

Научная статья
УДК 621.315.592.1

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-15-29>



Взаимодействие примесей при выращивании mc-Si на основе UMG-Si

Роман Валерьевич Пресняков, Светлана Михайловна Пещерова,
Анастасия Геннадьевна Чуешова, Валерий Алексеевич Бычинский,
Александр Иосифович Непомнящих

Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Российская Федерация
Автор, ответственный за переписку: Пресняков Роман Валерьевич, gorr81@mail.ru

Аннотация. Предметом настоящего исследования является взаимосвязь химического состава и электрофизических свойств слитков мультикристаллического кремния р- и n-типа на основе металлургического кремния чистоты 99,99 ат.%. Целью работы является оценка роли примесных взаимодействий при получении мультикремния вертикальным методом Бриджмена для понимания пути эффективного управления этим процессом. Были проведены расчеты фазовых равновесий в системах кремний–все примеси и кремний–примесь–кислород на основе минимизации энергии Гиббса в программном комплексе «Селектор». Исследовали ранговые корреляции концентраций различных примесей между собой, а также с удельным электрическим сопротивлением (УЭС) и временем жизни неравновесных носителей заряда (ВЖ ННЗ) в направлении роста кристалла. Парные корреляции профилей распределения элементов рассматривались исходя из роли основного фактора, которым является соотношение растворимостей индивидуальной примеси в твердом или жидком кремнии (k_0), а также с позиции прямого взаимодействия двух элементов друг с другом. В целом установлено, что из величины k_0 для двух индивидуальных примесей в кремнии вовсе не следует парная корреляция их профилей распределения в слитке. Существенное влияние на профили распределения в мультикремнии примесей с $k_0 \rightarrow 0$ оказывает фактор связывания части примеси в форму, в которой она переходит в растущий кристалл как минимум «беспрепятственно». Связывание может быть обусловлено взаимодействием примеси в расплаве с кислородным фоном, сегрегацией примеси на границах зерен и ее захватом фронтом кристаллизации в составе жидкого включения. Заметную корреляцию профилей распределения примесей в слитке кремния показали пары, элементы которых не взаимодействуют с образованием химических соединений в интервале температур 25–1413 °С. Расчет фазовых равновесий в системе кремний–все примеси выявил возможность образования в расплаве твердых фаз VB_2 , TiB_2 , ZrB_2 и Mg_2TiO_4 .

Ключевые слова: мультикристаллический кремний, рафинированный металлургический кремний, направленная кристаллизация, взаимодействие примесей, электрофизические свойства

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИГХ СО РАН (проект № 0284-2021-0004 «Материалы и технологии для разработки радиационных детекторов, люминофоров и оптических стекол»).

Для цитирования: Пресняков Р. В., Пещерова С. М., Чуешова А. Г., Бычинский В. А., Непомнящих А. И. Взаимодействие примесей при выращивании mc-Si на основе UMG-Si // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т. 12. N 1. С. 15–29. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-15-29>.

Impurity-impurity interaction during the growth of UMG-Si-based mc-Si

Roman V. Presnyakov, Svetlana M. Peshcherova,
Anastasiya G. Chueshova, Valerii A. Bychinskii,
Aleksandr I. Nepomnyashchikh

Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Corresponding author: Roman V. Presnyakov, ropr81@mail.ru

Abstract. This article investigates the relationship between the chemical composition and electrophysical properties of *p*- and *n*-type multicrystalline silicon ingots based on metallurgical silicon with a purity of 99.99 at.%. In particular, the role of impurity-impurity interactions in the production of multisilicon by the Bridgman vertical method is evaluated in order to identify approaches to controlling this process effectively. The phase equilibrium calculations in the “silicon–all impurities” and “silicon-impurity-oxygen” systems were carried out based on the Gibbs energy minimization in the Selector software package. The study investigates the rank correlations of the concentrations of various impurities with each other, as well as with the specified electrical resistivity (SER) and the lifetime of nonequilibrium charge carriers (NCC) in the direction of crystal growth. Pair correlations of the element distribution profiles were considered based on the role of the main factor represented by the ratio of individual impurity solubilities in solid or liquid silicon (k_0), as well as from the standpoint of direct interaction between two elements. It was found that the k_0 value for two individual impurities in silicon does not automatically lead to the pair correlation of their distribution profiles in the ingot. A significant effect on the distribution profiles of impurities in multisilicon with $k_0 \rightarrow 0$ has the factor of binding some part of the impurity into such a form that this impurity can be incorporated easily into a growing crystal. Binding may be induced by the interaction of the impurity in the melt with the oxygen background, its segregation at the grain boundaries, and its capture by the crystallization front in the composition of the liquid inclusion. Significant correlations of impurity distribution profiles in the ingot were demonstrated by the pairs whose elements interact without the formation of chemical compounds in the 25–1413 °C temperature range. The conducted phase equilibrium calculations for the “silicon–all impurities” system revealed the possibility of forming the VB_2 , TiB_2 , ZrB_2 , and $MgTiO_4$ solid phases in the melt.

Keywords: multicrystalline silicon, refined metallurgical silicon, directional crystallization, impurity interaction, electrical properties

Funding. The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (project no. 0284-2021-0004 “Materials and Technologies for the Development of Radiation Detectors, Phosphors and Optical Glasses”).

For citation: Presnyakov R. V., Peshcherova S. M., Chueshova A. G., Bychinskii V. A., Nepomnyashchikh A. I. Impurity-impurity interaction during the growth of UMG-Si-based mc-Si. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(1):15-29. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-1-15-29>.

ВВЕДЕНИЕ

Мультикристаллический кремний (mc-Si), так же как и монокристаллический кремний, остается базовым материалом для солнечных элементов¹. Основным фактором сдерживания роста солнечной энергетики является цена полупроводникового кремния. Принято считать, что наиболее перспективным исходным сырьем для выращивания mc-Si является металлургический кремний (UMG) с чистотой, определяемой предельно допустимыми концентрациями основных примесей в слитке, сопоставимыми с областями существования их твердых растворов в кремнии [1]. Зависимость времени жизни неравновесных носителей

заряда (ВЖ ННЗ) от чистоты кремния не является безусловной из-за типа проводимости и дефектов структуры, участвующих в образовании глубоких уровней в запрещенной зоне [2, 3]. В решении проблемы промышленного освоения технологии mc-Si на основе UMG-Si традиционный подход основан на парциальном влиянии отдельно взятых элементов на ВЖ ННЗ [4] и эффективных коэффициентах распределения, определяемых конкретными условиями выращивания кристалла [5]. Наличие дефектов структуры определяет три группы возможных взаимодействий: ассоциаты дефектов структуры (например, декорирование границ зерен дислока-

¹EU Market Outlook for Solar Power, 2020-2024 // SolarPower Europe. Available from: <https://www.solarpower-europe.org/european-market-outlook-for-solar-power-2020-2024/> [Accessed 7th February 2022].

циями), дефектов структуры и примесей и, наконец, ассоциаты атомов примесей. Последний тип взаимодействий представляет наибольший интерес в разработке методов управления составом mc-Si с целью получения заданных электрофизических свойств на стадии его выращивания из UMG-Si, совмещающей конечную очистку кремния и формирование структуры полупроводникового кристалла.

В данной работе ведется анализ взаимосвязи экспериментальных данных послойного элементного анализа слитков p- и n-типа проводимости, данных по составу включений примесей в структуре слитков, результатов измерения ВЖ ННЗ и удельного электрического сопротивления (УЭС). Проводится расчет фазовых равновесий в системах кремний–все примеси и кремний–примесь–кислород на основе минимизации энергии Гиббса в программном комплексе «Селектор». В работе приводится расчет коэффициентов ранговой корреляции Спирмена между профилями распределения концентраций различных примесей, а также с электрофизическими характеристиками в направлении роста кристалла. Целью работы является оценка роли примесных взаимодействий при получении мультикремния вертикальным методом Бриджмена для понимания возможностей управления этим процессом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Слитки mc-Si были выращены вертикальным методом Бриджмена в плоскодонном тигле со скоростью 5 мм/ч при градиенте температурного поля в направлении роста ~ 5 °С/см. Данные условия выращивания установлены экспериментально с привлечением численного моделирования сопряженного теплообмена и конвективного теплопереноса [6]. В тигель загружали 1 кг кремния полупроводниковой и металлургической чистоты для того, чтобы одновременно обеспечить чистоту исходного кремния на уровне UMG-Si (99,99 ат.%) и приемлемые концентрации примесей В и Р, эффективность удаления которых при направленной кристаллизации очень низкая.

