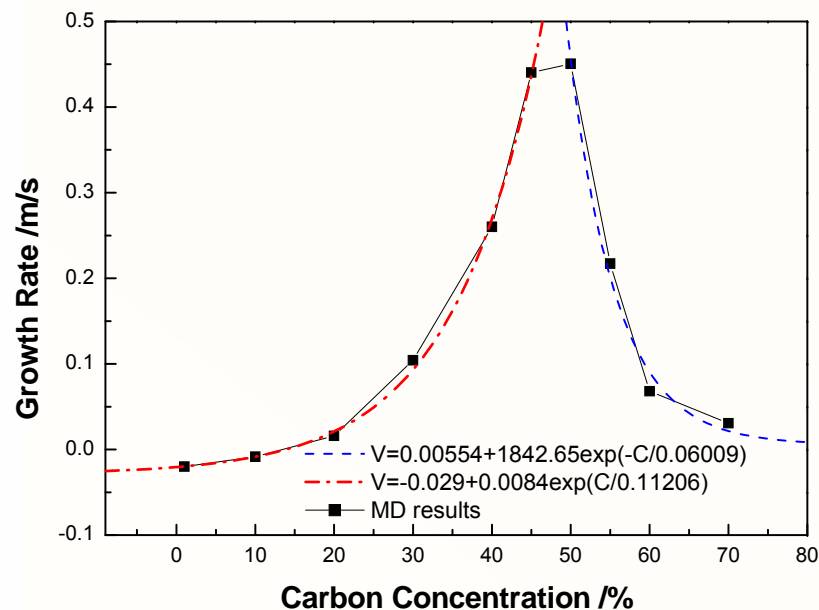
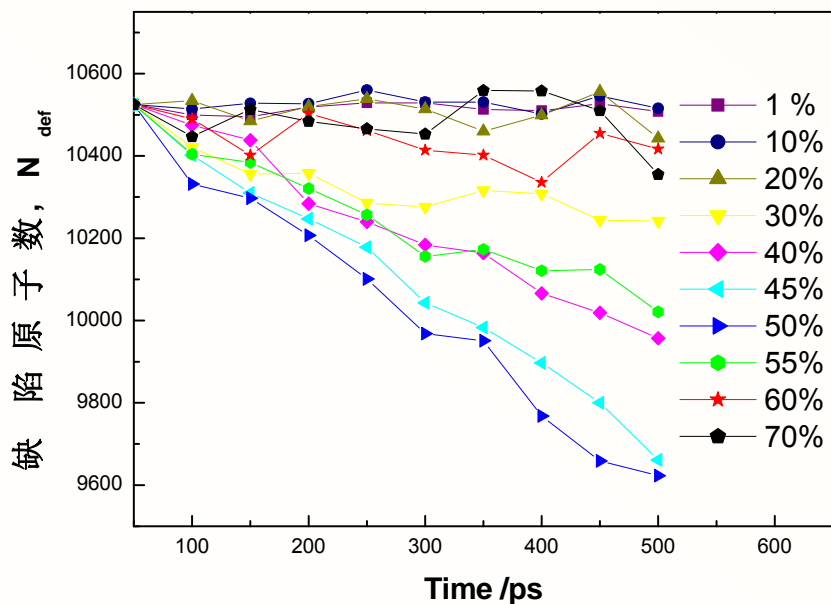
☞ 硅晶体生长速率随过冷度增大而先增后减。





2. 原生位错的原子模拟研究

● 前期工作之二：硅晶体生长过程的分子动力学模拟



不同C浓度下体系的缺陷原子数变化

不同C浓度下硅的晶体生长速率

硅晶体生长速率与C浓度的关系是以45%-50%的C为分界点，两端呈指数关系变化。





2. 原生位错的原子模拟研究

●拟开展的研究：

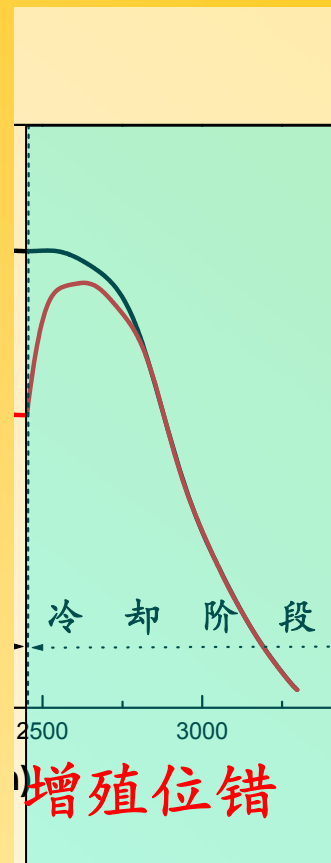
- 温度梯度、过冷度对硅原生位错的形成影响
- 生长方向对硅原生位错的形成影响
- 杂质原子对硅原生位错的形成影响
- 空位、晶界、热应力、异质核等其它因素
- 位错与晶界、间隙原子和杂质沉淀等的相互作用
-





3. 位错增殖的有限元模拟研究

- 冷却阶段之初硅锭顶底温差大，现行工艺都会升高硅锭底部温度来进行均温化处理，以防止硅锭开裂。
- 但此时硅锭的热应力在漫长凝固过程中已释放，再强行将底部升温进行均温化有可能再次产生热应力，诱发新的位错增殖！尤其是这种骤然升高 T_c2 的方式。
- 位错增殖可释放热应力，防止开裂，反之可能导致开裂或残余弹性应力过高。
- 现行冷却工艺应该可以优化，在防止开裂的同时，降低位错密度和硅锭的残余应力。



