

CORRELACION ENTRE LOS PARAMETROS DE CRECIMIENTO Y LAS CARACTERISTICAS DE LINGOTES DE SILICIO OBTENIDOS POR LA TECNICA CZOCHRALSKI

Alberto LAMAGNA y Alfredo BOSELLI

División Energía Solar - CNEA

Av. del Libertador 8250

1429 - Buenos Aires

RESUMEN

La eficiencia de una celda solar depende entre otros factores de la perfección estructural del silicio empleado en su fabricación. Cuando la cantidad de defectos cristalinos aumenta la corriente fotogenerada por la celda baja. Mediante técnicas de revelado químico de defectos se estudió la densidad de dislocaciones versus la longitud del lingote, crecidos en nuestro laboratorio. Se verificó la eficiencia de la técnica Dash para el crecimiento de monocristales libres de dislocaciones. Se encontró, además, una correlación entre la rutina de fundición del silicio y la pérdida de la monocristalinidad.

1.- Introducción

El presente trabajo se realizó dentro del programa de obtención de obleas de silicio, aptas para la fabricación de celdas solares, que desarrolla la División Energía Solar de la CNEA conjuntamente con INVAP SE.

Como primer paso en el programa, se han obtenido lingotes monocristalinos y policristalinos de silicio, crecidos por la técnica de tiraje vertical Czochralski (Cz). A fin de ajustar los parámetros de crecimiento (presión y flujo de argón, campo de gradientes térmicos, velocidades de rotación del crisol y de la semilla, velocidad vertical de la semilla, etc) en función de las propiedades de los lingotes producidos, se han encarado trabajos destinados a caracterizar los mismos. Los resultados de esta caracterización permitirán establecer una correlación entre los parámetros mencionados y las variaciones axial y radial de la densidad de defectos, el tamaño del grano (en policristales), la resistividad, las concentraciones de oxígeno, de carbono y de impurezas metálicas, etc.

La eficiencia de una celda solar depende entre otros factores de la perfección estructural del silicio empleado en su fabricación. Cuando la cantidad de defectos cristalinos aumenta la corriente fotogenerada por la celda baja.

En particular, mediante ataques químicos que permiten el revelado de defectos a través de los llamados hoyos por ataque ("etch pits"-EP), se analizó la densidad de defectos introducidos en el crecimiento de lingotes monocristalinos de 10 cm de diámetro. Aquellos, en general, son debidos a dislocaciones originadas durante la solidificación y a las producidas por shock térmico, así como también a los racimos de vacancias impurezas.

En este trabajo se pusieron a punto las técnicas de preparación de las muestras, particularmente el pulido, y de revelado de defectos por ataque químico preferencial.

Por esta técnica se distinguieron distintos tipos de hoyos por ataque y se obtuvieron densidades EP/cm² vs. la longitud del lingote. También se verificó que la inclusión de partículas extrañas en la interfase sólido-líquida (menisco) indujeron a la pérdida de cristalinidad obteniéndose policristales de granos columnares.

2. Parte Experimental

2.1 Técnica Dash y revelado de defectos

Los lingotes de silicio monocristalino fueron crecidos en un horno Cz mediante la técnica de reducción de dislocaciones (Dash). Se inicia el crecimiento con un "cuello" monocristalino de aprox. 3 mm de espesor y 100 mm de longitud, con este se logra que las dislocaciones migren hacia la superficie exterior. La reducción de la velocidad de tiraje vertical nos permite iniciar el crecimiento del lingote en el diámetro adecuado (10 cm) con una muy baja densidad de dislocaciones (fig.1).