Элементный анализ 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 проб в кислотах HF и HNO₃ с последующей отгонкой матричного элемента. Чистота кремния более 99,99 ат.% задает высокие требования к чистоте реагентов, поэтому использовались кислоты Suprapur и Ultrapur (Merck, Германия), а также деионизованная вода с УЭС более 18,5 МΩ/см. Достоверность полученных результатов оценивали методом добавок и сравнением с аттестованными значениями стандартных образцов кристал-

лического кремния (ЗАО «Кремний», г. Шелехов). Предел обнаружения элемента рассчитывали для каждой примеси по 3-сигма критерию с учетом контрольного опыта.

Суммированный по всем слоям элементный состав слитка был использован в качестве набора независимых компонентов для расчета фазовых равновесий в системах типа кремний–все примеси и кремний–кислород–примесь на основе минимизации энергии Гиббса в ПК «Селектор».

Измерение ВЖ ННЗ осуществлялось бесконтактным СВЧ-резонаторным методом согласно стандарту SEMI MF1535. Поверхности пластин продольного распила слитков подвергались предварительному шлифованию микропорошком корунда 15 мкм и последующему травлению в 20%-м растворе KOH при температуре 70 °С для подавления центров поверхностной рекомбинации.

Измерение УЭС в кремнии проводили контактным 4-зондовым способом. Измерительная головка с линейным расположением зондов через 1,3 мм располагалась вдоль направления кристаллизации в позициях, в которых также осуществляли измерение ВЖ ННЗ и отбор проб для химического анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерения УЭС и ВЖ ННЗ в слитках mc-Si приведены на рис. 1.

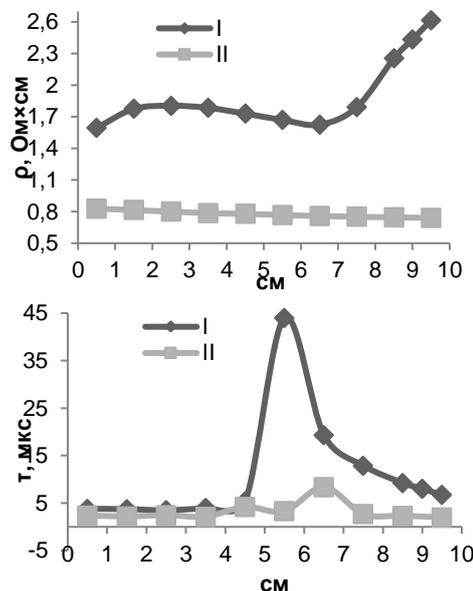


Рис. 1. Удельное электрическое сопротивление (вверху) и время жизни неравновесных носителей заряда (внизу) в слитках mc-Si n-типа (I) и p-типа (II)

Fig. 1. Electrical resistivity (top) and lifetime of nonequilibrium charge carriers (bottom) in n-type (I) and p-type (II) mc-Si ingots

Послойный химический состав слитков представлен в табл. 1. Слои пронумерованы по высоте слитка. Число слоев в слитке равно числу замеров УЭС и ВЖ ННЗ. Отсутствие параметров

Таблица 1. Элементный состав слоев n/p слитка (ppbw), коэффициент ранговой корреляции Спирмена между содержанием примеси и нумерацией слоев в направлении роста кристалла

Table 1. Elemental composition of ingot n/p layers (ppbw), Spearman's rank correlation coefficient between impurity content and layer numbering in the direction of crystal growth

	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8	№9	№10	№11	Кoeffициент корреляции
O	11400	11050	10700	10350	10000	9650	9300	8950	8600	8250	7900	-1/-1
Li	7,3/3,5	0,3/3,3	1,4/2,9	1,6/3,0	0,3/2,7	0,3/3,4	0,3/3,3	19,6/2,6	0,9/3,4	1,4/7,5	0,3/-	-0,13/0,15
B	67/168	40/136	59/112	65/105	70/93	75/70	80/56	69/190	89/212	84/214	76/-	0,82/0,32
Na	1192/1022	317/1220	1383/1181	952/1823	908/1485	935/1454	1329/2021	683/1937	976/1434	831/1722	728/-	-0,29/0,61
Mg	2255/241	298/290	1185/316	1339/359	1388/353	913/364	1245/496	593/489	1028/411	932/445	806/-	-0,39/0,88
Al	3681/1582	894/1667	2428/2197	3871/1351	2671/5473	1570/3321	602/3023	3265/910	3408/1229	1399/3055	1213/-	-0,08/0,01
P	188/103	174/100	240/103	210/108	266/119	231/141	257/183	292/213	336/264	355/427	501/-	0,93/0,96
K	166/603	22/552	243/376	161/759	227/605	157/478	102/547	289/356	98/291	36/408	55/-	-0,32/-0,6
Ca	5479/2036	914/2294	4040/2393	4172/3009	3373/2820	3539/3134	3843/4559	1758/4308	3155/3140	2682/3203	2342/-	-0,49/0,88
Ti	260/631	118/506	134/499	181/510	489/757	138/971	840/1156	891/590	238/1137	211/2283	367/-	0,44/0,73
V	6,7/11,46	1,07/1,75	4,15/2,21	6,76/1,69	3,73/1,74	1,31/2,03	0,62/1,58	4,54/1,56	6,66/1,38	1,08/1,9	1,89/-	-0,24/-0,14
Cr	1078,1	1047,5	90/43,6	1043,3	1054,3	1040	1054,2	1035,4	1086,7	1095	10/-	-0,30/0,21
Fe	412/1649	30/1060	30/1222	593/2513	30/1573	30/1144	30/1399	30/667	30/2386	30/3976	566/-	-0,09/0,24
Mn	1,0/10,2	0,5/8,4	1,3/13,1	4,8/22,3	2,9/18,3	0,5/9,4	0,5/11,0	0,5/16,8	0,5/18,2	0,5/18,3	0,5/-	-0,58/0,46
Co	0,04/1,12	0,04/1,19	0,04/1,08	0,04/1,41	0,04/1,55	0,04/1,14	0,04/0,96	0,04/1,01	0,04/1,64	0,04/1,90	0,04/-	-0,3
Ni	107,0	106,4	105,5	105,6	105,4	105,3	107,0	108,1	109,9	108,6	10/-	-0,5
Cu	30,5/86,7	40,1/46,1	23,8/61,2	17,9/45,1	22,1/71,3	24,5/47,2	14,8/49,6	14,6/58,6	18,4/100,3	32,2/178,1	24,7/-	-0,2/0,41
Zn	54/266	25/89	34/72	28/77	26/86	29/87	18/84	19/34	29/54	20/77	14/-	-0,69/-0,59
Ge	7,6/141,2	6,5/145,4	7,0/159,0	7,7/162,5	8,4/170,0	8,1/192,5	8,8/218,2	9,4/261,4	11,7/337,3	14,8/476,2	22,0/-	0,96/1
Zr	7,7/711,39	1,36/8,66	3,05/9,82	3,91/9,24	4,62/42,32	2,40/37,96	2,26/16,63	7,51/5,16	4,14/14,50	3,75/13,65	1,43/-	-0,15/0,26

* Курсивом выделены концентрации, приравненные к пределу обнаружения.

структуры в ряду с концентрациями примесей объясняется тем, что электрофизические свойства (в особенности ВЖ ННЗ) есть результат взаимообусловленности структуры и распределения примесей, за которую ответственны теплофизические условия выращивания (скорость, градиент температуры), одинаковые для двух кристаллов. Влияние структуры слитка будет рассмотрено при обсуждении результатов.

В табл. 2 приведены необходимые для анализа индивидуальные свойства примесей, включая их свойства в кремнии. Данные по числу акцепторных и донорных уровней в запрещенной зоне кремния приведены для двух способов его легирования соответствующим элементом – диффузии и ионной имплантации. Возможно, что в случае сегрегации примеси при направленной кристаллизации соотношение числа донорных и акцепторных уровней изменится.

Характер распределения и общий уровень содержания примеси кислорода, не определяемого методом ИСП-МС, заданы по следующим соображениям: а) равновесный коэффициент распределения $k_0=1,18$ [7]; б) материал тигля – стеклоуглерод. Его высокая стойкость к жидкому кремнию в отличие от кварца не предполагает непрерывного поступления данной примеси в расплав; с) в UMG-Si концентрация кислорода сопоставима с остальным примесным фоном [2].