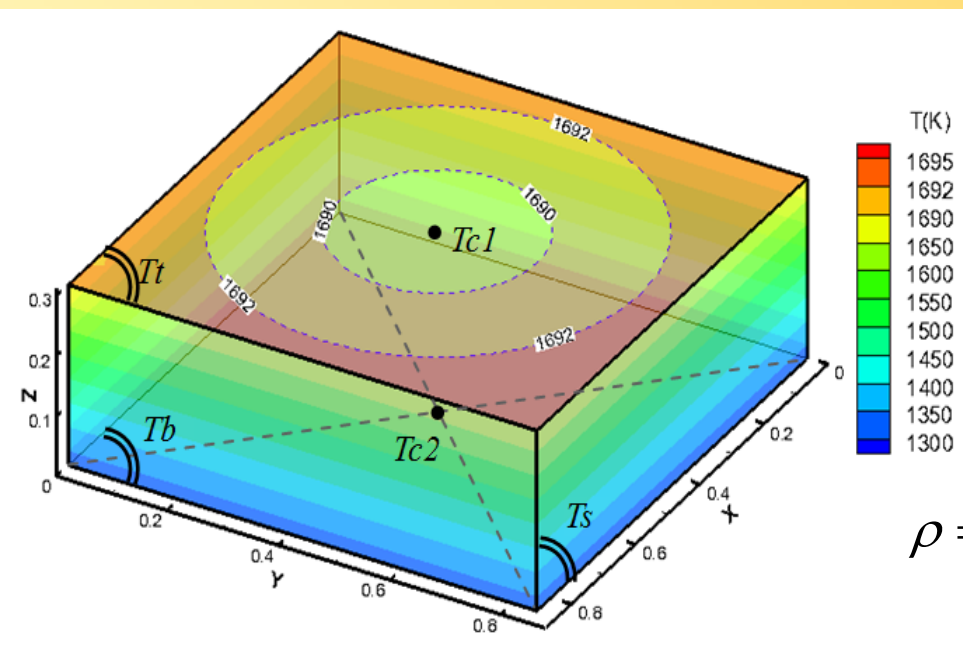
典型多晶硅铸锭工艺过程





3.1 冷却过程中Tc2温度曲线优化

• 基本有限元模型



热：热传导+表面散热
 力：弹性力场+塑性释放
 位错增殖：Haasen模型
CRSS模型
 我们提出的简化模型

$$\rho = \frac{1}{v} \left(\int_v \rho_0 dv + \int_v \int_t \rho_0 (\sigma_{Mises} - \sigma_y) e^{-Q/RT} dt dv \right)$$

