

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ПОЛУПРОВОДНИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. SEMICONDUCTORS

*Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 2. С. 95—102.
ISSN 1609-3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-2-95-102*

УДК 621.315.592:548.4

НАПРАВЛЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МУЛЬТИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ ОСЛАБЛЕННОЙ КОНВЕКЦИИ РАСПЛАВА И ГАЗООБМЕНА

© 2015 г. М. А. Гоник

ООО «Центр материаловедения «Фотон»,
ул. Ческа Липа, д. 10, Александров, Владимирская область, 601655, Россия

Впервые методом направленной кристаллизации с использованием погруженного в расплав нагревателя выращен слиток мультикристаллического кремния. Для изучения взаимодействия материала корпуса нагревателя с расплавленным кремнием использован макет нагревателя в виде графитовой пластины, покрытой защитным слоем SiC специальной структуры. В процессе кристаллизации пластина находилась на поверхности расплава и практически полностью перекрывала зеркало расплава. Это существенно снизило интенсивность газообмена между расплавом и атмосферой в печи. В отсутствие свободной поверхности у расплава конвекция Марангони не возникала. Кристалл рос в условиях ослабленной конвекции расплава, особенно на завершающей стадии кристаллизации, когда толщина слоя расплава была значительно меньше поперечного размера тигля. Установлено, что полученный кристалл имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Измеренное удельное сопротивление меняется с высотой слитка от 1 до 1,3 Ом · см, а время жизни неосновных носителей заряда достигает 3,7 нс. С помощью Фурье-ИК-спектроскопии проведено исследование распределения кислорода и углерода по слитку. Показан принципиально иной характер изменения концентрации углерода по высоте слитка по сравнению с типичной линейной зависимостью для метода направленной кристаллизации.

Ключевые слова: направленная кристаллизация, погруженный в расплав нагреватель, мультикристаллический кремний, характеристика, содержание кислорода и углерода.

Введение

Эффективность солнечных элементов напрямую связана с качеством используемого кремния. Чем меньше кристаллических дефектов присутствует в материале, тем выше КПД получаемого элемента. Вместе с тем стоимость производства совершенных монокристаллов значительно выше, чем мультикристаллических слитков и лент. Учитывая этот показатель, качество полученного материала, а также потенциал технологии для ее дальнейшего развития, можно ожидать, что мультикристаллический кремний будет играть всевозрастающую роль. Сказанное подтверждает и современное состояние рынка: ~45—55 % занимает мультикристаллический кремний и 35—45 % — монокристаллический. При этом одной из важнейших задач становится разработка технологий получения мультикристаллического материала из очищенного

исходного металлургического кремния.

Рост кристаллов многокомпонентных систем является по своей сути сложным процессом, так как включает в себя нелинейное взаимодействие течения жидкости, тепло- и массоперенос, учет фазовой диаграммы, а также взаимодействия на микро- и макроуровне. Большинство из этих процессов осложнено действием гравитации.

Аналогично и в процессах очистки при сегрегации компонент конвекция играет крайне важную роль. Конвекцией необходимо управлять. Это поможет максимально усилить эффект очистки в процессе сегрегации, избежать внедрения посторонних фаз, которые присутствуют в металлургическом кремнии, и металлических включений в объем кристаллизующего материала.

Течения в расплаве могут как улучшать, так и ухудшать однородность распределения приме-

Гоник Михаил Александрович — кандидат техн. наук, директор, e-mail: michael.a.gonik@gmail.com.

си в выращиваемом кристалле. С одной стороны, конвекция, способствуя перемешиванию примеси в расплаве, повышает однородность ее распределения. С другой — течения в расплаве переносят примесь и способны нарушить однородность ее распределения в выращиваемых кристаллах, создавая области с локальным избытком или недостатком примеси. В этом смысле течения вредны, и их нужно эффективно подавлять. Особенно вредны колебательные течения в расплаве, так как при таком течении примесь перераспределяется непредсказуемым образом.

Диапазон скоростей течения расплава может меняться от весьма незначительных по величине до турбулентной вынужденной конвекции. В первом случае очень сильные магнитные поля используют для подавления какой-либо конвекции [1] и создания условий, благоприятствующих установлению режима диффузионного переноса. Второй вид конвекции иногда применяют при очистке за счет увеличения массопереноса и, следовательно, сегрегации вблизи фронта кристаллизации.

В последнее время электромагнитное поле используют и при выращивании мультикристаллического кремния для создания и управления вынужденными конвективными течениями [2]. Этим добиваются определенной гомогенизации расплава и отвода нежелательных примесей и включений, таких как углерод и металлические элементы, от фронта кристаллизации. Вместе с тем теоретические исследования [3, 4] и проведенные на их основе эксперименты [5] показали, что можно повысить качество выращиваемого кристалла за счет значительного подавления свободной конвекции. Более того, в методе Бриджмена [5] наблюдали устойчивый монокристаллический рост кремния за счет зародышеобразования в центре плоского дна тигля и формирования кристалла в направлении к периферии дна. А распределение примесей в слитке мультикристаллического кремния существенным образом зависело от скорости кристаллизации. Таким образом, вопрос об альтернативных подходах, позволяющих снизить уровень включений и других дефектов в кристалле, по-прежнему остается открытым и требует специальных исследований.