Усредненный по всем слоям химический состав слитков мы использовали в качестве набора независимых компонентов (включая Si) в расчете фазовых равновесий для системы кремний–

все примеси. Нас интересовал равновесный состав твердой фазы при температуре чуть выше равновесной температуры плавления чистого кремния – 1413 °С, состав твердой и жидкой фазы при температуре чуть ниже равновесной температуры плавления чистого кремния – 1411 °С, состав твердой фазы при комнатной температуре 25 °С (табл. 3). Помимо одиночных элементов с температурой плавления ниже, чем у кремния, в равновесном составе жидкой фазы мы видим (в порядке уменьшения): а) чистый Si (~0,3 моль или ~1%); б) бинарные конгруэнтно плавящиеся соединения типа «примесь–примесь» и «примесь–Si»; с) исчезающе малые количества двойных и тройных соединений, содержащих кислород.

Следующие примеры включений в mc-Si чистоты 99,99 ат.%, найденных методом рентгено-спектрального микроанализа (РСМА), показывают состав исключительно из компонентов (в основном одиночных элементов) с температурой плавления ниже, чем у кремния:

Al(2,3%)Mn(2,9%)Si(61,8%)Fe(33%)
 или
 Al(2,3%)Mn(2,9%)FeSi(94,8%);
 Cu(57,2%)Zn(30,9%)Al(11,9%) без учета Si;
 O(72,05%)Al(26,17%)K(1,78%) без учета Si;
 Si(98,18%)Al(0,12%)O(1,7%);
 O(13,13%)Al(1,082%)Si(85,788%);
 O(13,13%)Al(1,1%)Si(85,765%)Na(0,005%);
 Na(0,015%)Mg(0,041%)Si(99,944%);
 Mg(2,994%)Al(97,006%) без учета Si;
 Na(2,994%)Al(97,006%) без учета Si;
 Si(99,932%)Na(0,068%).

Таблица 2. Электроотрицательность по практической шкале (χ^*), число возможных донорных/акцепторных состояний N_d/N_a , температура плавления $T_{пл.}$, равновесный коэффициент распределения k_0 , коэффициент диффузии D при разных температурах для элементов примесей в кремнии

Table 2. Electronegativity on a practical scale (χ^*), number of possible donor/acceptor states N_d/N_a , melting point T_{melt} , equilibrium distribution coefficient k_0 , diffusion coefficient D at different temperatures for impurity elements in silicon

	χ^*	N_d/N_a [3]	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$ [8]	k_0 [7,9]	$\lg(D)$ (cm^2/c) [3]		
					840 °С (тв.)	1395 °С (жид.)	1450 °С (жид.)
O	8,11	2/2	-218,4	1,25; 1,4	-10,39	-6,55	-3,48
B	3,66	0/1	2210	0,8; 0,9	14,16	-11,06	-3,91
P	4,55	1/0	44,1	0,2; 0,35	-11,65	-6,47	-3,24
Si	3,41	2/1	1412	–	–	–	–
Al	2,40	0/4	660,4	0,002; 0,02	-10,75	-5,45	-3,15
Ge	3,24	2/1	937,4	0,33; 0,39	–	–	–
Zn	1,87	0/5	419,9	$10^{-5}; 2,3 \times 10^{-5}$	-8,92	-5,65	-3,65
Cu	2,30	1/5	1083,4	$2,4 \times 10^{-4}; 4 \times 10^{-4}$	-6,39	-4,58	-4,06
Mg	1,54	3/0	648,8	0,02; 2×10^{-3}	-6,09	-5,00	–
Ni	1,92	0/2	1453	$3 \times 10^{-5}; 10^{-4}$	–	–	-4,39
Co	1,83	1/3	1495	$8 \times 10^{-6}; 10^{-5}$	-9,18	-3,50	-4,80
Fe	1,72	2/2	1535	$10^{-5}; 6 \times 10^{-5}$	-6,00	-4,93	-4,50
Mn	1,71	3/5	1244	$10^{-5}; 3 \times 10^{-5}$	–	–	-4,34
Cr	1,72	1/2	1857	$5 \times 10^{-6}; 10^{-5}$	-6,25	-5,02	–
Li	0,75	1/0	180,5	0,009; 0,01	-5,61	-4,60	-3,21
V	1,65	1/1	1890	$4 \times 10^{-6}; 10^{-5}$	–	–	–
Ti	1,57	1/1	1670	$2 \times 10^{-6}; 10^{-5}$	-10,32	-7,18	-4,55
Na	0,65	3/0	97,9	0,002; 0,02	–	–	–
Ca	1,15	2/0	839	$k_{eff} = 0,0039$	–	–	-3,66
Zr	1,40	1/0	1852	$10^{-7}; 10^{-8}$	–	–	–
K	0,51	2/0	63,7	–	–	–	–

Таблица 3. Равновесный состав остаточной твердой фазы при температуре 1413 °С, состав твердой и остаточной жидкой фазы при температуре 1411 °С, состав твердой фазы при комнатной температуре 25 °С (всего чистого Si – 35,6 моль) n- и p-типа, моль (База данных JANAF [8])

Table 3. Equilibrium composition of the residual solid phase at a temperature of 1413 °C, composition of the solid and residual liquid phase at a temperature of 1411 °C, composition of the solid phase at room temperature 25 °C (total pure Si – 35.6 mol) of n- and p-type, mol (Database JANAF [8])

Слиток	Твердая фаза (1413 °C)	Жидкая фаза (1411 °C)	Твердая фаза (1411 °C)	Твердая фаза (25 °C)
n	Si(5,4E-07) Mg ₂ TiO ₄ (2,5E-04) TiB ₂ (2,9E-06) CrSi ₂ (3,32E-07) Ni(1,7E-07) VB ₂ (2,19E-12) ZrB ₂ (4,21E-08) CaSiO ₃ (7,2E-05)	Si(3,3E-01)Zn(4,1E-07)Ge(1,4E-07) Al(7,55E-05)Ca(4,92E-06) CaAl ₂ (4,28E-06)FeSi(2,24E-08) K(3,62E-06)K ₂ SiO ₃ (9,33E-10) Mg(2,14E-05)Mg ₂ Si(3,16E-07) Mn(2,01E-08)MnSi(2,93E-06) Na(4,1E-05)P(9,0E-06)Cu(3,8E-07) KBO ₂ (1,25E-11)Li(3,22E-09) Li ₂ SiO ₅ (1,84E-08) Li ₂ SiO ₃ (1,46E-07)LiBO ₂ (1,09E-07) NaBO ₂ (7,75E-11)B ₂ O ₃ (1,03E-11)	Si(35,2744) Mg ₂ TiO ₄ (2,5E-04) TiB ₂ (2,9E-06) CrSi ₂ (3,32E-07) Ni(1,7E-07) VB ₂ (2,19E-12) ZrB ₂ (4,21E-08) CaSiO ₃ (7,2E-05)	Si(35,5997)NaAlO ₂ (4,05E-05) MgAl ₂ O ₄ (1,17E-05)Ca ₂ MnSi ₃ (2,95E-06)CaSi(5,69E-05) FeSi ₂ (2,24E-08)Mg ₂ TiO ₄ (1,14E-05) LiAlO ₂ (4,4E-07)AlB ₂ (2,75E-06) CrSi ₂ (3,32E-07)Cu ₃ P(1,26E-07) KAlO ₂ (3,62E-06)Mg ₃ P ₂ (3,43E-06) NiB(1,7E-07)AlP(1,96E-06) VB ₂ (6,87E-08)ZrB ₂ (4,21E-08) Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (5,77E-06)
p	Si(5,37E-07) Mg ₂ TiO ₄ (6E-06) SiO ₂ (6,58E-12) TiSi ₂ (6,61E-06) TiB ₂ (6,06E-06) CrSi ₂ (1,11E-06) Ni(1,17E-07) VSi ₂ (3,4E-08) ZrB ₂ (5,31E-09) ZrO ₂ (1,81E-07)	Si(3,0E-01)Zn(1,4E-06)Ge(3,2E-06) Al(8,37E-05)Ca(1,66E-06) CaAl ₂ (2,17E-06)FeSi(3,19E-05) K(1,26E-05)K ₂ SiO ₃ (6,50E-08) Mg(5,79E-07)Mg ₂ Si(2,53E-10) Mn(1,82E-09)MnSi(2,64E-07) Na(6,65E-05)P(5,68E-06) Cu(1,17E-06)KBO ₂ (2,77E-12) Li(4,07E-09)Li ₂ Si ₂ O ₅ (4,26E-08) Li ₂ SiO ₃ (2,10E-07)LiBO ₂ (3,99E-09) NaBO ₂ (8,89E-12)FeO(2,20E-12) Na ₂ O(2,37E-12)	Si(35,301) Mg ₂ TiO ₄ (6E-06) SiO ₂ (6,58E-12) TiSi ₂ (6,61E-06) TiB ₂ (6,06E-06) CrSi ₂ (1,11E-06) Ni(1,17E-07) VSi ₂ (3,4E-08) ZrB ₂ (5,31E-09) ZrO ₂ (1,81E-07)	Si(35,5996)NaAlO ₂ (6,65E-05) Ca ₂ MnSi ₃ (2,66E-07)CaSi(6,07E-05) FeSi ₂ (3,2E-05)K ₂ SiO ₃ (3,22E-06) Mg ₂ TiO ₄ (7,75E-06)TiSi ₂ (5,09E-06) LiAlO ₂ (5,13E-07)TiB ₂ (6,06E-06) CrSi ₂ (1,11E-06)Cu ₃ P(3,9E-07) KAlO ₂ (6,26E-06)Ni ₃ P(5,85E-08) AlP(4,34E-06)SiP(8,87E-07) VSi ₂ (3,4E-08)ZrB ₂ (1,86E-07) Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (5,3E-06)

При рассмотрении вопроса взаимодействия примесей отдельного внимания заслуживает взаимодействие в расплаве кислорода и металлов, для которых изобарный потенциал реакции окисления больше, чем изобарный потенциал реакции окисления кремния при температуре его плавления.