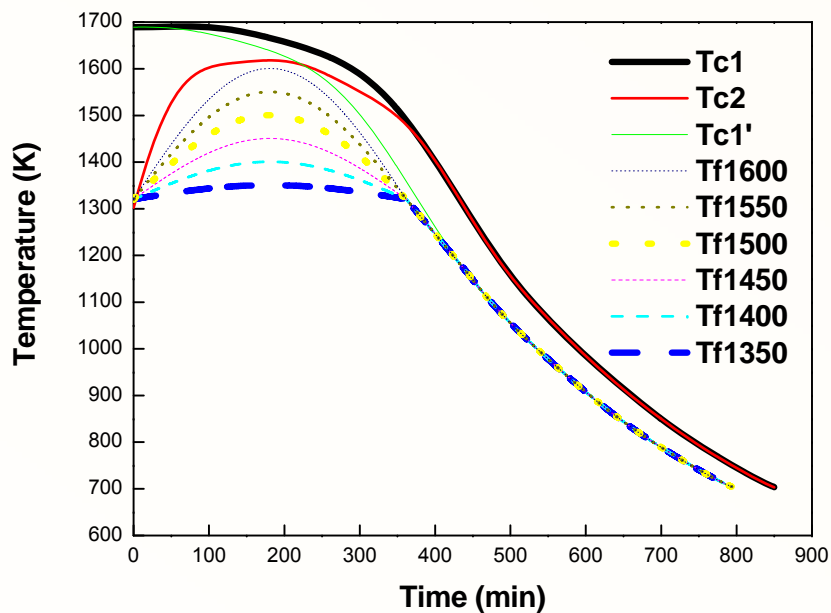
热—力—位错增殖的动态耦合模型



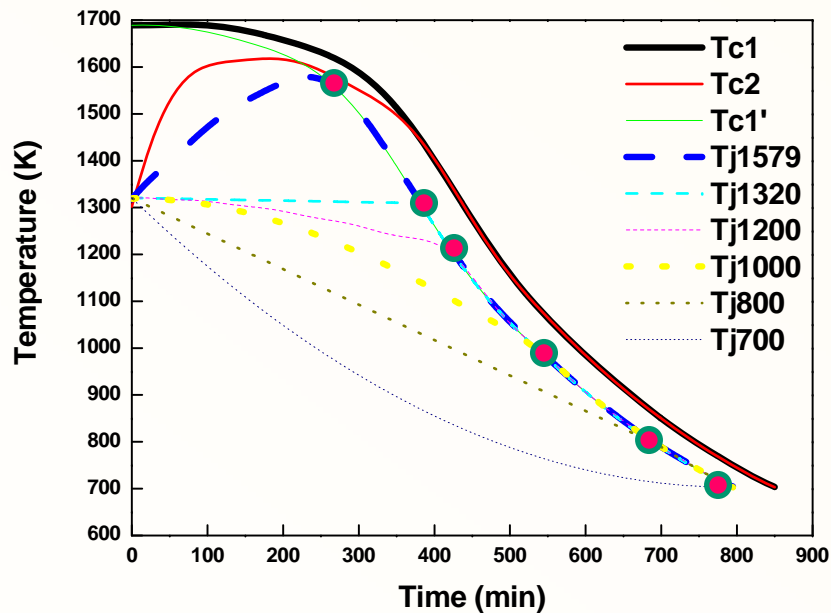


3.1 冷却过程中Tc2温度曲线优化

• 不同的Tc2温度曲线



Tc2的升温幅度不同



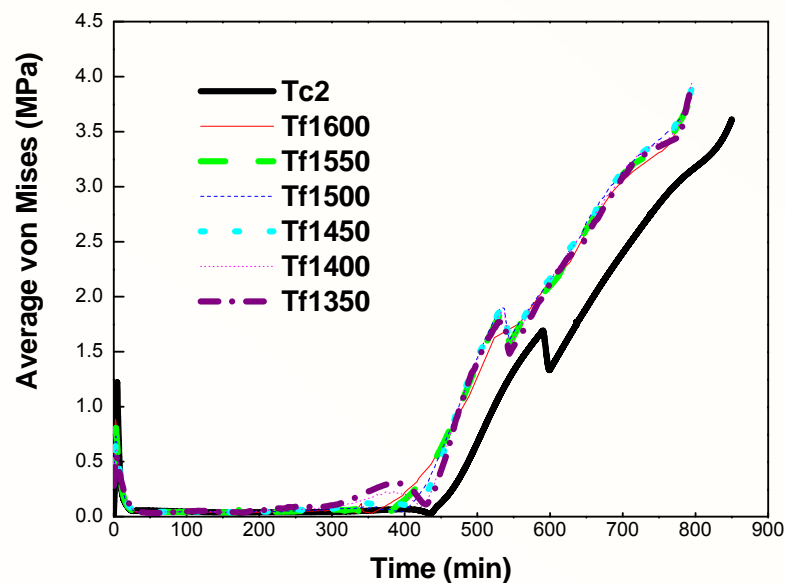
Tc1与Tc2会合温度点不同



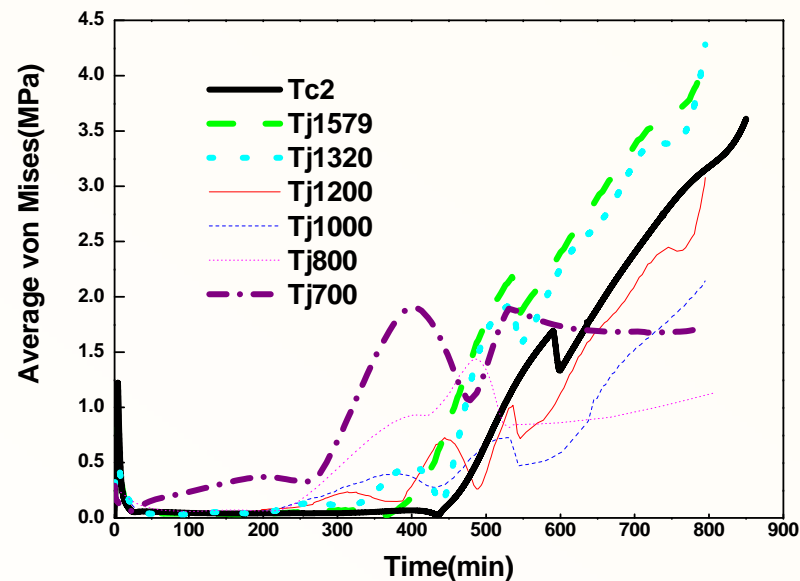


3.1 冷却过程中Tc2温度曲线优化

- 不同的Tc2温度曲线下硅锭内平均应力



(a) 幅值工艺曲线



(b) 交点工艺曲线

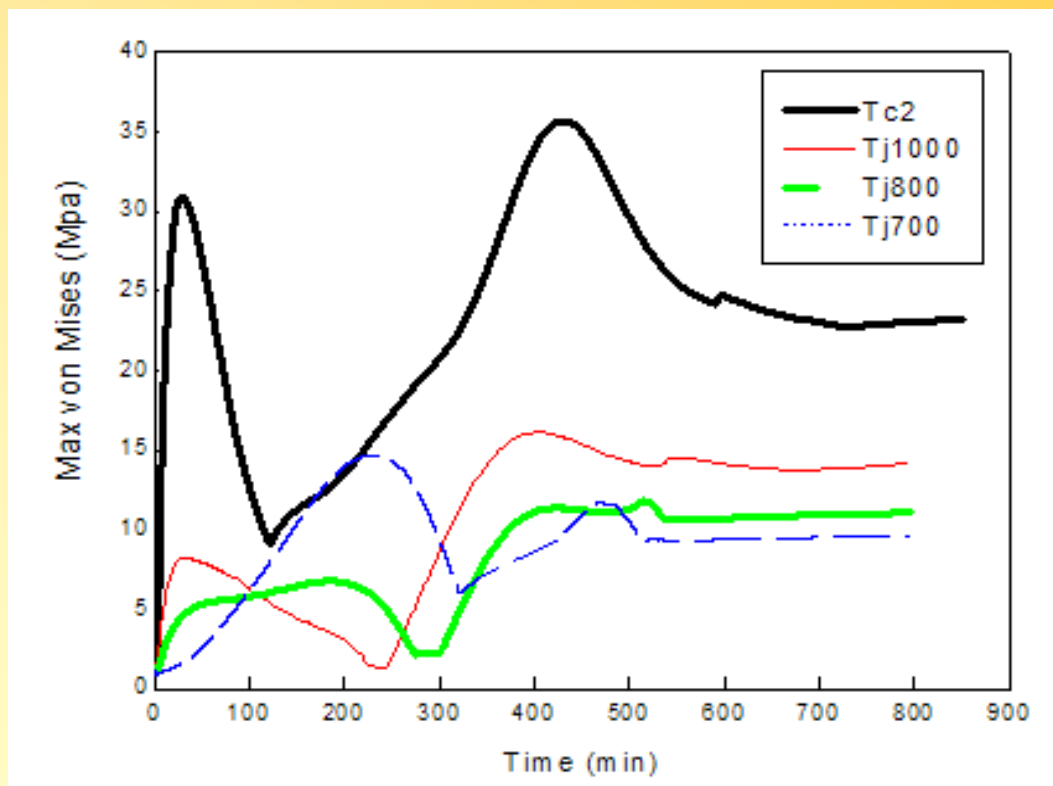
👉 Tc2不同升温幅度对硅锭内平均应力影响不大，但与Tc1不同交点温度对平均应力影响较大。





