

06,12

## **Особенности роста мультикристаллического кремния из металлургического кремния высокой чистоты**

© А.И. Непомнящих, Р.В. Пресняков, И.А. Елисеев,  
Ю.В. Сокольникова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск  
E-mail: ropr@igc.irk.ru

*Поступило в Редакцию 22 марта 2011 г.*

Приведены результаты исследования распределения примесей в зависимости от скорости выращивания блоков мультикремния методом Стокбаргера из рафинированного металлургического кремния. Обнаружено резкое влияние скорости роста на распределение примесей по высоте блока. При скоростях выше 1 см/ч наблюдается срыв фронта кристаллизации и захват примесей. Полученные результаты объясняются концентрационным переохлаждением, возникающим при увеличении скорости роста выше критической для данного типа исходного сырья. Экспериментальным путем определена оптимальная скорость кристаллизации с одновременной эффективной очисткой металлургического кремния от примесей.

Мультикристаллический кремний в последние годы занимает существенную долю в производстве материалов для фотоэлектрических преобразователей [1]. Для обеспечения роста наземной солнечной энергетики и, в частности, сокращения колоссального дефицита кремния на мировом рынке одним из наиболее перспективных направлений, на наш взгляд, является получение мультикристаллического кремния из металлургического кремния высокой чистоты по технологии, разрабатываемой в Институте геохимии СО РАН [2].

Основными критериями оценки пригодности получаемых кристаллов для изготовления фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) являются химический состав и кристаллическая структура кремния. Электрофизические параметры полупроводника, допускающие целесообразность изготовления ФЭП из него, определяются химическим

составом кремния, размером и дефектами зерен слитка, а также типами межзеренных границ [3]. Разрабатываемая нами технология получения мультикремния подразумевает использование тиглей, материалом которых является кварц с нанесенным на него тонким защитным слоем нитрида кремния. Однако применение кварцевых тиглей имеет один недостаток, а именно: кварц реагирует с расплавом кремния, тем самым насыщая кристалл кислородом. Поэтому необходимо увеличить скорость процесса кристаллизации до максимально допустимого значения.

Однако если в качестве сырья использовать рафинированный металлургический кремний, то скорости получения кристаллов полупроводникового кремния абсолютно не приемлемы в нашем случае. При выращивании слитка в хорде увеличения доли закристаллизовавшегося кремния ( $f$ ) процесс сегрегации примеси, находящейся в расплаве в исходной концентрации  $C_0$  соответствует ее коэффициенту распределения и описывается уравнением:

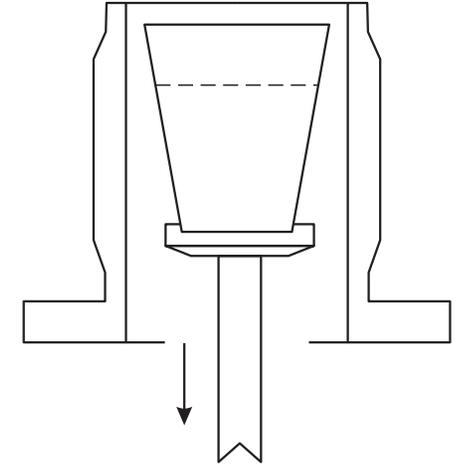
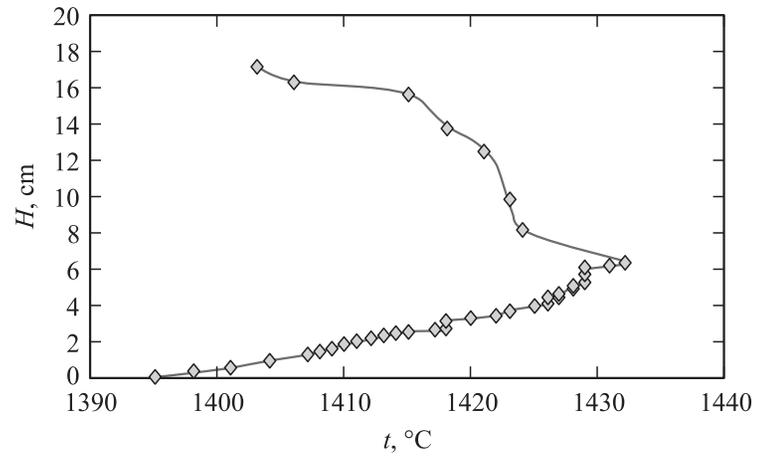
$$C = C_0 k_{eff} (1 - f)^{k_{eff} - 1}. \quad (1)$$

