

**Einbau von O, N und C
bei der gerichteten Erstarrung
von multikristallinem Silicium
für die Photovoltaik**

Der Technischen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs
(Dr.-Ing.)
eingereichte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Min. Christian Ralf Reimann

Erlangen 2010

Als Dissertation genehmigt von der Technischen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 27.01.2010

Tag der mündlichen Prüfung: 17.06.2010

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Reinhard German

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. Georg Müller

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Arne Cröll

Berichte aus der Halbleitertechnik

Christian Reimann

**Einbau von O, N und C bei der gerichteten
Erstarrung von multikristallinem Silicium
für die Photovoltaik**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Aachen 2010

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2010

Copyright Shaker Verlag 2010

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8322-9312-3

ISSN 0945-0785

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	1
Abstract	4
1 Einleitung	7
1.1 Präliminarien	7
1.2 Industrielle Herstellungsverfahren von Siliciumkristallen für die Photovoltaik	8
1.2.1 Monokristallines Silicium	8
1.2.2 Multikristallines Silicium	9
1.3 Stand der Wissenschaft und der Technik	16
1.4 Zielsetzung, Konzept und Gliederung der Arbeit	24
2 Grundlagen des Einbaus von O, N und C beim gerichteten Erstarren von mc Silicium	27
2.1 Kontaminationsquellen und auftretende Reaktionen bei der Silicium Kristallzüchtung	27
2.1.1 Eingesetzter Siliciumrohstoff	27
2.1.2 SiO ₂ -Tiegel und Si ₃ N ₄ -Beschichtung	29
2.1.3 Gasphase	32
2.2 Wärme- und Stofftransport in der Schmelze	37
2.2.1 Grundgleichungen	37
2.2.2 Allgemeine Grundlagen zur Segregation	38
2.2.3 Konvektive Diffusionsgleichung	39
2.2.4 Grenzschichtmodell von Burton, Prim und Slichter (BPS) zur axialen Makrosegregation	39
2.2.5 Radiale Makrosegregation	41
2.3 Phasendiagramme, Verteilungs- und Diffusionskoeffizienten für O, N und C in Silicium	42
2.3.1 Das Si-O-System	42
2.3.2 Das Si-N-System	47
2.3.3 Das Si-C-System	52
2.3.4 Die ternären Systeme Si-O-N und Si-C-O	57
3 Experimenteller Aufbau und Prozessablauf	59
3.1 VGF-Prinzip und Umsetzung im Labor	59

3.2	Gasspüleinheit	59
3.3	Ablauf der Kristallzüchtung	63
4	Probenpräparation und Analytik	68
4.1	Probenpräparation	68
4.2	Infrarot-Transmissionsmikroskopie (IR-TM)	69
4.3	Herauslösen der Carbid- und Nitridphase	69
4.4	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR)	70
4.5	Abrasterung der lateralen Photospannung (LPS)	73
5	Experimentelle Ergebnisse zum Einbau von O, N und C in Silicium	75
5.1	Versuchsparameter	75
5.2	Phänomenologische Beschreibung des hergestellten Kristallmaterials	79
5.3	Sauerstoff	84
5.3.1	Medien- und Materialvariation	84
5.3.2	Gasspülung	86
5.3.3	Wachstumsgeschwindigkeit	93
5.4	Stickstoff	97
5.4.1	Medien- und Materialvariation	97
5.4.2	Gasspülung	101
5.4.3	Wachstumsgeschwindigkeit	108
5.5	Kohlenstoff	112
5.5.1	Medien- und Materialvariation	112
5.5.2	Gasspülung	116
5.5.3	Wachstumsgeschwindigkeit	124
6	Modellierung des gerichteten Erstarrens von multikristallinem Silicium	129
6.1	Thermisches Modell der VGF-Anlage (CrysMAS)	131
6.1.1	Validierung des stationären thermischen Ofenmodells	132
6.1.2	Instationäre Berechnung der Erstarrung ohne Gas-Schmelze Wechselwirkung	135
6.1.3	Stationäre Berechnung mit Gas-Schmelze Wechselwirkung	137
6.2	Modellierung der Konvektion und des Stofftransportes in der Schmelze (OpenFOAM)	140
6.2.1	Geometrische und thermische Randbedingungen	141
6.2.2	Konvektion in der Schmelze	143
6.2.3	Stofftransport	146
7	Diskussion zum Einbau von O, N, C und der Ausscheidungsbildung	170
7.1	Kristallphänomenologie	170
7.1.1	Kristalloberseite	170
7.1.2	Form der Phasengrenze	172

7.2	Sauerstoff	173
7.2.1	Quellen und Senken des Sauerstoffs bis zum Kristallisationsstart .	173
7.2.2	Kristallisationsvorgang: Sauerstoffeinbau in Abhängigkeit von den Prozessparametern	176
7.3	Stickstoff	185
7.3.1	Quellen und Senken des Stickstoffs bis zum Kristallisationsstart .	185
7.3.2	Kristallisationsvorgang: Stickstoffeinbau und Si_3N_4 -Bildung in Ab- hängigkeit von den Prozessparametern	187
7.4	Kohlenstoff	196
7.4.1	Quellen und Senken des Kohlenstoffs bis zum Kristallisationsstart	196
7.4.2	Kristallisationsvorgang: Kohlenstoffeinbau und SiC -Bildung in Ab- hängigkeit von den Prozessparametern	198
7.4.3	Bildung von SiC -Filamenten	205
8	Zusammenfassende Bewertung und Ausblick	209
A	Anhang	216
A.1	Materialdaten zur numerischen Modellierung	216
A.2	Spezifikationen der eingesetzten Spülgase	218
A.3	Löslichkeit von C in der Siliciumschmelze - Ergänzungen	219
A.4	Stickstoffkonzentrationsbestimmung mit Hilfe von FTIR	220
A.5	Ergänzende Charakterisierung der Siliciumnitridtiegelbeschichtung	221
A.6	Simulation	222
A.6.1	Berechnungsprogramm für konvektiven Wärme- und Stofftransport	222
A.6.2	Validierung OpenFOAM mit CrysMAS	222
	Abbildungsverzeichnis	224
	Literaturverzeichnis	227
	Veröffentlichungen	246
	Betreute Studien- und Diplomarbeiten	248
	Danksagung	250
	Lebenslauf	253