3.1 冷却过程中Tc2温度曲线优化

- 不同的Tc2温度曲线下硅锭内最大von Mises应力



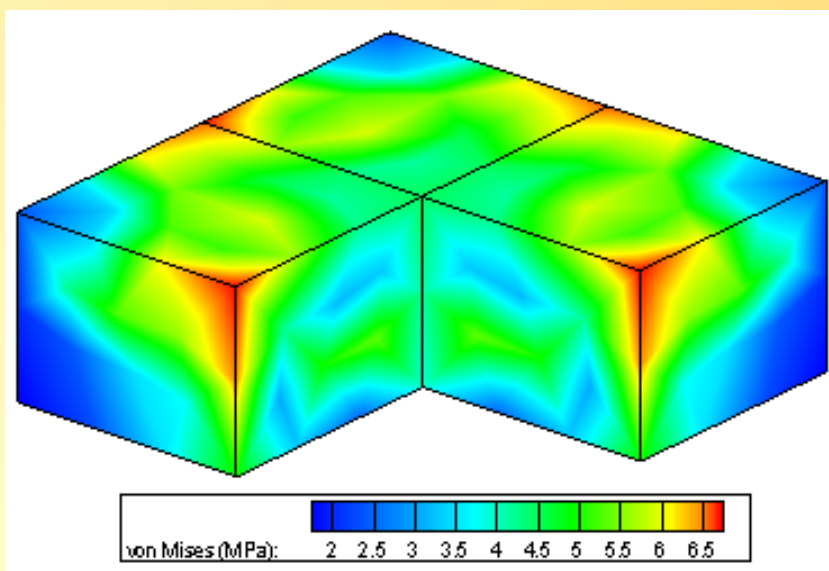
✎ 修改工艺的最大应力比常规工艺有不同程度的下降。



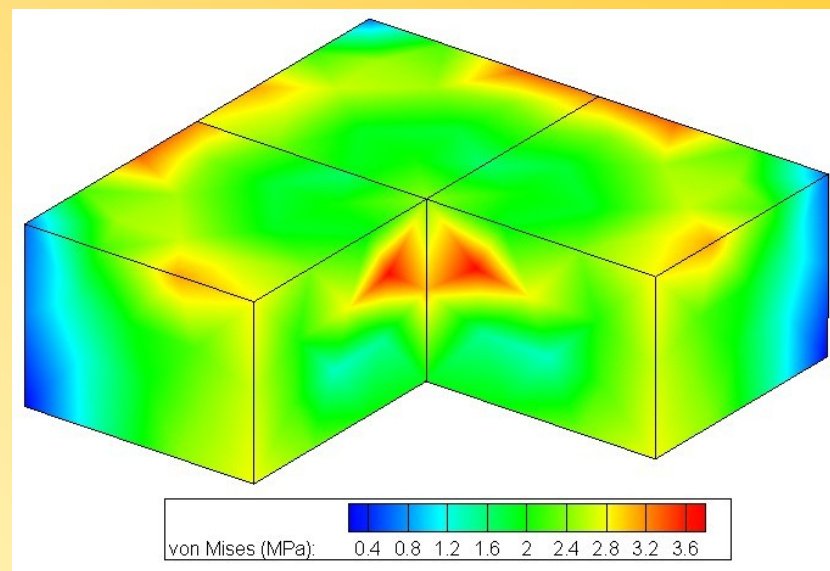


3.1 冷却过程中Tc2温度曲线优化

● 冷却结束时硅锭内应力分布



(a) Tc2 (常规工艺)