Их проведение в последнее время стало возможным благодаря реализации метода осевого теплового потока на фронте кристаллизации (ОТФ–метода) для выращивания моно– [6] и мультикристаллического кремния [7]. Речь идет о росте кристалла из тонкого слоя расплава. Такой слой создается за счет использования погруженного в расплав нагревателя [8, 9] и протекает в условиях практически полностью подавленной естественной конвекции и контроля за распределением примесей вблизи фронта кристаллизации. Численное моделирование процесса кристаллизации [10], проведенное для кристалла диаметром 300 мм, показало, что при выращивании

кремния ОТФ–методом может быть достигнуто удовлетворительное радиальное распределение (< 3 %) кислорода и легирующей примеси. Как следует из расчетов теплопереноса при получении слитка кремния размером $800 \times 800 \times 400$ мм³ методом направленной кристаллизации [11], использование погруженного ОТФ–нагревателя позволяет не только получить благоприятную форму фронта кристаллизации, но и более высокое значение осевого градиента вдоль него. В условиях однородного распределения примеси в расплаве и слабой ламинарной конвекции вблизи фронта кристаллизации можно ожидать низкого уровня включений и дефектов в самом кристалле кремния.

Общей проблемой при получении мультикристаллического кремния является высокое содержание в нем кислорода и углеродсодержащих элементов, которые снижают эффективность солнечных батарей [12]. Их присутствие и окончательное распределение в слитке существенным образом обусловлены газообменом соединений SiO и CO между расплавом кремния, выращиваемого в тиглях из плавленного кварца, и рабочей средой камеры [13]. Графитовые части печи после взаимодействия с монооксидом кремния являются главным источником углерода в выросшем кристалле. Для предотвращения интенсивного потока CO к поверхности расплава в последнее время применяют крышки различных конструкций. Чем меньше расстояние между крышкой и зеркалом расплава, т. е. чем меньше зазор, через который поступает монооксид углерода, тем меньше концентрация углерода в расплаве [14]. Однако дальнейшее уменьшение этого расстояния лимитировано тепловым расширением кремния при затвердевании расплава.

Ниже представлены результаты выращивания мультикристаллического кремния методом направленной кристаллизации в присутствии погруженного нагревателя. В такой конфигурации кремний получен впервые. Поэтому основное внимание уделено в первую очередь подготовке и проведению эксперимента. При реализации эксперимента были созданы условия пониженного газообмена между расплавом в тигле и рабочей средой. Интенсивность конвекции в процессе кристаллизации менялась. Поэтому полученный материал отличался от стандартного.

Аппаратура и техника эксперимента

На рис. 1, а (см. вторую стр. обложки) представлена схема ОТФ–метода, который детально был описан ранее в работах [9, 15]. Идея его реализации для выращивания мультикристаллического кремния заключается в установке погруженного нагревателя непосредственно на пластину кремния. Эта пластина размещена на дне тигля и служит затравочным материалом, а перед началом кристаллизации она контролируется подплавляется. Рост осуществля-

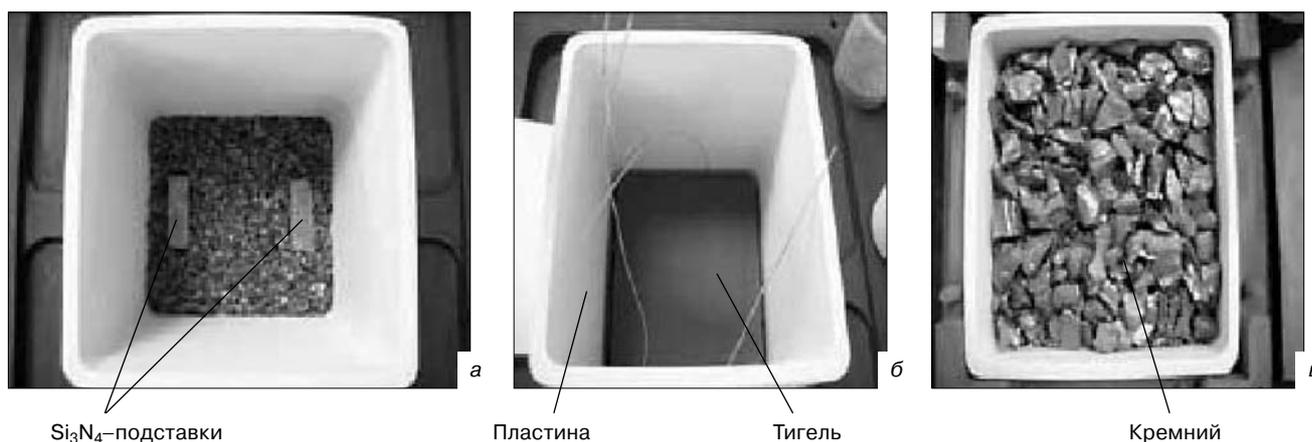


Рис. 2. Процедура загрузки в тигель шихты и подставок (а), пластины (б), кусков кремния (в)
 Fig. 2. Loading of (a) Charge and Supports, (b) Plate and (c) Silicon Pieces into the Crucible

ется из шихты кремния, загруженной в тигель поверх ОТФ-нагревателя и расплавленной до начала кристаллизации.