В предположении того, что кислород не испаряется из расплава (при 1450 °С) в виде SiO, а способен образовывать в нем только SiO₂ и все возможные оксиды/силикаты примесей, мы провели анализ на выявление примесей – геттеров кислорода (табл. 4). Для этого был проведен расчет фазовых равновесий в системе Si–O–X (X–примесь). Задачей анализа было установить характер изменения энергии Гиббса системы Si–O–X в результате постепенного замещения кремния примесью X с сохранением их суммарного количества вещества в слитке (35,6 моль). Содержание примеси при этом не превышало среднего содержания кислорода в слитке 0,000251 моль (10¹⁸ см⁻³).

Табл. 5–7 показывают результаты исследования парной корреляции в распределении примесей в слитках. Приведены значения коэффициентов ранговой корреляции Спирмена, а также физические факторы (при обсуждении результатов пронумерованные от 1 до 5), объединяющиеся либо противостоящие друг другу для каждой пары. Каждым из них может быть обусловлена как прямая, так и обратная корреляция распределения элементов в слитке.

Для качественной оценки коэффициента корреляции была использована шкала Чеддока: слабая связь (0,1–0,3); умеренная (0,3–0,5); заметная (0,5–0,7); высокая (0,7–0,9); сильная (0,9–1,0). Таким образом, критерием заметности корреляции являются значения $KK > 0,5$ и $KK < -0,5$.

В табл. 8 приведены результаты исследования ранговой корреляции между атомарной концентрацией примеси (либо его мольным количеством) и электрофизическими характеристиками в слоях слитков n- и p-типа.

Таблица 4. Изменение энергии Гиббса системы Si–O–X в результате взаимодействий с кислородом (образование оксидов, силикатов) при температуре 1450 °С, где X – примесь, содержание которой меньше либо равно содержанию кислорода 0,000251 моль (база данных [10])

Table 4. Change in the Gibbs energy of the Si–O–X system as a result of interactions with oxygen (oxides and silicates formation) at a temperature of 1450 °C, where X is an impurity, the content of which is less than or equal to the oxygen content of 0.000251 mol (database [10])

X	0,0000114 моль	0,000114 моль	0,000251 моль	Температуры плавления зависимых компонентов (кроме SiO ₂)
	ΔG, кал.			
Ca	-574669	-574675	-574680	CaO (2570 °C), CaSiO₃ (1544 °C)
Zr	-574669	-574674	–	ZrO₂ (2715 °C)
Mg	-574669	-574673	-574677	MgO (2825 °C), Mg₂SiO₃ (1525 °C)
K	-574669	-574673	–	K ₂ SiO ₃ (976 °C)
Ti	-574669	-574672	-574675	TiO (1750 °C), TiO₂ (1843 °C)
Li	-574669	-574672	-574674	Li₂O (1570 °C), Li₂SiO₃ (1201 °C)
Al	-574669	-574672	–	Al₂O₃ (2044 °C)
Na	-574669	-574669	-574670	Na ₂ O (1132 °C), Na ₂ SiO ₃ (1088 °C)
V	-574669	-574669	-574670	VO (670 °C)

Таблица 5. Факторы прямой и обратной парной корреляции распределения примесей в слитках (пары с коэффициентом корреляции больше 0,5 и меньше -0,5 в слитке n-типа)

Table 5. Factors of direct and inverse pair correlation of impurity distribution in ingots (pairs with a correlation criterion greater than 0.5 and less than -0.5 in an n-type ingot)

Пара	Коэффициент корреляции		Прямая корреляция	Обратная корреляция
	n-тип	p-тип		
K-Cu	-0,58	-0,41	1, 4, 5	3, 5
Mn-O	0,58	-0,47	3, 4, 5	1, 5
Mn-B	-0,52	0,30	1, 5	2, 3, 4
Ge-B	0,85	0,32	1, 5	4, 5
P-B	0,75	0,34	1, 5	–
B-O	-0,82	-0,32	5	1, 5
Fe-V	0,52	-0,13	1, 3, 5	4, 5
Mn-Mg	0,74	0,37	1, 4, 5	2, 3, 5
Al-Mn	0,60	-0,25	1, 4, 5	2, 3, 5
Na-Zn	0,52	-0,40	1, 4, 5	3
Al-Zn	0,67	0,47	1, 4	2, 3, 5

Окончание табл. 5

V-Li	0,71	-0,10	1, 5	2, 4, 5
Zr-V	0,74	0,11	1, 3, 5	2, 5
V-K	0,55	0,03	1, 3, 5	4, 5
V-Mn	0,59	-0,17	1, 3, 5	4, 5
Cr-Na	0,51	-0,12	1, 5	3, 4, 5
V-Zn	0,64	0,06	1, 3, 5	4, 5
Mg-Zr	0,53	0,11	1, 2	3, 4, 5
Zr-K	0,65	0,12	1, 3	2, 4, 5
Zr-Li	0,71	0,30	1, 2	3, 4, 5
Li-K	0,52	-0,02	1, 4	2, 3, 5
Al-K	0,56	0,29	1, 4, 5	2
K-Mn	0,56	-0,06	1, 3, 4, 5	5
Ca-Mn	0,66	0,32	1, 4, 5	2, 3, 5
Al-Li	0,71	0,16	1, 2, 4, 5	–

Таблица 6. Факторы прямой и обратной парной корреляции распределения примесей в слитках (пары с коэффициентом корреляции больше 0,5 и меньше -0,5 в слитке р-типа)

Table 6. Factors of direct and inverse pair correlation of impurity distribution in ingots (pairs with a correlation criterion greater than 0.5 and less than -0.5 in a p-type ingot)

Пара	Коэффициент корреляции		Прямая корреляция	Обратная корреляция
	р-тип	п-тип		
Al-B	-0,54	-0,18	1, 2	4, 5
K-B	-0,53	-0,34	1, 5	3, 4
K-P	-0,54	-0,13	1, 4	3, 5
Ge-K	-0,60	-0,25	1, 4, 5	3, 5
Ni-Al	-0,57	–	1	2, 3, 4, 5
V-Ni	-0,58	–	1, 3, 5	5
Ni-K	-0,56	–	1, 3, 5	4
Zn-Ni	-0,51	–	1, 3	4, 5
Ti-Cr	0,70	-0,40	1, 5	2, 3, 5
Fe-Cr	0,62	-0,19	1, 3, 5	4, 5
Fe-Mn	0,66	0,41	1, 3, 4, 5	5
Cu-B	0,62	-0,16	1, 5	3, 4, 5
Ti-Zr	0,67	0,43	1, 2, 5	3, 5
Na-P	0,61	-0,19	1, 4	5
Ge-Na	0,61	-0,25	1, 4, 5	5
Ge-Ni	0,57	–	1, 5	3, 4, 5
Ni-P	0,61	–	1, 5	3, 4
Co-Cr	0,55	–	1, 5	3, 5
Co-Mn	0,55	–	1, 5	4, 5
Ni-O	-0,57	–	3, 5	1, 5
Cr-Ni	0,58	–	1, 5	3, 5
Ni-Cu	0,57	–	1, 5	3, 4, 5
K-Zn	0,68	0,34	1, 3, 4, 5	–
K-O	0,60	0,32	3, 4, 5	1, 5
Ti-Li	0,58	0,12	1, 2, 5	3, 4, 5
Mg-Ti	0,59	0,19	1, 2, 5	3, 4, 5
Ca-Ti	0,62	-0,08	1, 2, 4, 5	3, 4, 5
Fe-Li	0,52	0,26	1, 4, 5	3, 5
Na-O	-0,61	0,29	4, 5	1, 5