(b) Tj1000

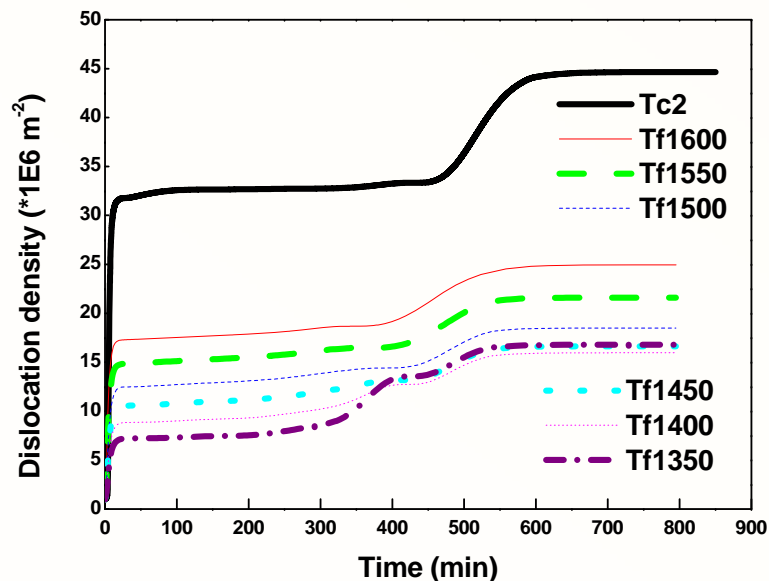
✎ 修改工艺的应力分布与常规工艺有所不同。



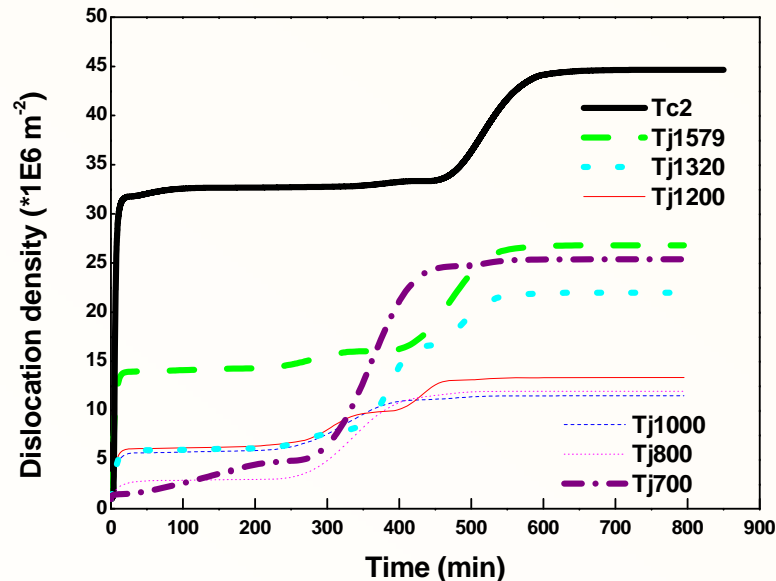


3.1 冷却过程中Tc2温度曲线优化

● 冷却过程中硅锭内位错密度随时间变化



(a) 幅值工艺曲线



(b) 交点工艺曲线

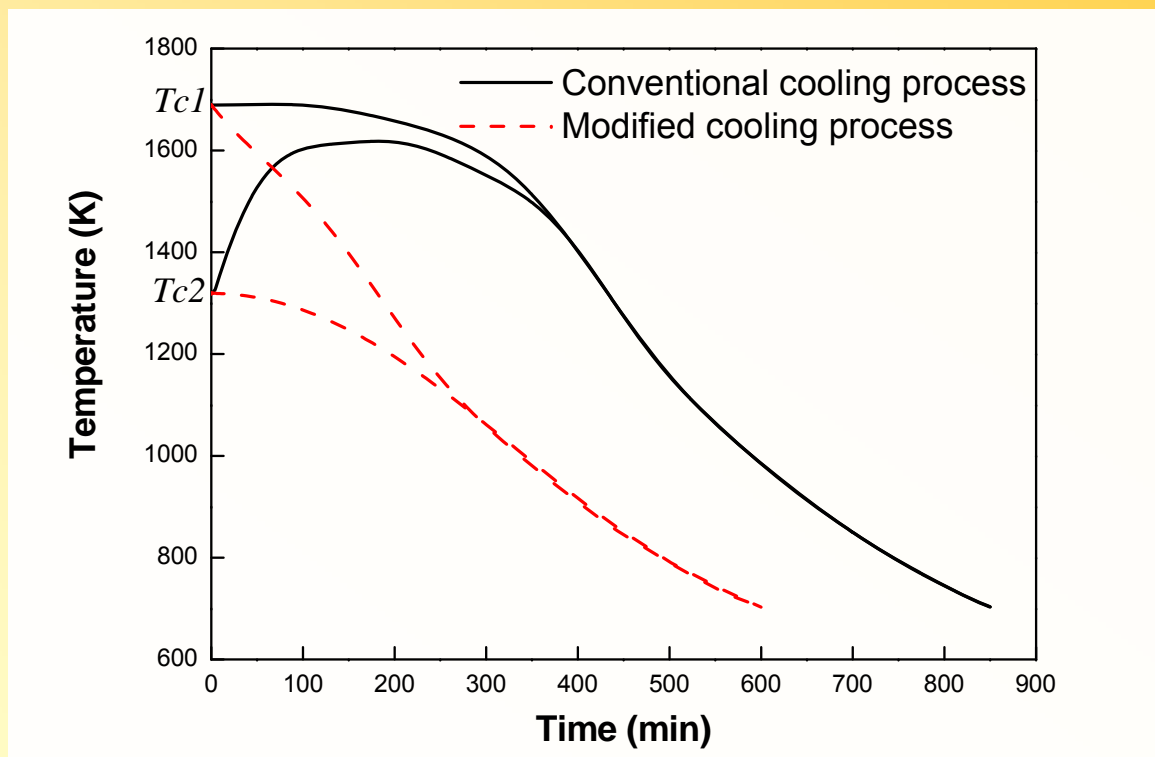
✎ 修改工艺的硅锭内位错密度比常规工艺下有较大程度下降，但不是单纯Tc2升温幅度越小或Tc2与Tc1交点温度越低，位错密度就下降越多。