Эксперимент проводили в Институте Фраунгофера ISE (г. Фрайбург, Германия) на печи MultiCrystallizer VGF 732 Si производства компании PVA TePla. Для кристаллизации использовали кварцевый тигель формата G1 фирмы Vesuvius (рис. 2), изнутри защищенный стандартным Si₃N₄-покрытием. В качестве ОТФ-нагревателя использовали его макет в виде сплошной графитовой пластины высотой 30 мм, которая была покрыта защитным слоем SiC, имеющим особую нанокристаллическую структуру [16]. Загрузка кремния, который дополнительно легировали бором до концентрации, обеспечивающей удельное сопротивление в слитке на уровне 1 Ом·см, составила ~ 14 кг. Макет ОТФ-нагревателя (см. рис. 1, а, вторая стр. обложки) укладывали на две подставки из пористого Si₃N₄, чтобы обеспечить начальный зазор от дна тигля в 30 мм, который заполняли мелкой фракцией кремния. Поверх пластины был загружен кремний большими кусками.

Направленную кристаллизацию осуществляли в вертикальном градиенте температуры (с преимущественным выделением мощности на верхнем плоском нагревателе печи) по стандартной схеме без специального учета в реализованном температурном режиме наличия пластины. После расплавления всей шихты пластина всплыла, перекрыв собой практически все зеркало расплава (см. рис. 1, в, вторая стр. обложки). Высота расплава в тигле составила ~100 мм. Транспорт газообразного монооксида кремния и кислорода из расплава в окружающую среду (и обратно) осуществлялся через предусмотренный между пластиной и тиглем зазор, составлявший ~15 мм по всему периметру тигля.

Для сравнения характера тепло- и массопереноса в процессе кристаллизации проводили численные расчеты с использованием пакета RealSIM для реальной геометрии эксперимента и двух случаев: с ОТФ-пластиной и без нее.

Полученный слиток был сначала раскроен на две половины вдоль направления роста для визуального изучения его структуры. Дефекты в объеме исследовали с помощью ИК-спектров пропускания, также проводили измерения электропроводности материала и времени жизни неосновных носителей заряда. Содержание углерода и кислорода в кремнии определяли методом ИК-Фурье-анализа. Для этого слиток был дополнительно разрезан вдоль и поперек на блоки толщиной 20 мм, из которых были приготовлены пластины толщиной 2 мм.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены изображения слитка мультикристаллического кремния, выращенного с использованием графитовой пластины в качестве макета ОТФ-нагревателя. Внешний осмотр графитовой пластины, освобожденной местами от кремния (см. рис. 3, в), не показал каких-либо изменений качества ее поверхности. Не наблюдается никаких следов возможных химических процессов и в графите под защитным слоем.

Слиток кремния (рис. 4, а, вторая стр. обложки) имеет ярко выраженную столбчатую структуру с достаточно большим размером зерна. На дне тигля хорошо видны подставки из нитрида кремния, а в самой верхней части слитка — трещины (см. рис. 4, б, вторая стр. обложки). Последние, по-видимому, связаны с присутствием пластины при затвердевании последней порции кремния. На высоте 40 мм видна небольшая область включений, возможно, карбида кремния. Измеренные параметры слитка соответствуют среднему качеству мультикристаллического кремния. Удельное сопротивление — в диапазоне от 1 до 1,3 Ом·см, а время жизни неосновных носителей достигало 3,7 мкс в его верхней части.

Содержание кислорода и углерода в объеме кристалла можно проследить по данным таблицы, построенной по результатам работы [17]. Измерения проводили в пластинах, вырезанных из средней



Рис. 3. Слиток кремния до (а) и после (б) раскроя и графитовая пластина (в)

Fig. 3. Silicon Ingot (a) Before and (b) After Cutting and (c) Graphite Plate

части слитка кремния вертикально и из верхней его части горизонтально. На рис. 5, а представлены данные по содержанию кислорода и углерода по высоте слитка для его центральной зоны. Содержание кислорода в выращенном слитке незначительно выше, чем в «образцовом» (наилучшем) слитке, полученном в ISE. Концентрация углерода в выращенном слитке также выше. Это было ожидаемо, так как в расплаве находилась испытуемая пластина, являющаяся потенциальным источником углерода. Однако характер распределения углерода по высоте слитка нетипичен для роста кремния методом направленной кристаллизации, когда концентрация от дна слитка до его вершины возрастает почти на порядок [13].

Измеренная концентрация углерода первое время почти не менялась, а потом с высоты кристалла примерно в 40 мм слегка падала, достигая в конце роста значений, близких к образцовому слитку. Сказанное может быть проиллюстрировано рис. 5, в, на котором, помимо исходных данных для углерода

(кривые 1 и 2), показана кривая 3, представляющая собой набор значений, вычисленных как разница между соответствующими данными кривых 1 и 2.