Из другой формулы для  $k_{eff}$  видно, что коэффициент  $k_{eff}$  в реальности зависит от нескольких параметров [4]:

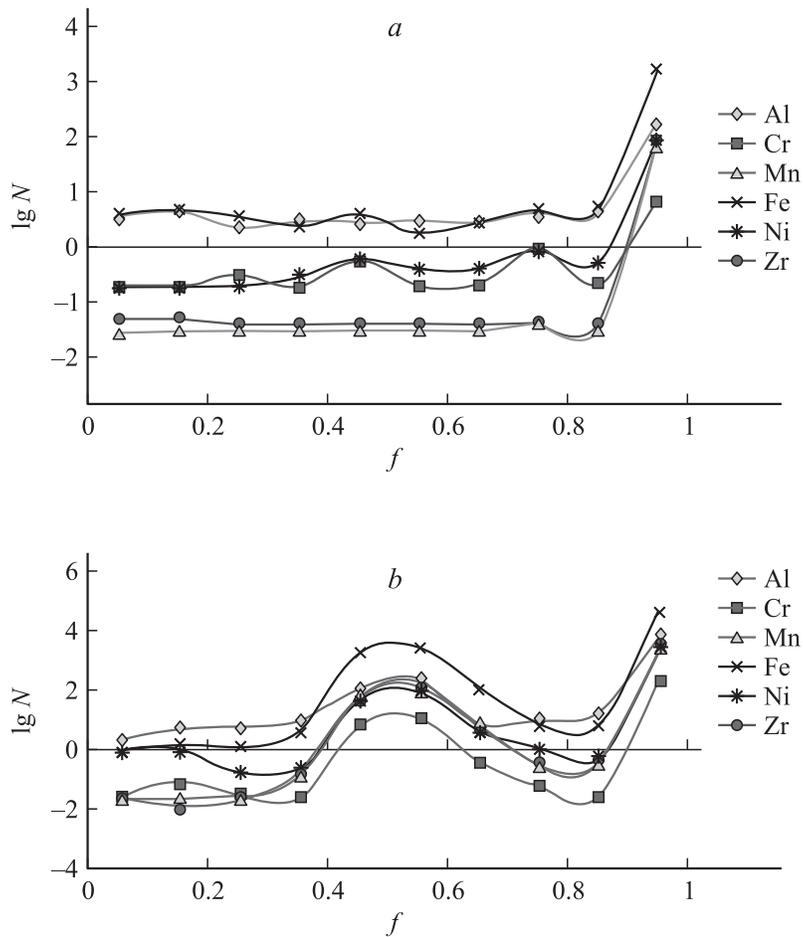
$$k_{eff} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-(V\delta/D)}}, \quad (2)$$

где  $V$  — скорость роста кристалла,  $\delta$  — толщина диффузионного слоя,  $D$  — коэффициент диффузии примеси в расплаве.

Соотношение (2) показывает, что эффективный коэффициент распределения примеси отличается от  $k_0$ , определяемого отношением концентраций примеси в твердой и жидкой фазах, находящихся в равновесии. Рост кристалла происходит в неравновесных условиях даже при умеренных скоростях кристаллизации. Для примесей, оттесняемых фронтом кристаллизации в расплав ( $k_0 < 1$ ), концентрация непосредственно у растущей поверхности превышает концентрацию в объеме расплава. Следовательно,  $k_{eff} > k_0$ , причем по мере ускорения роста кристалла концентрация примеси у поверхности возрастает, а  $k_{eff}$  приближается к единице. При достижении концентрации примеси критического значения происходит ее захват фронтом кристаллизации. Это явление носит название концентрационного переохлаждения и является основной проблемой, не позволяющей вести процесс кристаллизации мультикремния из сырья металлургического сорта с высокой скоростью.



**Рис. 1.** Осевой температурный профиль пустого тигля в тепловом поле нагревателя. Точки, лежащие ниже 6 см, измерены на дне тигля при его рабочей скорости перемещения. В правой части рисунка пунктирной линией показан примерный уровень расплава кремния в тигле объемом 620 мл и верхнем исходном положении подставки ( $H = 6$  см) по отношению к нагревателю.