3.2 Tc1和Tc2的整体优化

- 常规工艺与优化工艺的温度曲线



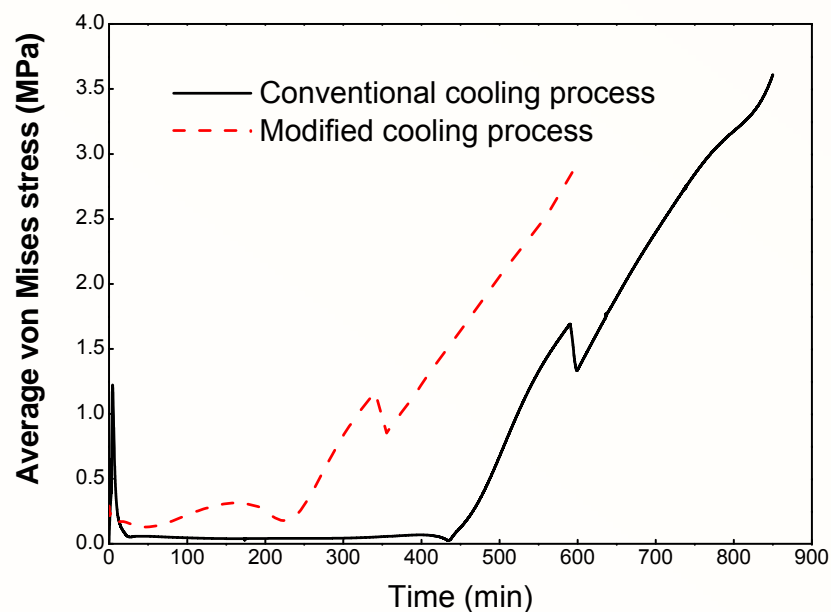
✎ 优化工艺比常规工艺省时、节气和节能。
位错密度将如何？



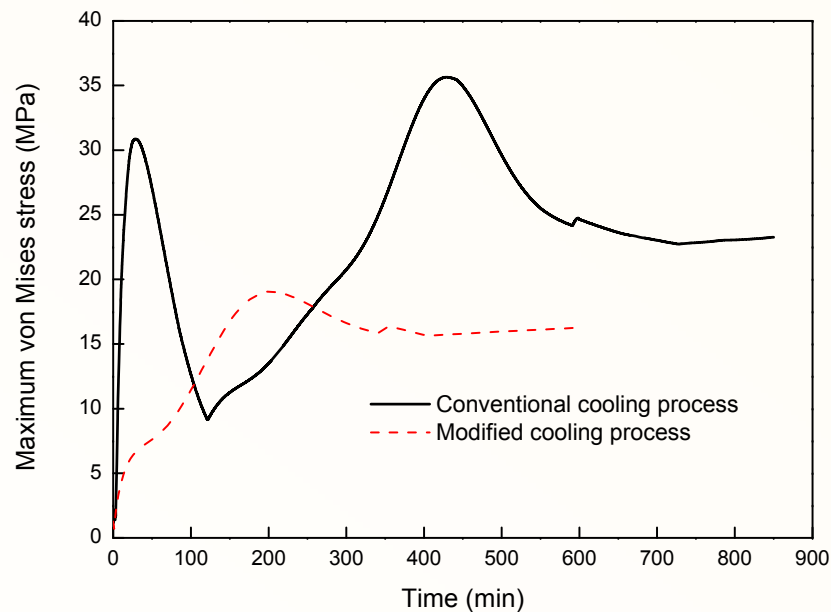


3.2 Tc1和Tc2的整体优化

• 常规工艺与优化工艺的von Mises应力



(a) 平均应力



(b) 最大应力

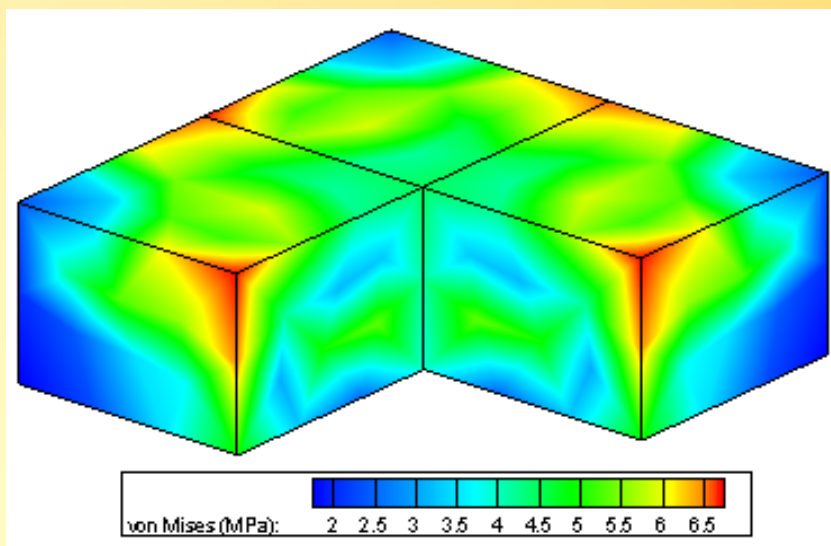
✎ 优化工艺无论是平均应力还是最大应力均比常规工艺有较大的下降。



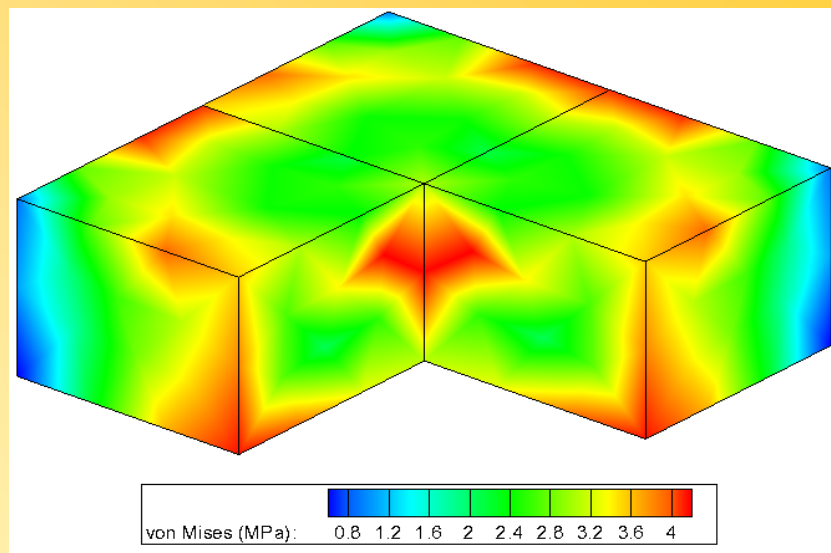


3.2 Tc1和Tc2的整体优化

- 常规工艺与优化工艺的von Mises应力分布



(a) 常规工艺



(b) 优化工艺

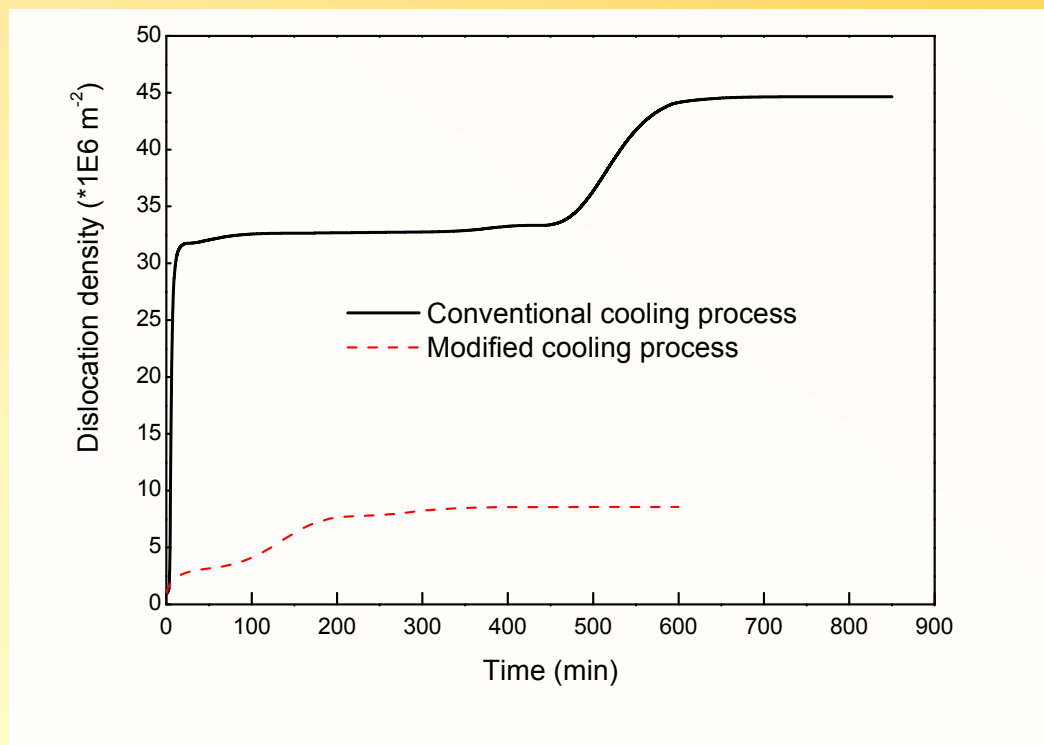