Таблица 7. Факторы прямой и обратной парной корреляции распределения примесей в слитках (пары с коэффициентом корреляции больше 0,5 и меньше -0,5 в обоих слитках)

Table 7. Factors of direct and inverse pair correlation of impurity distribution in ingots (pairs with a correlation criterion greater than 0.5 and less than -0.5 in both ingots)

Пара	Коэффициент корреляции		Прямая корреляция	Обратная корреляция
	п-тип	р-тип		
Zr-Al	0,83	0,79	1, 2, 5	3, 4
V-Al	0,96	0,60	1, 5	2, 3, 4, 5
Mg-Na	0,72	0,86	1, 4	2, 5
Ca-Na	0,86	0,84	1, 4	2, 5
Zn-O	0,69	0,63	3, 4, 5	1
Ge-Ti	0,59	0,72	1, 3, 5	4, 5

Окончание табл. 7

Ge-P	0,94	0,99	1, 4, 5	5
P-O	-0,93	-0,99	4, 5	1, 5
Ge-O	-0,96	-1,00	4, 5	1, 5
Ti-P	0,51	0,78	1, 3, 5	2, 4, 5
Ca-Mg	0,85	0,99	1, 2, 4	5
P-Zn	-0,52	-0,55	1, 4, 5	3
Ge-Zn	-0,62	-0,63	1, 4	3, 5
Ti-Cu	-0,57	0,51	1, 5	2, 4, 5
Mg-Zn	0,56	-0,61	1, 4, 5	2, 3
Ca-Zn	0,58	-0,58	1, 4, 5	2, 3
Mn-Zn	0,63	-0,65	1, 4, 5	3, 5

Таблица 8. Коэффициенты ранговой корреляции Спирмена между атомарной концентрацией примеси и временем жизни неравновесных носителей заряда / удельным электрическим сопротивлением (значения коэффициентов корреляции больше 0,5 и меньше -0,5 выделены)

Table 8. Spearman's rank correlation coefficients between the atomic impurity concentration and the lifetime of nonequilibrium charge carriers / electrical resistivity (correlation criteria values greater than 0.5 and less than -0.5 are highlighted)

Слиток	Время жизни неравновесных носителей заряда	Удельное электрическое сопротивление
n	Li(-0,17)B(0,73)Na(-0,08) Mg(-0,23)Al(0,08)P(0,44) K(-0,07)Ca(-0,19)Ti(0,48) V(-0,29)Cr(-0,5)Fe(-0,31) Mn(-0,6)Cu(-0,43)Zn(-0,6) Ge(0,62)Zr(-0,01)	Li(0,09)B(0,28)Na(-0,29) Mg(-0,43)Al(-0,13)P(0,7) K(-0,3)Ca(-0,46)Ti(-0,12) V(0,07)Cr(0,2)Fe(0,1) Mn(-0,2)Cu(0,1)Zn(-0,22) Ge(0,55)Zr(-0,2)
p	Li(-0,26)B(-0,59)Na(0,25) Mg(0,31)Al(0,44)P(0,13) K(-0,1)Ca(0,31)Ti(0,26) V(0,01)Cr(-0,19)Fe(-0,45) Mn(-0,3)Cu(0,03)Zn(0,08) Ge(0,12)Zr(0,57)Co(-0,55) Ni(-0,35)	Li(-0,15)B(-0,32)Na(-0,61) Mg(-0,88)Al(-0,01)P(-0,98) K(0,63)Ca(-0,86)Ti(-0,73) V(0,14)Cr(-0,21)Fe(-0,24) Mn(-0,44)Cu(-0,41)Zn(0,63) Ge(-1)Zr(-0,26)Co(-0,3) Ni(-0,54)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физический смысл прямой ($KK > 0$) и обратной ($KK < 0$) корреляции между концентрацией примеси и ВЖ ННЗ характеризуется следующим образом: 1) $KK < 0$. Образование связанных с данным элементом глубоких уровней в запрещенной зоне и рекомбинация на них ННЗ. Результат – уменьшение значения ВЖ ННЗ; 2) $KK > 0$. Действие механизмов внутреннего геттерирования, т.е. присутствие примеси в рекомбинационно-неактивной форме. Результат – сохранение или повышение значения ВЖ ННЗ.

Физический смысл прямой ($KK > 0$) и обратной ($KK < 0$) корреляции между концентрацией примеси и УЭС характеризуется следующим образом: 1) $KK < 0$. Создание концентрации равновесных носителей заряда (электронов в зоне проводимости или дырок в валентной зоне). Результат – уменьшение УЭС; 2) $KK > 0$. Компенсирующее действие примеси, снижающее концентрацию равновесных носителей заряда. Результат – сохранение или повышение значения УЭС.

Факторы (физические причины) прямой и обратной парной корреляции распределения примесей в слитке перечислены ниже, начиная с основополагающего.

1. *Индивидуальное поведение примеси в кремнии.* Прямая корреляция для пары элементов может быть простым следствием того, что

для каждой отдельно взятой примеси равновесный коэффициент распределения $k_0 < 1$ [7, 9]. Обратной корреляции следует ожидать для пар, включающих кислород с его значением $k_0 = 1,18$. Известно, что монокристаллический рост из расплава, содержащего плохо растворимую в твердой фазе примесь ($k_0 \rightarrow 0$), обычно заканчивается образованием в слитке полос сегрегации, обусловленных нестационарными воздействиями ростового оборудования, с периодичностью ~1 мкм. Они возникают из-за чередования процессов накопления примеси в пограничном слое и последующего скачкообразного ее захвата твердой фазой в связи с колебаниями скорости движения границы расплав-кристалл [11]. Микроскопические концентрационные колебания в твердой фазе и диффузионном слое модулированы ходом общего накопления примеси в расплаве. Установлена способность фронта кристаллизации проявлять морфологическую устойчивость и сдерживать значительную концентрацию примеси в пограничном слое [12]. Пограничный слой в нашем случае обладает переменной емкостью, обусловленной непостоянством поверхностной энергии границы раздела фаз. По оценкам, на основе энтропии плавления кремния столбчатая структура на границе с расплавом может включать и атомно-шероховатые (нормальный рост), и атомно-гладкие (рост атомных

слоев) участки поверхности с разной поверхностной энергией. На атомно-гладкой грани {111} возникает сильное кинетическое переохлаждение до ~4К (в случае полного отсутствия винтовых дислокаций), сопровождающее ее тангенциальный рост [13]. При вытеснении нормально растущего зерна послыбно растущим зерном (или наоборот) происходит смена условий интеграции примеси в кристалл [11]. В результате концентрационные колебания в профилях распределения некоторых примесей приобретают макроскопический масштаб, показывая периодичность захвата, сопоставимую со средним размером материнского зерна в слитке (в направлении роста он составляет ~1 см и более). Такое поведение в слитке n-типа показывают примеси Li, B, Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Zn, Zr. Для слитка p-типа набор примерно такой же: B, K, Ti, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Zr (см. абзац после п. 5).

2. *Взаимодействие примесей в расплаве.* С точки зрения того, что в полупроводнике должна быть создана требуемая концентрация равновесных носителей заряда, наибольший интерес представляет взаимодействие какого-либо элемента с В, Р или О, характеризующихся большей электроотрицательностью в сравнении с Si и равновесным коэффициентом распределения в Si $k_0 < 1$. Показателен пример такого взаимодействия в работе Л. Н. Лысенко², где говорится о том, что в процессе бестигельной зонной плавки кремния с увеличением добавки Mg происходит снижение эффективного коэффициента распределения Р. Термодинамические расчеты взаимодействия примесей В и Р с одной стороны и третьего компонента (О, Zr, Ni, Na, Mn, Mg, Cr, Cu, Zn, Ca, P, C, Al, V, Ti, Fe) с другой стороны показали положительное влияние О, Zr, Ni, Na, Mn, Mg, Cr, Cu на коэффициент активности (а значит, и растворимость) В и Р в расплаве Si при 1420–1620 °С [14]. Этим результатам противоречат ранние данные, полученные с привлечением этой базы данных и этого же программного комплекса PACT (SINTEF Materials and Chemistry). Ранние результаты говорят о том, что из всех примесей только As, Sb, Sn, Zn, выступающие в качестве третьего компонента, уменьшают равновесный коэффициент распределения в кремнии первичной примеси [15]. При объяснении дугообразной формы профиля распределения ряда элементов в слитках кремния предполагалась двойственность поведения примеси. Отмечалось, что в начальной части формируется концентрационный профиль со снижением концентрации, затем переходная область, за которой следует область нарастания концентрации вплоть до выпадения в конечную порцию расплава второй фазы. Суть такого поведения в

том, что одновременная интеграция в кристалл примеси, связанной и не связанной с О, происходит с разными коэффициентами сегрегации (в комплексах с О $k_0 \geq 1$, а в элементарной форме $k_0 < 1$). Дугообразный характер распределения в слитках наблюдали, например, для Ti, Zr, Hf (в Si) [19]. Начальная часть кривой распределения предположительно соответствовала растворению в кристалле кремния сложного комплекса, образовавшегося в расплаве и содержащего атомы металла, кремния и кислорода. Снижение содержания кислорода в монокристаллах, выращенных методом Чохральского с добавкой примеси-геттера, по сравнению с обычными монокристаллами косвенно подтверждает такое взаимодействие, однако противоречит гипотезе о растворении в кристалле сложного комплекса [17].