Las muestras estudiadas se obtuvieron de los lingotes con una hoja de sierra de borde diamantado. Las obleas así producidas se cortaron en planos perpendiculares al crecimiento (espesor 3 a 5 mm). Luego se fraccionaron por cortes sucesivos con una sierra de borde diamantado de menor diámetro y espesor 0,25 mm. Muestras rectangulares de 1 cm por 2 cm aproximadamente, se incluyeron en acrílico y fueron pulidas mecánicamente de manera convencional con lijas 240, 320, 400 (~30 μm), 600 (~20 μm) y luego mediante paños con pasta de diamante de 6 μm, 1 μm y por último con 1/4 μm. La cara pulida, fue en el caso monocristalino, paralela al plano (111). Posteriormente se las limpió con agua desmineralizada y con alcohol en una bacia ultrasónica a 20 khz. Luego se pulió químicamente con el reactivo CP4 (5 partes de HNO₃, 3 partes de HF y 3 partes de ácido acético) con tiempos de ataque de 10 a 20 seg. Luego se las atacó con el reactivo SiEt₄, particularmente apropiado para revelar defectos de microestructura en el plano (111), con tiempos de 2 a 8 minutos. Ambos ataques fueron realizados a 20 °C. Los reactivos usados fueron: ácido acético glacial al 99,7%, ácido fluorhídrico concentrado al 49 %, trióxido de cromo al 98 % y ácido nítrico concentrado al 70 %.

Se distinguieron distintos tipos de hoyos por ataque debidos a : dislocaciones originadas durante la solidificación ("grown-in" disloc), dislocaciones inducidas por pulido, microdefectos y dislocaciones por deslizamiento ("slip" disloc). Se utilizaron un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido para el análisis y distinción de los distintos tipos de hoyos por ataque.

Además se estimó la profundidad de estos mediante el uso de un microscopio óptico con interferómetro.

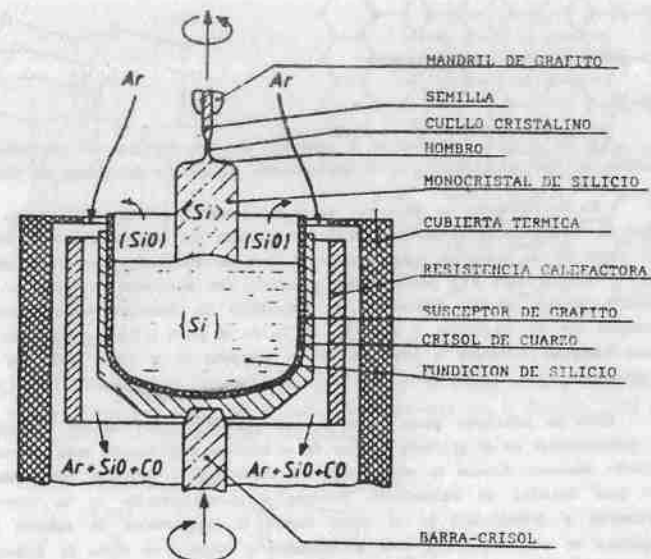


Fig.1: esquema del horno crecedor Cz. Se observa la reducción del diámetro del cristal desde la semilla, que moja la fundición en el inicio del crecimiento, en un cuello monocristalino de aproximadamente 3 mm de diámetro y 100 mm de longitud. Esta técnica (Dash) permite eliminar las dislocaciones y comenzar el crecimiento del lingote propiamente dicho con una muy baja densidad de estas.

2.2 Pérdida de la monocristalinidad

En varios crecimientos de lingotes por la técnica Czochralski, se analizaron algunos de los parámetros que producen la pérdida de la condición monocristalina del lingote de silicio. Para las fundiciones se utilizó silicio de descarte electrónico del tipo N de <20 ohm.cm y tipo P de <50 ohm.cm y se usaron crisoles de cuarzo. La atmósfera de argón utilizada fue de pureza 99,998 %. Los lingotes crecidos fueron de diámetro de 7 a 10 cm y se usaron semillas con dirección cristalina tanto <111> como <100>.

3.- Resultados y discusión

3.1. En la fig.2 se observa la estructura de tipo diamante en que cristaliza el silicio así como un tipo de dislocación en la representación esquemática del modelo de enlaces.