✎ 优化工艺下硅锭的内应力分布与常规工艺有所不同。





3.2 Tc1和Tc2的整体优化

- 常规工艺与优化工艺的位错密度变化



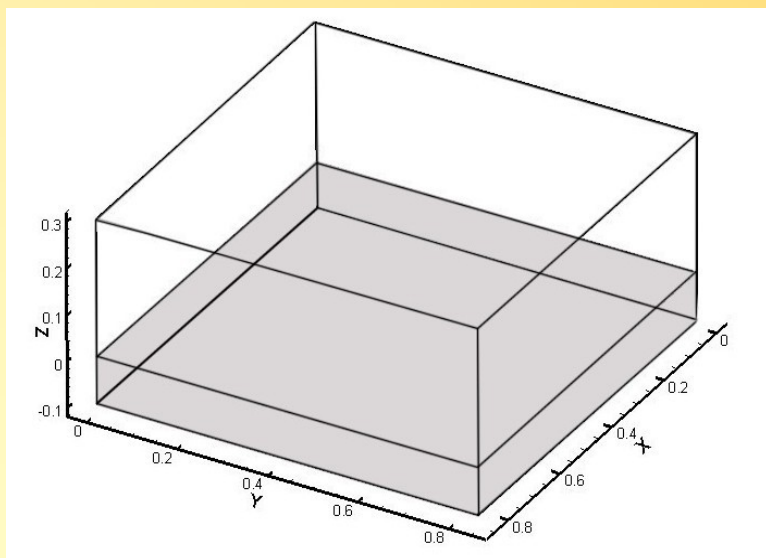
👉 优化工艺后的硅锭内位错密度下降至常规工艺的约20%。



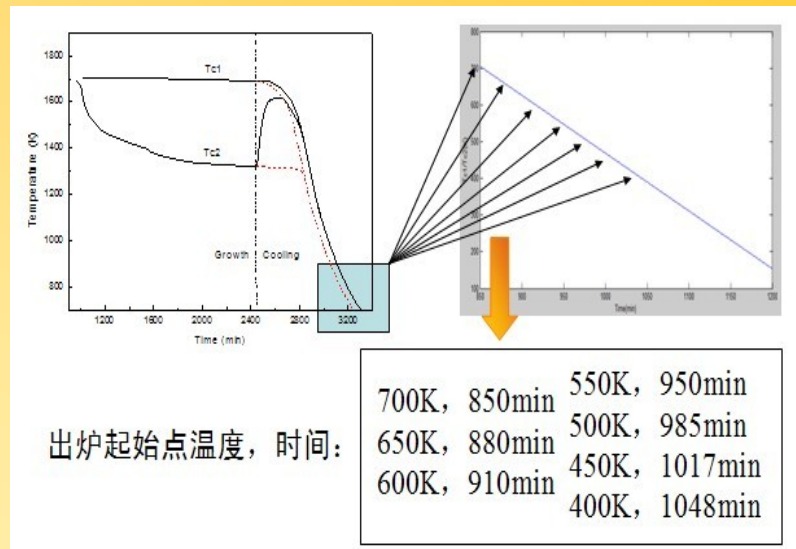


3.3 硅锭出炉温度的考察

• 基本有限元模型



硅锭及底板装配示意图



七个出炉温度及对应时间

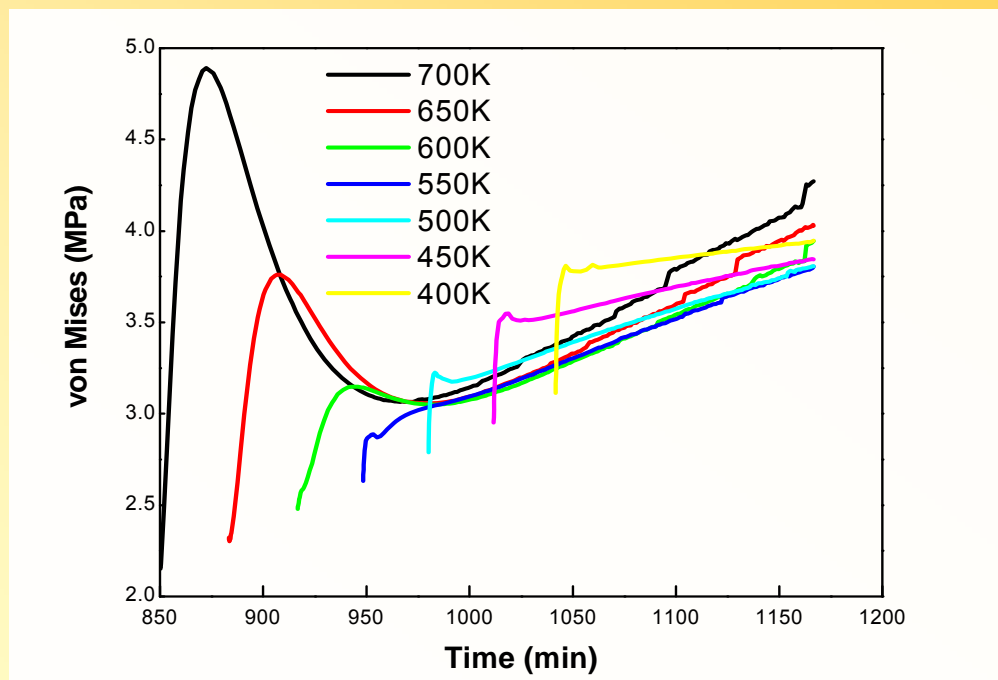
- 硅表面的辐射率: 0.7
- 对流换热系数: $(3+(T-300)/100)$ W/(m²K)
- 环境及底板(图中灰色区域)初始温度: 300K
- 硅锭内的初始温度场、应力场及位错场: 取自于硅锭常规工艺冷却过程模拟计算到出炉温度点时体系的对应值





3.3 硅锭出炉温度的考察