3. *Сегрегация на границах зерен.* Мы полагаем, что подобная двойственность поведения примеси, не являющейся геттером кислорода, может обеспечиваться границами зерен в месте их выхода на границу с расплавом. Являясь эффективной ловушкой захвата примеси из пограничного слоя, межзеренная граница в принципе способна обеспечить «беспрепятственный» переход части примеси через границу расплава-кристалл. Наибольшая плотность границ находится в нижней части слитка, чему, вероятно, способствует форма усеченного конуса у тигля с минимальным поперечным сечением на дне. Применительно к данному фактору обратную корреляцию профилей для какой-либо пары примесей, вероятно, следует связывать с существенным различием соответствующих равновесных коэффициентов распределения в кремнии сопоставляемых элементов и/или их коэффициентов диффузии в твердой фазе [18]. Сегрегация на границе зерен (рис. 2) в обоих слитках показана на примере примеси К.

4. *Захват жидких включений* легкоплавких соединений и одиночных элементов фронтом кристаллизации также предполагает значительную порцию поступления примеси в кристалл (см. табл. 3).

5. *Донорно-акцепторное взаимодействие* в твердом Si прежде всего влияет на электрофизические свойства полупроводника. Из общих представлений можно предположить, что примесь не задерживается у границы кристалл-расплав и диффундирует в наиболее выгодную ей кристаллохимическую позицию замещения или внедрения (октаэдрические или тетраэдрические поры). Процесс диффузии примеси в твердом теле в целом протекает медленнее, чем массоперенос при направленной кристаллизации, поэтому данный фактор мы указываем последним. Каналами усиленной диффузии примесей могут быть границы зерен и дислокации [18].

²Лысенко Л. Н. Использование нейтральных примесей, компенсированных основой, для производства монокристаллов кремния: дис. ... канд. тех. наук. М., 2001. 238 с.

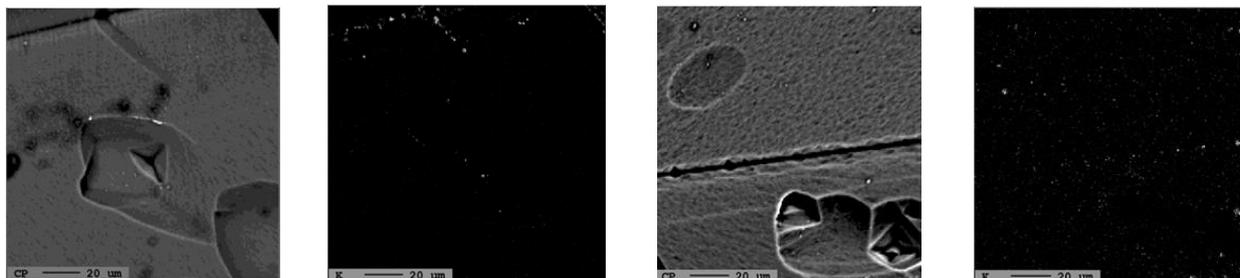


Рис. 2. Граница в слитке n-типа, включения К в слитке n-типа, граница в слитке p-типа, включения К в слитке p-типа (слева направо, масштаб $136 \times 136 \text{ мкм}^2$, содержание в относительных единицах от 0 до 1: 0 – черный; 1 – белый)

Fig. 2. Boundary in n-type ingot, K inclusions in n-type ingot, boundary in p-type ingot, K inclusions in p-type ingot (left to right, scale $136 \times 136 \text{ } \mu\text{m}^2$, content in relative units from 0 to 1: 0 – black; 1 – white)

Движение самих дислокаций и образование двойниковых границ возможны во всем интервале пластичности кремния от $0,6 \times T_{пл}$ до $T_{пл}$ [19]. И если какой-либо структурный дефект создает заряженные центры, то неравномерность его распределения способствует неравномерности распределения некой противоположно заряженной диффундирующей примеси. Например, диффузия атомов Cu по междоузлиям в сторону вакансий кристаллической решетки Si, занятых P [20]. Когда они их достигают, донорные атомы P отдают электроны акцепторным атомам Cu с образованием ионных пар Cu–P. По данным [3], примеси P, Mg, Li, Na, Ca, Zr, K – доноры, примеси B, Al, Zn, Ni – акцепторы, примеси O, Ge, Cu, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti являются амфотерными. Донорному состоянию амфотерной примеси, как правило, соответствует размещение атома в узле кристаллической решетки, а акцепторному – его размещение в междоузлии [3]. Пример с амфотерной примесью Cu показывает способность атома (в числе прочих вариантов) к спариванию с таким же атомом Cu [21]. Большое значение имеет состояние кислорода. На преципитатах SiO₂ адсорбируются, например, примеси щелочных металлов Li, Na, K (доноры). Перевод кислорода из междоузельной формы в преципитаты может происходить с образованием промежуточных донорных состояний, например, в результате прямого взаимодействия кислорода и вакансии. Отсюда следует, что возможна пассивация акцепторной формы примеси (Cu, Fe) [19]. Некоторые пары отрицательно влияют на ВЖ NH₃, например, Al–O, B–O, Fe–B [2, 3]. Образование пар может приводить как к увеличению, так и уменьшению растворимости составных элементов [19, 20]. Тем не менее существенного влияния на эффективные коэффициенты распределения примесей от этого процесса ожидать не стоит.

Каждый из перечисленных выше факторов отвечает за прямую или обратную корреляцию в зависимости от свойств элементов в рассматриваемой паре, кроме k_0 (см. табл. 2). Формы профилей распределения примесей с нарушением синхронности в отношении друг друга по длине

кристалла объясняются факторами 2–5. Фактор индивидуального поведения примеси в кремнии не может за это отвечать по определению. При отсутствии нарушений синхронности профилей распределения коэффициенты парной корреляции должны принимать значения либо 1, либо -1, поскольку корреляция является ранговой.

Из данных, представленных в табл. 1 и 2, следует:

1. Фактор соотношения растворимостей индивидуальной примеси в твердом и жидком кремнии (k_0) не является универсальным объяснением парной корреляции элементов в слитке. В этом случае число корреляций концентрации примеси с номером слоя в слитке с $KK > 0,5$ и $KK < -0,5$ было бы равно 18, а не 5 в слитке n-типа, и 20, а не 9 в слитке p-типа.

2. Обращают на себя внимание примеси Zn и K. Равновесный коэффициент распределения Zn существенно меньше 1 (стремится к 0), но профиль его распределения в обоих слитках имеет обратную корреляцию с нумерацией слоев, что усиливает предыдущий пункт. В отношении Zn показано, что это единственная из нашего набора примесей, выделяющаяся тем, что соотношением ее активностей в твердом и жидком кремнии (в роли третьего компонента) обусловлено уменьшение k_0 первичной примеси [15]. При отсутствии диаграммы состояния бинарной системы Si–K в справочниках про калий в принципе что-либо сказать было бы нельзя, если бы мы не наблюдали повышенную его сегрегацию на границах зерен (см. рис. 2). На основе этого будем полагать, что K характеризуется равновесным коэффициентом распределения $k_0 \rightarrow 0$.

Анализ данных, представленных в табл. 4. Анализ примесей, перечисленных в табл. 1–2, показал, что только элементы, указанные в табл. 4, понижают ΔG системы Si–O–X. Можно видеть, что элементы Ca, Mg, Ti, Zr, Li, Al способны взаимодействовать в расплаве кремния с кислородом с образованием комплексов (выделенных полужирным начертанием), имеющих высокую температуру плавления. Значения ΔG в табл. 4, характеризующие взаимодействие без компонента X, выделены курсивом.