Очевидно, что кривая 3 определяет вклад в общее содержание углерода в слитке графитовой пластины, покрытой защитным слоем SiC, по мере роста кристалла кремния. На первом этапе (примерно до 30 мм выросшего кристалла) поступление углеродосодержащих продуктов в расплав и, следовательно, в кристалл из пластины значительно (см. рис. 5, б), превышая обычное содержание углерода в кремнии в ~5 раз. Однако в дальнейшем поступление углерода из пластины резко снижается. Оно не превышает самый минимальный уровень углерода в слитке, достигнутый когда-либо на этой печи при используемой технологии направленной кристаллизации. Иными словами, первое время пластина является интенсивным источником поступления углерода в расплав. Затем происходит ее «пассивация», и поступление углеродосодержащих продуктов из нее практически прекращается.

Содержания кислорода и углерода в пластинах, вырезанных из средней части слитка кремния вертикально и из верхней его части горизонтально

[Oxygen and Carbon Concentrations in Plates Cut from Silicon Ingot Middle Part in the Vertical Direction and from Ingot Top Part in the Horizontal Direction]

Положение на пластине, мм	Вертикальная пластина				Горизонтальная пластина					
	Кислород, ppm		Углерод, ppm		Кислород, ppm			Углерод, ppm		
	Правый край	Левый край	Правый край	Левый край	Правый край	Середина	Левый край	Правый край	Середина	Левый край
0	Верх слитка				Внутренняя область слитка					
1	4,1394	4,1915	11,3293	12,1929	5,5673	5,6333	5,6734	13,4298	14,7031	14,1798
2	4,3830	4,1876	12,0563	11,9878	5,4403	5,6108	5,6823	14,9599	13,8603	14,5061
3	4,6616	4,7010	11,2349	11,4046	5,5494	5,6116	5,6909	13,5242	13,8533	15,3862
4	4,6894	4,6433	14,4920	13,5110	5,5496	5,6643	5,7835	13,9589	13,9968	14,8655
5	5,5971	5,5964	14,4309	14,7147	5,5201	5,6273	5,7089	13,9490	15,0134	14,1822
6	6,2362	6,2633	16,1463	16,3780	5,6118	5,7441	5,7876	14,6088	15,4487	14,7347
7	7,8037	7,6904	14,6400	14,0491	5,5747	5,7332	5,7989	15,2367	15,1113	14,6485
8	11,1986	11,1707	14,2335	13,883	Внешняя сторона слитка					
8,5	13,2625	14,9223	12,0421	11,1846						
8,7	Низ слитка									

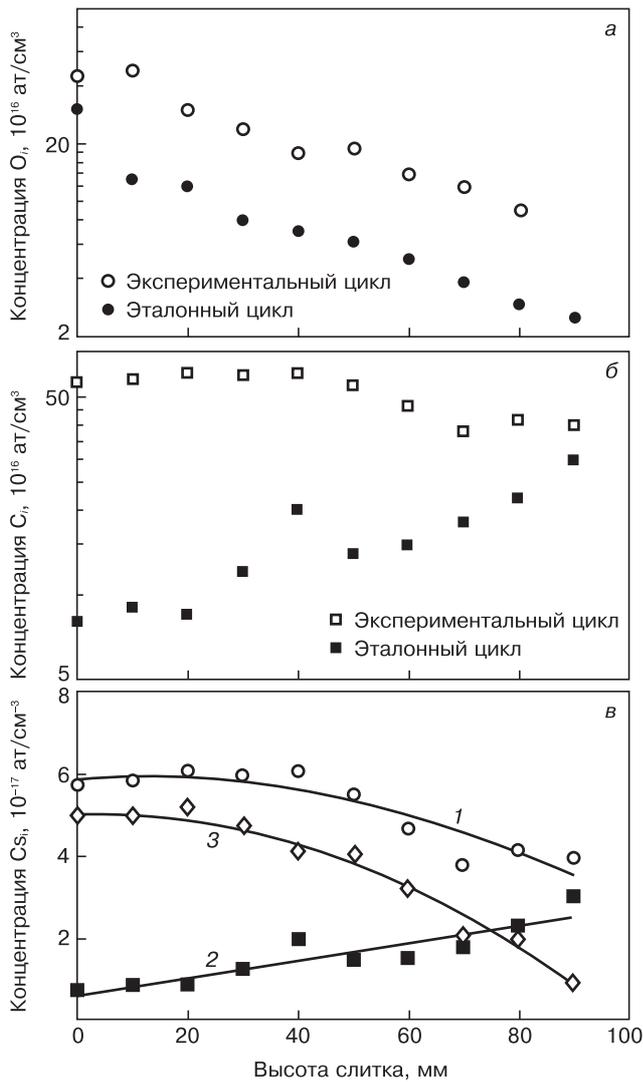


Рис. 5. Изменение по высоте слитка кремния концентрации кислорода (а) и углерода (б), а также вклад испытываемой пластины в содержание углерода: в: 1 — эксперимент; 2 — «образцовый» слиток; 3 — разница этих значений

Fig. 5. Change in (a) Oxygen and (b) Carbon Concentrations in Silicon Ingot Height and Test Plate Contribution to Carbon Concentration: (c): (1) experiment, (2) reference ingot and (3) difference

При таких обстоятельствах можно предположить, что повторное применение пластины уже не будет влиять каким-либо образом на общий фон углерода в кремнии. Подобный эффект пассивации, например для материалов тигля, хорошо известен. В частности, для драгоценных металлов (платина, платина—родий) является установленным фактом значительное снижение поступления кислорода и других загрязняющих элементов из тиглей при многократном выращивании в них монокристаллов.