- 不同出炉温度下 von Mises 应力随时间的变化



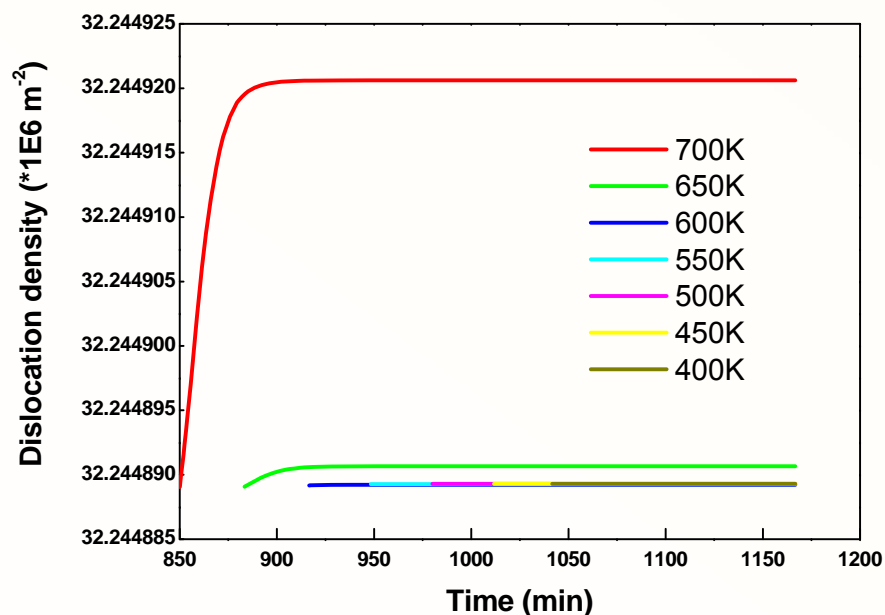
👉 出炉温度越高，硅锭内初始应力峰越大，
但它们的最终应力相差不大。



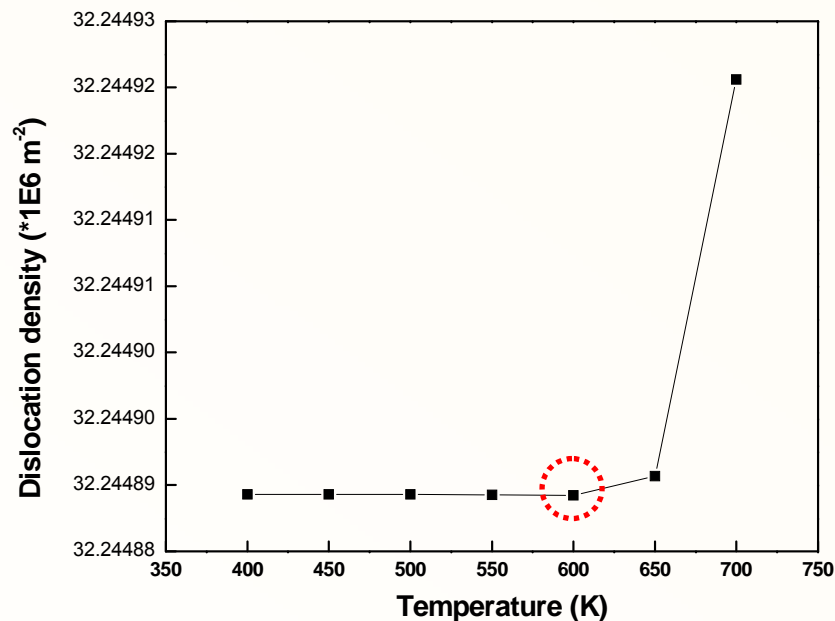


3.3 硅锭出炉温度的考察

- 不同出炉温度下硅锭内的位错密度



(a) 随时间变化



(b) 最终值

👉 低于600K (327°C) 温度出炉时硅锭内位错密度不会因出炉温度变化而变化。





4. 小 结

- 分别从原子和宏观两种尺度对定向凝固多晶硅中位错进行模拟研究。
 - 原子尺度上运用分子动力学模拟方法考察晶体结晶前沿的原生位错形成规律，以及位错的运动和演变规律（可包括位错与晶界、间隙原子和杂质沉淀等的相互作用）。
 - 宏观尺度上运用有限元方法模拟考察位错的增殖规律，以位错增殖为目标函数对现行的冷却温度制度进行了优化模拟。





谢谢大家！