Анализ данных, представленных в табл. 3, 5–7. Еще раз заметим, что фактор соотношения растворимостей примеси в твердом и жидком кремнии (K_0) не является универсальным объяснением парной корреляции элементов в слитке. В этом случае число парных корреляций с $KK > 0,5$ и $KK < -0,5$: а) для п-слитка было бы не 42, а немногим менее 153 (число сочетаний в наборе – O, Li, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Cu, Zn, Ge, Zr); б) для р-слитка – не 48, а немногим менее 190 (тот же набор, а также Co и Ni).

Обратную корреляцию для пары V–Ni ($KK = -0,58$) в слитке р-типа объясняет только донорно-акцепторное взаимодействие в твердой фазе при том, что примесь V является амфотерной. Иначе остается предположить влияние взаимодействия в расплаве Ni, V с одной стороны и иных элементов с другой стороны.

В табл. 3 показана возможность образования в расплаве соединений VB_2 , TiB_2 , ZrB_2 . Для составляющих эти фазы элементов отсутствует заметная корреляция соответствующих профилей распределения. Исключение составляет пара Mg–Ti в слитке р-типа ($KK = 0,59$). Однако стоит заметить, что взаимодействие элементов в этой паре не прямое, а с участием кислорода (Mg_2TiO_4).

Аналогичным несоответствием характеризуются пары составных элементов фосфидов Cu_3P , Mg_3P_2 за исключением Ni_2P (для пары Ni–P в слитке р-типа $KK = 0,61$). Указанные фосфиды не отличаются высокой температурой плавления, поэтому о соответствующем взаимодействии в расплаве элементов данных пар говорить не приходится. Этому, в частности, противоречит объяснение распределения Mg и P при выращивании кремния методом бестигельной зонной плавки³. В данной работе автор полагает, что снижение эффективного коэффициента распределения P с увеличением добавки Mg происходит именно за счет их взаимодействия в расплаве с образованием малорастворимого в твердой фазе комплекса. При температурах 1412 ± 1 °C каких-либо соединений Mg и P расчет фазовых равновесий не выявил (см. табл. 3). Тем не менее результат расчета в работе [14], показывающий увеличение активности (а значит, и растворимости) P в расплаве Si в присутствии Mg, согласуется с самым результатом эксперимента в работе⁴.

Низкие значения большинства коэффициентов корреляции в табл. 1, 5–7 (т.е. когда коэффициент корреляции заметно меньше 1, но больше 0,5) объяснимы противостоянием друг другу факторов прямой и обратной корреляции.

В большинстве случаев парная корреляция объясняется одним или несколькими физическими факторами, кроме соотношения растворимостей примеси в твердом и жидком кремнии. Можно наблюдать примеры того, как в одном слитке пара показывает прямую корреляцию ($KK > 0,5$) и в другом слитке обратную корреляцию ($KK < -0,5$). Число заметных обратных корреляций в слитках п- и р-типа равно 8 и 12 соответственно (без учета Co и Ni, показавших в слитке п-типа содержание ниже предела обнаружения).

Анализ данных, представленных в табл. 8. В слитке п-типа с элементами B, Ge связано положительное или как минимум отсутствие отрицательного влияния на ВЖ ННЗ, а с элементами Cr, Mn, Zn связано объяснимое отрицательное влияние на ВЖ ННЗ (см. табл. 2). В слитке р-типа с Zr связано положительное или как минимум отсутствие отрицательного влияния на ВЖ ННЗ, а с элементами B, Co связано отрицательное влияние на ВЖ ННЗ. Для примеси Co это влияние объяснимо (см. табл. 2).

Известно, что в общем случае образование прочных химических связей с основой предопределяет электрическую нейтральность примеси⁵. В этой связи не находит объяснения обратная корреляция содержания Ca и Mg со значением УЭС в обоих слитках (в слитке р-типа она заметно выше). Бинарные системы Ca–Si и Mg–Si характеризуются наличием конгруэнтно плавящихся соединений Ca_2Si и Mg_2Si , по которым каждая из диаграмм делится на 2 части. Аналогично не находит объяснения обратная корреляция УЭС в слитке р-типа с содержанием примеси Ti (в бинарной системе Ti–Si конгруэнтно плавящиеся соединения – Ti_5Si_3 и $TiSi_2$). Аналогичная ситуация с содержанием Ni в слитке р-типа. Поэтому будем считать обратную корреляцию содержания этих примесей со значением УЭС простым совпадением.

Также совпадением можно считать обратную корреляцию содержания P и Ge со значением УЭС в слитке р-типа, прямую корреляцию малых концентраций Zr, Ge со значением ВЖ ННЗ в слитке п-типа. Прямая корреляция содержания P с УЭС и содержания B с ВЖ ННЗ в слитке п-типа наводит на мысль о влиянии уровня компенсации на УЭС и ВЖ ННЗ. Положительное влияние компенсации на ВЖ ННЗ исследовали в работе [22].

Содержание примеси Zn имеет прямую корреляцию с УЭС в слитке р-типа, хотя Zn является электрически активным, т.к. не имеет соединений в бинарной системе с Si (простая эвтектика). Мы предполагаем его компенсирующее влияние путем донорно-акцепторного взаимодей-

³Лысенко Л. Н. Использование нейтральных примесей, компенсированных основой, для производства монокристаллов кремния: дис. ... канд. тех. наук. М., 2001. 238 с.

⁴Там же.

⁵Лысенко Л. Н. Использование нейтральных примесей, компенсированных основой, для производства монокристаллов кремния: дис. ... канд. тех. наук. М., 2001. 238 с.

ствия с примесью К, содержание которого также имеет прямую корреляцию с содержанием Zn и УЭС в слитке р-типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сходство в индивидуальном поведении примесей при направленной кристаллизации кремния, характеризуемого равновесным коэффициентом распределения k_0 , не является универсальным объяснением парной корреляции элементов в слитке. С позиции прямого взаимодействия примесей обратная корреляция профилей распределения элементов пары V–Ni в слитке р-типа объясняется только донорно-акцепторным взаимодействием в твердом кремнии при том, что примесь V является амфотерной. Существенное влияние на профили рас-

пределения элементов в слитке mc-Si со значением $k_0 \rightarrow 0$ оказывает фактор связывания части примеси в форму, в которой она переходит границу расплав–кристалл как минимум «беспрепятственно». Такое связывание может быть обусловлено взаимодействием примеси в расплаве с кислородным фоном, сегрегацией примеси на границах зерен и ее захватом фронтом кристаллизации в составе жидкого включения. Заметную корреляцию профилей распределения примесей в слитке кремния показали пары, элементы которых не взаимодействуют с образованием химических соединений в интервале температур 25–1413 °С. Расчеты фазовых равновесий в системе кремний–все примеси показали возможность образования в расплаве твердых фаз VB_2 , TiB_2 , ZrB_2 и Mg_2TiO_4 .