Результаты расчетов тепло- и массопереноса в процессе кристаллизации указывают на незначительное отличие формы фазовой границы и характера теплообмена в расплаве и тигле на начальной стадии роста [7]. Аналогично несильно отличаются и потоки в расплаве. Некоторое снижение скорости

течения наблюдается вблизи свободной поверхности расплава, что вызвано присутствием пластины. Безусловно, ближе к концу цикла характер течения существенно изменился. Рост осуществлялся из тонкого слоя расплава с практически закрытой свободной поверхностью, исключающей возникновение конвекции Марангони. Разница по затрате мощности при кристаллизации составила менее 1 %. Это и подтверждает факт благоприятного результата кристаллизации без каких-либо изменений в стандартном режиме.

Расчеты не показали заметного снижения содержания включений карбида кремния в кремнии, что можно было ожидать благодаря существенному снижению газообмена между рабочей средой в камере и расплавом, почти полностью перекрытым пластиной. Такой результат может быть объяснен тем, что при моделировании использовали стандартные значения растворения карбида кремния в расплавленном кремнии. Тогда как для нанесенной на пластину структуры SiC следует брать более низкие значения растворимости. В целом, чтобы получить полное представление об эффекте перекрытия зеркала расплава от потока CO плавающей пластиной, необходимо на следующем шаге расчетов учесть в модели газообмен между расплавом и пространством печи.

Вместе с тем нет никаких оснований говорить о явном внедрении примесных элементов из пластины в кремний. Косвенно это подтверждают результаты исследования образцов монокристаллического кремния [18], выращенного модифицированным методом плавающей зоны [15]. В этом методе применяется ОТФ-нагреватель, изготовленный также из графита и покрытый аналогичным образом карбидом кремния. Об отсутствии посторонних примесей говорят результаты фотолюминесцентной спектроскопии. Качество выращенных монокристаллов кремния выше по сравнению с материалом затравки, приготовленной из монокристалла, полученного стандартным методом Чохральского. Содержание в кремнии кислорода и углерода, определенное с помощью Фурье-ИК-спектроскопии, составило $[O_i] < 0,5$ ppm и $[C] = 5,2 \pm 6$ ppm соответственно. Это лишь немногим превышает уровень этих примесей в монокристаллах кремния, выращенных методом вертикальной зонной плавки.

Можно сделать однозначный вывод о пригодности испытанного покрытия при выращивании мульткристаллического кремния для защиты графитовой оснастки ОТФ-нагревателя от агрессивного воздействия расплава. Более того, можно считать перспективным использование такого карбидокремниевое покрытие и для изготовления тигля. При положительном результате возможно получение кремния с существенно более низким содержанием кислорода в кремнии, что весьма актуально. Сегодня многие исследователи работают над решением этой проблемы.

Качество выращенного мультикристаллического кристалла по своим параметрам вполне удовлетворяет спецификации на солнечный кремний (SEMI PV 17–0611). Однако надо отметить, что в среднем по слитку оно уступает кремнию, полученному методом направленной кристаллизации из шихты электронного качества. В большей части слитка время жизни неосновных носителей заряда составило ~1 мкс. Это примерно на порядок ниже типичных характеристик кремния, предлагаемого рынком. По-видимому, это связано с возможным загрязнением расплава материалом подставок, на которые первоначально устанавливали графитовые пластины. Они находились в расплаве и могли загрязнять его от момента расплавления шихты до кристаллизации нижней части слитка. Так, например, в работе [19] было непосредственно установлено влияние азота в кремнии, поступающего из нитрида кремния, на деградацию времени жизни неосновных носителей заряда. Кроме того, время жизни в верхней части слитка (см. рис. 4, вторая стр. обложки) примерно в 5 раз выше, чем в нижней половине. Это никогда не наблюдается в мультикристаллическом кремнии, полученном традиционным способом. Единственным объяснением этому может быть заметное улучшение самой структуры кристалла, который сформировался в условиях ослабленной конвекции по мере уменьшения слоя расплава между фронтом кристаллизации и пластиной, находящейся на поверхности расплава. Эта часть кристалла составила последние 30–40 мм слитка, т. е. ~1/3 его общей высоты. Число Грасгофа, характеризующее интенсивность естественной конвекции, определяется кубической функцией от высоты слоя расплава. Учитывая это, можем заключить, что интенсивность конвекции на завершающем этапе кристаллизации была в ~20–100 раз слабее, чем в начале кристаллизации. В случае конвекции Рэлея–Бенара она возникает при нагреве плоского слоя снизу под действием вертикального градиента температуры. А в рассматриваемом случае движущей силой появления неустойчивости при нагреве сверху является радиальный перепад температуры [20]. Применение погруженного нагревателя позволяет эффективно контролировать эту величину и, таким образом, еще больше снизить вклад естественной конвекции в теплоперенос при выращивании мультикристаллического кремния ОТФ–методом.