En la formación un hoyo por ataque los átomos que están en la región cercana a la línea de dislocación se encuentran debilmente enlazados con respecto a los del resto del cristal. El punto en la superficie donde emerge la línea de dislocación es preferencialmente atacado por la solución Sirtl y a partir de allí los átomos son arrancados en forma de terrazas. Este reactivo permite revelar defectos si las velocidades de disolución en diferentes direcciones cumplen con las condiciones $V_s > V_d > V_e$ (fig.3). En el plano (111) los hoyos son pirámides de base triangular invertidas a diferencia de las reveladas en el plano (100) que son de base cuadrada.

Entre las principales causas en la formación de dislocaciones tenemos las inhomogeneidades y perturbaciones en el gradiente térmico de la interfase sólido-líquido, estas dan como resultado grandes tensiones durante la solidificación del cristal que lo deforman plásticamente generando así gran densidad de dislocaciones. También si la concentración de los defectos puntuales (vacancias e intersticiales) en el cristal excede la concentración de defectos puntuales en equilibrio en esa temperatura, estos se aglomeran y colapsan en forma de dislocaciones en los planos de apilamiento compacto. Estos lazos de dislocaciones una vez formados, dependiendo de diversos factores, pueden crecer o colapsar. Las inhomogeneidades microscópicas en la distribución de las impurezas, ya sea agregadas intencionalmente (dopaje) o aquellas incorporadas por "suciedad", son causantes de cambios locales en el parámetro de red del monocristal y por ende de la generación de dislocaciones. Posteriormente estas se propagan y multiplican durante el crecimiento, pudiéndose perder la condición monocristalina del lingote.

Se distinguieron las dislocaciones creadas por la deformación superficial introducida por el pulido de las dislocaciones generadas durante la solidificación del monocristal y que se propagan a lo largo del lingote (fig.4). Se observaron también líneas de dislocaciones debidas a deformación plástica producida por el pulido mecánico a lo largo de una raya producto de este pulido. Cuando se pule mecánicamente el abrasivo raya, deforma y perturba la superficie de la muestra. En la región más superficial, fuertemente deformada, se generan dislocaciones que dan hoyos triangulares poco profundos con bordes bien agudos (fig.4a). Estos desaparecen al aumentar el tiempo de ataque con el reactivo Sirtl. La profundidad de la capa superficial perturbada depende entre otras cosas de el tamaño del abrasivo, de la presión con que las muestras apoyan sobre el paño y de los tiempos de pulido. Es importante minimizar este efecto para no enmascarar los defectos propios del cristal que está en observación. En cambio los hoyos triangulares debidos a las dislocaciones originadas durante la solidificación, aumentan de tamaño con el tiempo de ataque y las pirámides invertidas se hacen más profundas y con caras aproximadamente en los planos cristalográficos $\{322\}$ de reacción química rápida y lados en las direcciones $\langle 110 \rangle$. (fig.4b)

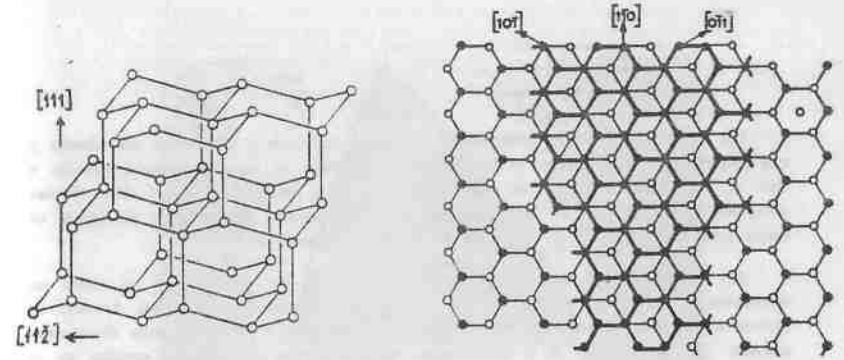


Fig.2a: representación esquemática mediante el modelo de enlaces de una estructura tipo diamante en que cristaliza el silicio. En la figura de la izquierda con la dirección [111] en la vertical y a la derecha con el plano (111) en planta.