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Nakajima K., Usami N. Crystal growth of silicon for solar cells. Berlin: Springer, 2009. 269 p.
2. Osinniy V., Bomholt P., Nylandsted Larsen A., Enebak E., Søiland A.-K., Tronstad R., et al. Factors limiting minority carrier lifetime in solar grade silicon produced by the metallurgical route // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011. Vol. 95, no. 2. P. 564–572. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.09.017>.
3. Chen J.-W., Milnes A. G. Energy levels in silicon // *Annual Review of Materials Research*. 1980. Vol. 10. P. 157–228. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.10.080180.001105>.
4. Bathey B. R., Cretella M. C. Solar-grade silicon // *Journal of Materials Science*. 1982. Vol. 17. P. 3077–3096. <https://doi.org/10.1007/BF01203469>.
5. Непомнящих А. И., Пресняков Р. В. Распределение примесей в процессе выращивания мультикристаллического кремния // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54. N 4. С. 335–339. <https://doi.org/10.7868/S0002337X18040012>.
6. Непомнящих А. И., Пресняков Р. В., Антонов П. В., Бердников В. С. Влияние режима выращивания на макроструктуру слитка мультикристаллического кремния // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2012. N 1. С. 28–34.
7. Басин А. С., Шишкин А. В. Получение кремниевых пластин для солнечной энергетики. Методы и технологии. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 2000. 195 с.
8. Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N. JANAF thermochemical tables // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1985. Issue 14. P. 927–1856.
9. Martorano M. A., Ferreira Neto J. B., Oliveira T. S., Tsubaki T. O. Refining of metallurgical silicon by directional solidification // *Materials Science and Engineering: B*. 2011. Vol. 176, no. 3. P. 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.11.010>.
10. Yokokawa H. Tables of thermodynamic functions for inorganic compounds // *Journal National Chemical Laboratory for Industry*. 1988. Vol. 83. P. 27–121.
11. Мюллер Г. Выращивание кристаллов из расплава. Конвекция и неоднородности / пер. с англ. А. В. Бунэ. М.: Мир, 1991. 149 с.
12. Баранник С. В., Канищев В. Н. Особенности начального переходного процесса кристаллизации бинарного расплава // *Кристаллография*. 2010. Т. 55. N 5. С. 935–939.
13. Beatty K. M., Jackson K. A. Monte Carlo modeling of silicon crystal growth // *Journal of Crystal Growth*. 2000. Vol. 211, no. 1-4. P. 13–17. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00836-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00836-2).
14. Dalaker H. Thermodynamic computations of the interaction coefficients between boron and phosphorus and common impurity elements in liquid silicon // *Computer Methods in Materials Science*. 2013. Vol. 13, no. 3. P. 407–411.
15. Tang K., Øvrelid E. J., Tranell G., Tangstad M. A thermochemical database for the solar cell silicon materials // *Materials Transactions*. 2009. Vol. 50, no. 8. P. 1978–1984. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009110>.
16. Прокофьева В. К., Соколов Е. Б., Суанов М. Е., Карамов А. Г. Влияние примесей Ti, Zr, Hf на процесс очистки кремния от кислорода // *Высококачественные вещества*. 1988. N 6. С. 72–74.
17. Соколов Е. Б., Прокофьева В. К., Белянина Е. В. Кремний, полученный с использованием геттерирования расплава // *Электронная промышленность*. 1995. Т. 4. N 5. С. 68–69.
18. Харбеке Г. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / пер. с англ. М.: Мир, 1989. 341 с.
19. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / пер. с англ. М.: Мир, 1984. 475 с.
20. Красников Г. Я., Зайцев Н. А. Система кремний-диоксид кремния субмикронных СБИС. М.: Техносфера, 2003. 384 с.
21. Knack S. Copper-related defects in silicon // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2004. Vol. 7, no. 3. P. 125–141. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2004.06.002>.

22. Dubois S., Enjalbert N., Garandet J. P. Effects of the compensation level on the carrier lifetime of crystalline silicon // *Applied Physics Letters*.

2008. Vol. 93, no. 3. P. 032114. <https://doi.org/10.1063/1.2961030>.

REFERENCES

1. Nakajima K., Usami N. *Crystal growth of silicon for solar cells*. Berlin: Springer; 2009. 269 p.

2. Osinniy V., Bomholt P., Nylandsted Larsen A., Enebak E., Søiland A.-K., Tronstad R., et al. Factors limiting minority carrier lifetime in solar grade silicon produced by the metallurgical route. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2011;95(2):564-572. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.09.017>.

3. Chen J.-W., Milnes A. G. Energy levels in silicon. *Annual Review of Materials Research*. 1980;10:157-228. <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.10.080180.001105>.

4. Bathey B. R., Cretella M. C. Solar-grade silicon. *Journal of Materials Science*. 1982;17:3077-3096. <https://doi.org/10.1007/BF01203469>.

5. Nepomnyashchikh A. I., Presnyakov R. V. Distribution of impurities in the process of growing multicrystalline silicon. *Neorganicheskie materialy = Inorganic Materials*. 2018;54(4):335-339. (In Russian). <https://doi.org/10.7868/S0002337X18040012>.

6. Nepomnyashchikh A. I., Presnyakov R. V., Antonov P. V., Berdnikov V. S. Impact of growth mode on multicrystalline silicon ingot macrostructure. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2012;(1):28-34. (In Russian).

7. Basin A. S., Shishkin A. V. *Obtaining silicon wafers for solar energy. Methods and technologies*. Novosibirsk: Institut teplofiziki SO RAN; 2000. 195 p. (In Russian).

8. Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N. JANAF thermochemical tables. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1985;(14):927-1856.

9. Martorano M. A., Ferreira Neto J. B., Oliveira T. S., Tsubaki T. O. Refining of metallurgical silicon by directional solidification. *Materials Science and Engineering: B*. 2011;176(3):217-226. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2010.11.010>.

10. Yokokawa H. Tables of thermodynamic functions for inorganic compounds. *Journal National Chemical Laboratory for Industry*. 1988;83:27-121.

11. Müller G. Crystal Growth from the Melt. Convection and inhomogeneities; 1988. 136 p. (Russ. ed.: Myuller G. *Vyrashchivanie kristallov iz rasplava. Konvektsiya i neodnorodnosti*. Moscow:

Mir; 1991. 149 p.).

12. Barannik S. V., Kanishchev V. N. Features of the initial transient process of a binary melt crystallization. *Kristallografiya = Crystallography Reports*. 2010;55(5):935-939. (In Russian).

13. Beatty K. M., Jackson K. A. Monte Carlo modeling of silicon crystal growth. *Journal of Crystal Growth*. 2000;211(1-4):13-17. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00836-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00836-2).

14. Dalaker H. Thermodynamic computations of the interaction coefficients between boron and phosphorus and common impurity elements in liquid silicon. *Computer Methods in Materials Science*. 2013;13(3):407-411.

15. Tang K., Øvrelid E. J., Tranell G., Tangstad M. A thermochemical database for the solar cell silicon materials. *Materials Transactions*. 2009;50(8):1978-1984. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009110>.

16. Prokof'eva V. K., Sokolov E. B., Suanov M. E., Karamov A. G. Influence of Ti, Zr, Hf impurities on the process of oxygen removal of silicon. *Vysokochistye veshchestva*. 1988;6:72-74. (In Russian).

17. Sokolov E. B., Prokof'eva V. K., Belyanina E. V. Silicon obtained using melt gettering. *Elektronnaya promyshlennost'*. 1995;4(5):68-69. (In Russian).

18. Harbeke G. Polycrystalline semiconductors. Physical properties and applications; 1985. 248 p. (Russ. ed.: Kharbeke G. *Polikristallicheskie poluprovodniki. Fizicheskie svoistva i primeneniya*. Moscow: Mir; 1989. 341 p.).

19. Ravi K. V. Imperfections and impurities in semiconductor silicon; 1981. 472 p. (Russ. ed.: Reivi K. *Defekty i primesi v poluprovodnikovom kremnii*. Moscow: Mir; 1984. 475 p.).

20. Krasnikov G. Ya., Zaitsev N. A. *Silicon-silicon dioxide submicron VLSI system*. Moscow: Tekhnosfera; 2003. 384 p. (In Russian).

21. Knack S. Copper-related defects in silicon. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2004;7(3):125-141. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2004.06.002>.

22. Dubois S., Enjalbert N., Garandet J. P. Effects of the compensation level on the carrier lifetime of crystalline silicon. *Applied Physics Letters*. 2008;93(3):032114. <https://doi.org/10.1063/1.2961030>.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Р. В. Пресняков,
к.ф.-м.н., научный сотрудник,
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
Российская Федерация,
ropr81@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Roman V. Presnyakov,
Cand. Sci. (Physics and Mathematics),
Researcher,
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1A, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ropr81@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2717-7661>

С. М. Пещерова,
к.ф.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
Российская Федерация,
spescherova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3447-4808>

А. Г. Чуешова,
аспирант, инженер-исследователь,
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
Российская Федерация,
trill6521@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1107-3179>

В. А. Бычинский,
к.г.-м.н., старший научный сотрудник,
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
Российская Федерация,
val@igc.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7120-089X>

А. И. Непомнящих,
д.ф.-м.н., профессор,
главный научный сотрудник,
Институт геохимии им. А. П. Виноградова
СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А,
Российская Федерация,
ainep@igc.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5291-3432>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 30.09.2021.
Одобрена после рецензирования 15.02.2022.
Принята к публикации 28.02.2022.

<https://orcid.org/0000-0002-2717-7661>

Svetlana M. Peshcherova,
Cand. Sci. (Physics and Mathematics),
Senior Researcher,
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1A, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
spescherova@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-3447-4808>

Anastasiya G. Chueshova,
Postgraduate Student, Research Engineer,
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1A, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
trill6521@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1107-3179>

Valerii A. Bychinskii,
Cand. Sci. (Geology and Mineralogy),
Senior Researcher,
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1A, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
val@igc.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7120-089X>

Aleksandr I. Nepomnyashchikh,
Dr. Sci. (Physics and Mathematics),
Chief researcher,
Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS,
1A, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
ainep@igc.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5291-3432>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 30.09.2021.
Approved after reviewing 15.02.2022.
Accepted for publication 28.02.2022.