Заключение

Методом направленной кристаллизации впервые с использованием погруженного нагревателя получен слиток мультикристаллического кремния. Взятая в качестве макета ОТФ–нагревателя графитовая пластина была покрыта карбидокремниевым защитным слоем специальной структуры. В процессе кристаллизации она находилась на поверхности

зеркала расплава, перекрывая его почти полностью и снижая тем самым газообмен между расплавом и рабочей средой печи. Установлено, что интенсивность конвекции в расплаве была снижена в первую очередь за счет отсутствия конвекции Марангони на поверхности расплава. Кроме того, последняя порция слитка кристаллизовалась в условиях слабой конвекции, так как происходила в тонком слое расплава между фронтом кристаллизации и дном пластины. Обнаружено, что эта часть слитка характеризуется существенно более высокими значениями времени жизни неосновных носителей заряда. Это связано с более благоприятными условиями кристаллизации в условиях слабой ламинарной конвекции. Полученные результаты позволили оценить оптимальную высоту слоя расплава при росте кремния с использованием погруженного нагревателя в 30–40 мм и рекомендовать ее для тигля формата G1 с размером в поперечнике 220 мм.

Установлено, что уровень содержания кислорода и углерода в слитке несколько превышает их концентрацию в эталонных образцах, полученных на этой же печи без использования ОТФ–нагревателя. Однако он находится в пределах требований, предъявляемых к материалу для солнечной энергетики на основе кремния. Интересным является принципиально иной характер изменения концентрации углерода по высоте слитка. Она, в отличие от типичной для метода направленной кристаллизации, не только не растет с высотой, но даже несколько снижается. Это говорит об ином механизме физико–химических процессов, протекающих в условиях существенно пониженного газообмена между расплавом и рабочей средой камеры.

На следующем этапе работы предполагается провести эксперименты с действующим ОТФ–нагревателем, чтобы обеспечить рост мультикристаллического кремния из тонкого слоя расплава на протяжении всего цикла кристаллизации. Для снижения поступления из материала корпуса нагревателя примесей в расплав, в том числе содержащих углерод, нагреватель будет предварительно выдержан в расплавленном кремнии до начала ростового эксперимента.

Библиографический список

1. von Ammon, W. Application of magnetic fields in industrial growth of silicon single crystals / W. von Ammon, Yu. Gelfgat, L. Gorbunov, A. Mühlbauer, A. Muiznieks, Y. Makarov, J. Virbulis, G. Müller // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD. – Riga, 2005. – P. 41–54.
2. Nouri, A. Control of multicrystalline photovoltaic silicon solidification by using a travelling magnetic field / A. Nouri, Y. Delanoy, K. Zaïdat // Proc. PAMIR Conf. – Borgo (France), 2011.
3. Цивинская, Ю. С. Управление процессами массопереноса при получении поликристаллического кремния методом Бриджмена / Ю. С. Цивинская, В. Н. Попов // Изв. Томского политехн. ун-та. – 2012. – Т. 320, № 2. – С. 140–144.
4. Антонов, П. В. Численное моделирование сопряженного теплообмена при получении слитков кремния методом Бриджмена / П. В. Антонов, В. С. Бердников // Тр. Междунар. конф. «Современные проблемы прикладной математики и механики: теория, эксперимент и практика». – Новосибирск, 2011.