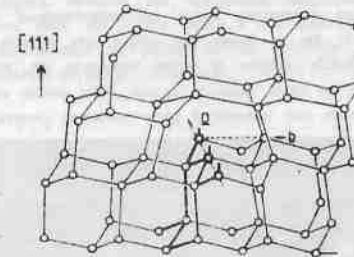


Fig.2b: esquema de una dislocación a 60° (D) en el modelo de enlaces en una estructura tipo diamante. Se observa también el vector de Burgers b este da una idea del desplazamiento de los planos atómicos.

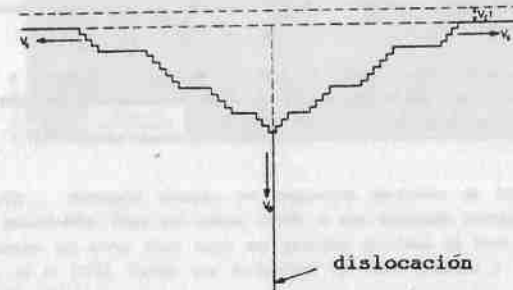


Fig.3 formación de un hoyo por ataque en una línea de dislocación que emerge en el plano atacado químicamente.

Los hoyos revelados por microdefectos son poco profundos y de bordes redondeados y más pequeños que los debidos a dislocaciones. Se originan en complejos origenes vacancias o bien en los hoyos de dislocación intersticial asociados a impurezas (fig.5). Estos forman macroscopicamente una figura del tipo remolino o constelación. Al aumentar el tiempo de ataque estos hoyos desaparecen antes que los debidos a dislocaciones.

Se verificó además que si se separa abruptamente de la fundición el cristal en crecimiento, se produce un esfuerzo térmico que deforma plásticamente el cristal. Entonces se generan dislocaciones alineadas con las direcciones del deslizamiento de planos; estas dislocaciones aparecen con posterioridad a la solidificación de la interfase. En cristales crecidos en la dirección [111] los hoyos por ataque de las dislocaciones por deslizamiento están alineados según las direcciones $\langle 110 \rangle$ y forman macroscopicamente una figura tipo estrella (fig.6). Se obtuvo en el extremo final del lingote la densidad en EP/cm^2 debido a dislocaciones por deslizamiento, esta parte de $2,5 \times 10^4$ en el centro y llega a 15×10^4 en el borde exterior del cristal (fig.7). Este último valor es alto pues el gradiente térmico de enfriamiento es muy alto en el exterior del lingote con respecto al centro.

Mediante el uso de un microscopio óptico con interferómetro se puede tener una perspectiva tridimensional (fig.8) de los hoyos por ataque esto permite inferir su origen y también estimar su profundidad. Se ilumina la región observada con luz monocromática que interfiere formando una figura de rayas claras y oscuras. Estas varían su separación según la inclinación de la región iluminada con respecto al plano horizontal permitiendo con esto estimar la profundidad de los hoyos. En el caso de una dislocación generada durante la solidificación del cristal la profundidad del hoyo es de $8 \mu m$ para 6 min. de ataque Sirtl.

Se obtuvo la densidad de hoyos por ataque debido a dislocaciones y a microdefectos versus la longitud del lingote medido desde la semilla (fig.9). Como era de esperar se verificó que los microdefectos desaparecen cuando aumenta mucho la cantidad de dislocaciones, esto sucede pues estas son sumideros de vacancias e impurezas intersticiales.

Se observó que si las líneas de dislocación originadas durante la solidificación emergen inclinadas, respecto al plano donde se ataca químicamente, los hoyos por ataque observados tienen forma romboidal (fig.10).

Este ataque también revela bordes de grano en el caso de policristales y se observan en la fig.11 diferentes tipos de hoyos que corresponden a dislocaciones en diferentes granos con distintas orientaciones cristalinas.