**Рис. 2.** Изменение концентрации примеси  $[N \cdot 10^{-4} \%$ ] в слитках А, В и С при увеличении доли закристаллизовавшегося кремния  $f$ .

Для отработки режимов роста проводились эксперименты по выращиванию мультикремния методом Стокбаргера с различными скоростями перемещения тигля в тепловом поле (рис. 1). Прочие факторы, такие как осевой температурный градиент порядка  $5^\circ\text{C}/\text{см}$ , масса 1 кг и тип

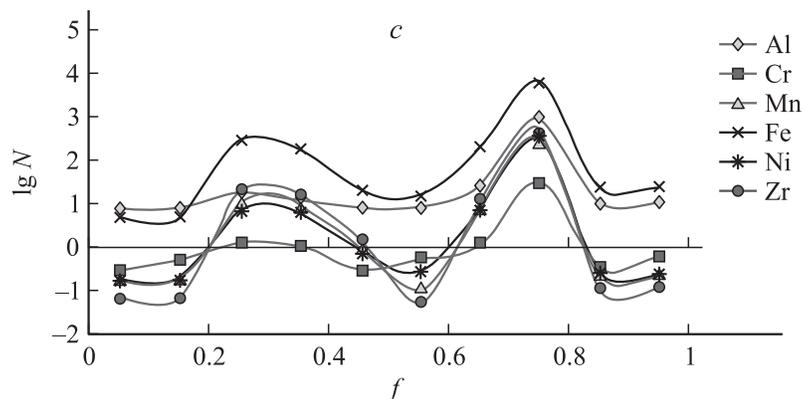


Рис. 2 (продолжение).

исходного сырья, оставались неизменными. Материалом тиглей служил стеклоглерод, который практически не реагирует с жидким кремнием и не ограничивает продолжительность процесса.

Элементный анализ проб кремния проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре высокого разрешения с двойной фокусировкой Element 2 (Finnigan MAT, Германия). Примеси концентрировали путем автоклавного разложения (автоклавный комплекс МКП-03, АНКОН-АТ-2, Россия) проб фтористоводородной и азотной кислотами с последующей отгонкой матричного элемента. Определение содержания аналитов на уровне  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  mass.% задает повышенные требования к чистоте применяемых реагентов, поэтому использовались кислоты Suprapur и Ultrapur (Merck, Германия), а также деионизованная вода с удельным сопротивлением  $> 18.5$  М $\Omega$ /см, полученная с помощью системы Elix-3/Milli-Q (Millipore, Франция). Достоверность полученных результатов оценивали методом добавок и сравнением с аттестованными значениями стандартных образцов кристаллического кремния (ЗАО „Кремний“, г. Шелехов).

В табл. 1 и 2 соответственно приведены исходный состав и результаты послыного определения концентраций характерных примесей в трех слитках, выращенных при разных скоростях. Кристалл А получен

**Таблица 1.** Содержание примесей в рафинированном кремнии [ $N \cdot 10^{-4}$  mass.%]

Элемент	Al	Fe	Mg	Ca	Ti	Mn	Ni	Cu	Zr	B
Концентрация	175	850	11	27	70	35	37	8	30	12

со скоростью роста 5 mm/h. Для кристалла *B* скорость роста составляла 10 mm/h, для *C* — 15 mm/h. На рис. 1 в логарифмическом масштабе построены кривые распределения этих элементов в направлении кристаллизации кремния.

По данным химического анализа образцов можно заключить, что в кристаллах *B* и *C* произошел срыв нормального роста и захват примесей фронтом кристаллизации, что свидетельствует о возникновении концентрационного переохлаждения.

Анализируя кристалл *A*, отметим, что в процессе роста произошла эффективная очистка сырья от металлических примесей. Верхняя часть слитка толщиной около 10 mm, где концентрации примесей превосходят их концентрации в основной части в десятки и даже в сотни раз, может быть механически от нее отделена.

При получении мультикремния методом Стокбаргера из металлургического рафинированного кремния необходимо учитывать высокое содержание примесей. При относительно высоких скоростях роста для сырья такого качества возникает концентрационное переохлаждение, которое резко снижает качество кристалла. Поэтому необходимо снижать скорость кристаллизации.