5. **Пресняков, Р. В.** Выращивание мультикристаллического кремния на основе металлургического кремния высокой чистоты: автореф. дисс. ... канд. техн. наук / Р. В. Пресняков. – Иркутск, 2013.
6. **Gonik, M. A.** Silicon crystal growth by the modified FZ technique / M. A. Gonik, A. Cröll // *CrystEngComm*. – 2013. – V. 15, N 12. – P. 2287–2293. DOI: 10.1039/C2CE26480C.
7. **Gonik, M.** Material development for directional solidification of multicrystalline silicon by AHP method / M. Gonik, S. Riepe, C. Schmid, A. Smirnov // *Proc. ICCG-17*. – Warsaw (Poland), 2013.
8. **Ostrogorsky, A. G.** Single-crystal growth by the submerged heater method / A. G. Ostrogorsky // *Meas. Sci. Technol.* – 1990. – V. 1. – P. 463–464.
9. **Golyshev, V. D.** A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determination thermal conditions / V. D. Golyshev, M. A. Gonik // *Cryst. Prop. and Preparation*. – 1991. – V. 36–38. – P. 623.
10. **Марченко, М. П.** Моделирование процесса выращивания Si методом ОТФ / М. П. Марченко, В. Д. Гольшев, М. А. Гоник, И. В. Фрязинов // Тез. докл. III Нац. конф. по выращиванию кремния. – М., 2003. – С. 64–66.
11. **Gonik, M. A.** Application of the submerged AHP heater for the growing of the multi-crystalline silicon / M. A. Gonik, A. I. Nepomnyaschih, V. V. Kalaev, A. D. Smirnov // *Abstr. ACCGE-17 Conf.* – Lake Geneva (Wisconsin, USA), 2009.
12. **Breitenstein, O.** Shunt types in crystalline silicon solar cells / O. Breitenstein, J. P. Rakotoniaina, M. H. Al Rifai, M. Werner // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* – 2004. – V. 12, N 7. – P. 529–538. DOI: 10.1002/pip.544.
13. **Reimann, C.** About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feed stock / C. Reimann, M. Trempe, J. Friedrich, G. Mueller // *J. Cryst. Growth*. – 2010. V. 312, N 9. – P. 1510–1516. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.02.003.
14. **Gao, B.** Crystal growth of high-purity multicrystalline silicon using a unidirectional solidification furnace for solar cells / B. Gao, X. J. Chen, S. Nakano, K. Kakimoto // *J. Cryst. Growth*. – 2010. V. 312, N 9. – P. 1572–1576. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.01.034.
15. **Гоник, М. А.** К возможности выращивания объемных кристаллов Si–Ge методом ОТФ / М. А. Гоник, А. Cröll // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. – 2013. – № 3. – С. 12–19.
16. **Филонов, К. Н.** Новый способ получения наноструктурированных карбидокремниевых покрытий / К. Н. Филонов, В. Н. Курлов, Н. В. Классен, Е. А. Кудренко, Э. А. Штейнман // Изв. РАН, сер. физ. – 2009. – Т. 10. – С. 1457–1459.
17. **Belmann, M.** Personal communication, 2013.
18. **Binetti, S.** Silicon sample for PV application grown under reduced melt convection / S. Binetti, M. Gonik, A. Le Donne, A. Cröll // *J. Cryst. Growth*. – 2015. – V. 417, N 5. – P. 9–15. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.11.039.
19. **Binetti, S.** Effect of nitrogen contamination by crucible encapsulation on polycrystalline silicon material quality / S. Binetti, M. Acciarri, C. Savigni, A. Brianza, S. Pizzini, A. Musinu // *Mater. Sci. and Eng. B*. – 1996, V. 36, N 1. – P. 68–72. DOI: 10.1016/0921-5107(95)01268-0.
20. **Müller, G.** Convection and inhomogeneity in crystal growth from the melt / G. Müller. – Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 1988. – V. 12. – 136 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9_1

Автор благодарит Ш. Рипе и К. Шмид (Институт Фраунгофера ISE, Фрайбург) за помощь в проведении эксперимента и характеризацию образцов, а также А. Смирнова (STR Group Ltd., Санкт-Петербург) за моделирование процесса ОТФ–кристаллизации.

Работа проведена при частичной поддержке компанией «Роберт Бош».

Статья поступила в редакцию 21 августа 2014 г.

ISSN 1609–3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki* = *Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 2, pp. 95–102.

Directional Crystallization of Multicrystalline Silicon in a Weak Melt Convection and Gas Exchange

Michael A. Gonik¹ — Cand. Sci. (Eng.), Director (michael.a.gonik@gmail.com).

¹*Centre for Material Researches «Photon»,
10 Cheska Lipa Str., Aleksandrov, Vladimir Region 601655, Russia*

Abstract. For the first time silicon was grown by means of directional crystallization and using the submerged into the melt heater multi-crystalline. To study interaction of the heater casing material with molten silicon we used the model of the heater in the form of a graphite plate coated with a protective layer of SiC of the special structure. During the crystallization, the plate was on the melt surface and almost completely overlaid the surface of the melt, thereby significantly reducing the intensity of gas exchange between the melt and the atmosphere in the furnace. The absence of a free surface of the melt resulted in the absence of Marangoni convection, and the crystal grew under the conditions of reduced melt convection, especially at the final stages of crystallization, when the thickness of the melt layer was much less than the cross size of the crucible. The crystal structure has a strongly pronounced columnar structure; measured data on resistivity varies over the ingot height from 1 to 1.3 Ω·cm, and the lifetime of minority carriers is about 3.7 μs. FTIR studies of a carbon content showed the longitudinal distribution to fundamentally differ from the linear dependence typical for the method of directional crystallization.

Keywords: directional crystallization, the submerged into the melt heater, multi-crystalline silicon, characterization, oxygen and carbon content.