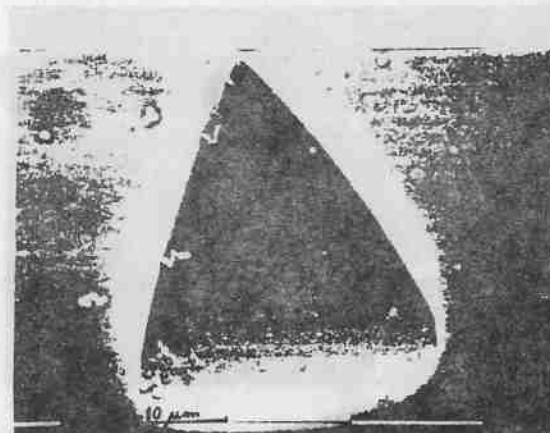


Fig.4a : micrografía obtenida con microscopio electrónico de barrido en imagen de electrones secundarios. Hoyo por ataque debido a una dislocación formada por la deformación superficial introducida durante el pulido de las muestras. Estos son poco profundos y desaparecen si se aumenta el tiempo de ataque.

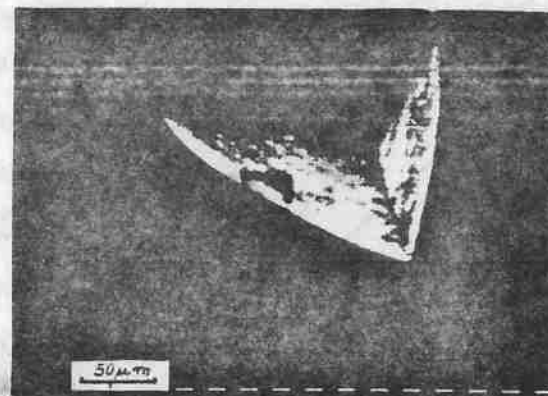


Fig.4b : micrografía obtenida con microscopio electrónico de barrido en imagen de electrones secundarios. Hoyo por ataque debido a una dislocación formada durante el proceso de solidificación del cristal. Estos hoyos son pirámides invertidas de base triangular si el plano de ataque es el {111}. Tienen una profundidad de varios micrones y esta aumenta con el tiempo de reacción.

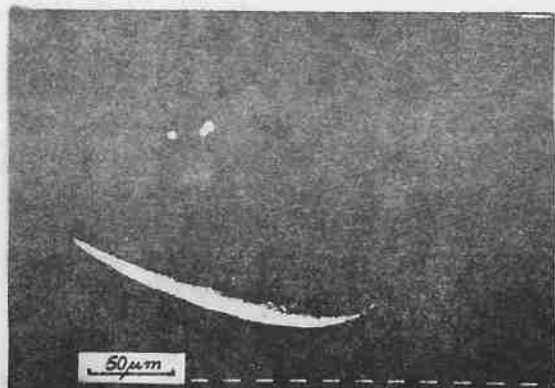


Fig. 6 : micrografía obtenida con microscopio electrónico de barrido en imagen de electrones secundarios. Hoyo por ataque debido a un "microdefecto" en el plano $\{111\}$. Como este es un agregado de complejas vacancia impureza el reactivo no tiene una velocidad de ataque rápida normal al plano, por esto el hoyo formado no es profundo ni de bordes netos.