С другой стороны, использование кварцевых тиглей требует как можно более высоких скоростей роста во избежание заражения кристалла кислородом ( $k_0 > 1$ ), так как даже защитный слой нитрида кремния на внутренней стенке не предохраняет полностью от взаимодействия расплава кремния с кварцем. Экспериментальным путем была определена оптимальная скорость выращивания мультикремния из сырья металлургического сорта в тиглях из стеклоуглерода, которая в нашем случае составила 5–6 mm/h. Оптимальной считается скорость роста, при которой происходит формирование необходимой столбчатой текстуры с одновременной эффективной очисткой сырья.

**Таблица 2.** Распределение примесей металлов вдоль оси роста кристалла [ $N \cdot 10^{-4}$  mass.%]

Кристалл	Элемент	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr		
		Предел обнаружения	2.0	0.2	0.03	1	0.2	0.04	
A	Содержание примесей в пробах от разных частей слитка	4	0.2	0.03	4	0.2	0.05		
		5	<ПО	<ПО	5	0.2	0.05		
		2	0.3	0.03	4	0.2	0.04		
		<ПО	<ПО	<ПО	2	0.3	<ПО		
		<ПО	0.6	0.03	4	0.6	<ПО		
		<ПО	<ПО	<ПО	2	0.4	<ПО		
		3	<ПО	<ПО	3	0.4	<ПО		
		4	0.9	0.04	5	0.8	<ПО		
		4	0.2	0.03	5	0.5	<ПО		
			<b>165</b>	<b>6.9</b>	<b>61</b>	<b>1524</b>	<b>75</b>	<b>77</b>	
B	Предел обнаружения	2	0.006	0.004	0.1	0.3	0.006		
	Содержание примесей в пробах от разных частей слитка	2	0.02	0.02	0.9	0.8	0.02		
		5	0.07	0.02	1.2	0.9	0.01		
		5	0.03	0.02	1.1	0.15	0.02		
		8	0.02	0.1	3.3	0.24	0.14		
		<b>92</b>	<b>5.9</b>	<b>53</b>	<b>1414</b>	<b>40</b>	<b>75</b>		
		<b>188</b>	<b>9.7</b>	<b>96</b>	<b>2353</b>	<b>74</b>	<b>126</b>		
		6	0.3	4.5	99	3.3	4.6		
		8	0.05	0.2	5.4	1.1	0.3		
		12	0.02	0.23	5.0	0.45	0.3		
		<b>5380</b>	<b>143</b>	<b>1665</b>	<b>34709</b>	<b>1472</b>	<b>1559</b>		
		C	Предел обнаружения	16	1	0.2	5	0.2	0.07
			Содержание примесей в пробах от разных частей слитка	< 16	< 1	< 0.2	< 5	0.2	< 0.07
				< 16	< 1	< 0.2	< 5	0.2	0.07
<b>18</b>	<b>1</b>			<b>10.0</b>	<b>290</b>	<b>7.3</b>	<b>19.3</b>		
<b>16</b>	<b>1</b>			<b>7.9</b>	<b>177</b>	<b>5.9</b>	<b>14.0</b>		
< 16	< 1			1.1	20	0.8	1.5		
< 16	< 1			0.1	15	0.3	0.05		
<b>26</b>	<b>1</b>			<b>8.6</b>	<b>189</b>	<b>7.1</b>	<b>11.2</b>		
<b>834</b>	<b>30</b>			<b>296</b>	<b>6103</b>	<b>324</b>	<b>442</b>		
< 18	< 1			< 0.2	< 23	0.3	< 0.1		
< 18	< 1	< 0.2	< 23	0.2	0.1				

## Список литературы

- [1] *Narayanan S.* // *Solar Energy Materials & Solar Cells.* 2002. V. 74. P. 107–115.
- [2] *Непомнящих А.И., Еремин В.П., Красин Б.А., Васильева И.Е., Елисеев И.А., Золотайко А.В., Попов С.И., Сеницкий В.В.* // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2002. № 4. С. 16–24.
- [3] *Красин Б.А., Непомнящих А.И., Мухачев Ю.С., Пресняков Р.В.* // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники.* 2006. № 1. С. 73–75.
- [4] *Пфанн В.* *Зонная плавка* / Пер. с англ. М.: Мир, 1970. 366 с.