References

1. von Ammon W., Gelfgat Yu., Gorbunov L., Mühlbauer A., Muiznieks A., Makarov Y., Virbulis J., Müller G. Application of magnetic fields in industrial growth of silicon single crystals, *The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD*. Riga, 2005. Pp. 41–54.
2. Nouri A., Delannoy Y., Zaïdat K. Control of multicrystalline photovoltaic silicon solidification by using a travelling magnetic field. *In proceeding of: PAMIR*. Borgo (France), 2011.
3. Tsivinskaya Y. S., Popov V. N. Control of mass transfer processes in solidification of polycrystalline silicon by Bridgman technique. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo universiteta = Bulletin of University of Tomsk*. 2012, vol. 320, no. 2, pp. 140–144. (In Russ).
4. Antonov P. V. Berdnikov V. S. Numerical modeling of coupled heat exchange in solidification of the silicon ingots by Bridgman technique. *Trudy Mezhdunarodnoi konferentsii. Sovremennye problemy prikladnoi matematiki i mehaniki: teoriya, eksperiment i praktika = Proceedings of Int. Conference. Modern problems of applied mathematics and mechanics: theory, experiment and practice*. Novosibirsk, 2011. (In Russ).
5. Presnyakov R. V. Vyraschivanie multikristallicheskogp kremnia na osnove metallurgicheskogo kremnia vysokoi chistoty: avtoref. diss. ... kand. tech. n. [Crystal growth of multi-crystalline silicon on the basis of the high-purity metallurgical silicon PhD (Tech.– Sci.)]. Irkutsk, 2013. (In Russ).
6. Gonik M. A., Cröll A. Silicon crystal growth by the modified FZ technique. *CrystEngComm*. 2013, vol. 15, no. 12, pp. 2287–2293. DOI: 10.1039/C2CE26480C

7. Gonik M., Riepe S., Schmid C., Smirnov A. Material development for directional solidification of multicrystalline silicon by AHP method. In *proceedings of ICCG-17*. Warsaw (Poland), 2013.
8. Ostrogorsky A. G. Single-crystal growth by the submerged heater method. *Meas. Sci. Technol.*, 1990, vol. 1, pp. 463–464.
9. Golyshv V. D., Gonik M. A. A temperature field investigation in case of crystal growth from the melt with a plane interface on exact determination thermal conditions. *Cryst. Prop. and Preparation*, 1991, vol. 36–38, p. 623.
10. Marchenko M. P., Golyshv V. D., Gonik M. A., Fryazinov I. V. Modeling of the process of Si crystal growth by AHP method. *Tezisy dokladov 3 Natsionalnoy konferentsii po vyrashivaniyu kremnia = Abstracts of the 3rd National conference of silicon crystal growth*. Moscow, 2003. Pp. 64–66. (In Russ).
11. Gonik M. A., Nepomnyaschih A. I., Kalaev V. V., Smirnov A. D. Application of the Submerged AHP Heater for the Growing of the Multi-crystalline Silicon. *Abstracts of the ACCGE-17 Conf*. Lake Geneva (Wisconsin, USA), 2009.
12. Breitenstein O., Rakotoniaina J. P., Al Rifai M. H., Werner M. Shunt types in crystalline silicon solar cells. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2004, vol. 12, no. 7, p. 529–538. DOI: 10.1002/pip.544
13. Reimann C., Trempa M., Friedrich J., Mueller G. About the formation and avoidance of C and N related precipitates during directional solidification of multi-crystalline silicon from contaminated feed stock. *J. Cryst. Growth*, 2010, vol. 312, no. 9, pp. 1510–1516. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.02.003
14. Gao B., Chen X.J., Nakano S., Kakimoto K. Crystal growth of high-purity multicrystalline silicon using a unidirectional solidification furnace for solar cells. *J. Cryst. Growth*. 2010, vol. 312, no. 9, pp.1572–1576. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.01.034
15. Gonik M. A., Gonik M. A., Cröll A. Si-Ge crystal growth by AHP method. *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tehniki = Materials of electronic technology*. 2013, no. 3, pp. 12–19. (In Russ).
16. Filonov K. N., Kurlov V. N., Klassen N. V., Kudrenko E. A., Shteinman E. A. Peculiarities of nanostructured silicon carbide films and coatings obtained by novel technique. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya = Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2009, vol. 73, no. 10, pp. 1457–1459. (In Russ).
17. Belmann M. Personal communication, 2013.
18. Binetti S., Gonik M., Le Donne A., Cröll A. Silicon sample for PV application grown under re-duced melt convection. *J. Cryst. Growth*. 2015, vol. 417, no. 5, pp. 9–15. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.11.039
19. Binetti S., Acciarri M., Savigni C., Brianza A., Pizzini S., Musinu A. Effect of nitrogen con-tamination by crucible encapsulation on polycrystalline silicon material quality. *Materials Science and Engineering B*. 1996, vol. 36, no. 1, pp. 68–72. DOI:10.1016/0921-5107(95)01268-0.
20. Müller G. *Convection and inhomogeneity in crystal growth from the melt*. Berlin;Heidelberg: Springer-Verlag, 1988. Vol. 12, 136 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73208-9_1

Acknowledgements.

The Author wishes to thank S. Ripe and K Schmidt (Fraunhofer Institute, Freiburg) for help in experiments and specimen characterization as well as A. Smirnov (STR Group Ltd, St.Petersburg) for OTF crystallization Simulations. The work was partially supported by Robert Bosch Co.

Received August 21, 2014