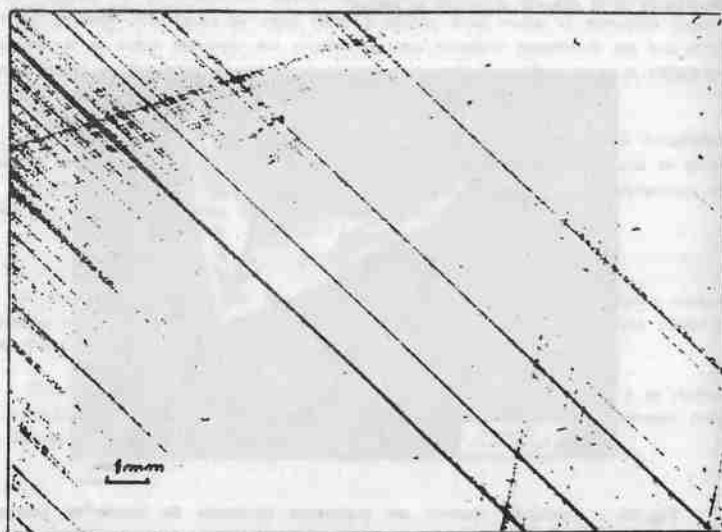


Fig. 6a : micrografía obtenida con microscopio óptico (8X). Hoyos por ataque debidos a dislocaciones por deslizamiento alineados según las direcciones principales de deslizamiento $\langle 110 \rangle$ en el plano $\{111\}$. Estas líneas forman macroscópicamente una figura similar a una estrella en la sección cilíndrica del lingote de silicio. El deslizamiento ocurre debido a la deformación plástica producida por el shock térmico.

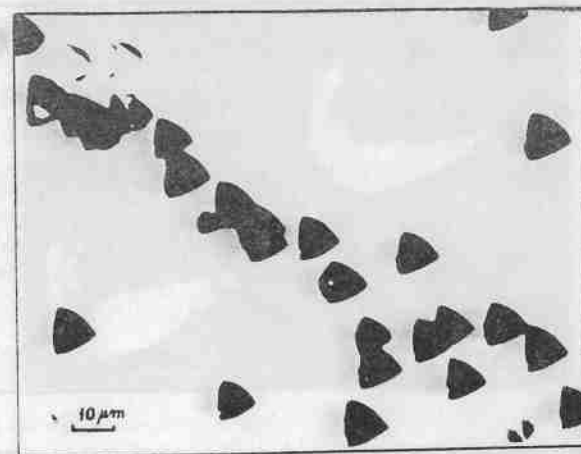


Fig. 6b : micrografía obtenida con microscopio óptico (850X). Hoyos por ataque debidos a dislocaciones por deslizamiento alineados según las direcciones principales de deslizamiento $\langle 110 \rangle$ en el plano $\{111\}$. Estas hoyos agrupados según líneas forman macroscópicamente una figura similar a una estrella en la sección cilíndrica del lingote de silicio.

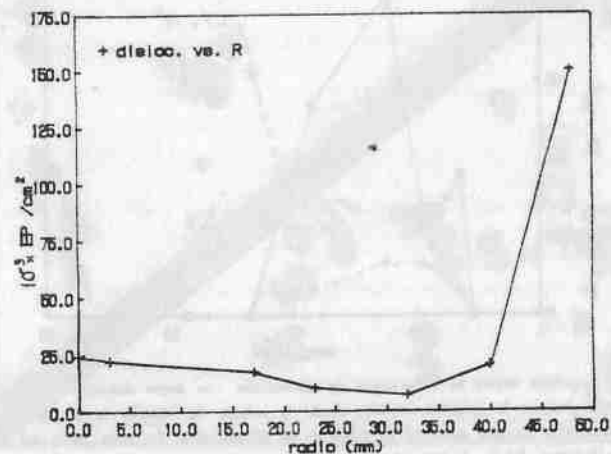


Fig. 7 : gráfico de la densidad de dislocaciones por deslizamiento en función del radio del lingote monocristalino. Esta fue medida en un plano del extremo final del lingote donde se produjo un fuerte "shock" térmico al separar bruscamente el monocristal de la fundición.



Fig.8 : micrografía obtenida con microscopio óptico (780X) con interferómetro. Nos permite tener una perspectiva tridimensional de los hoyos. La separación entre las franjas de interferencia nos permite estimar la profundidad de los hoyos. En el caso de la foto esta es de aproximadamente 8 micrones†

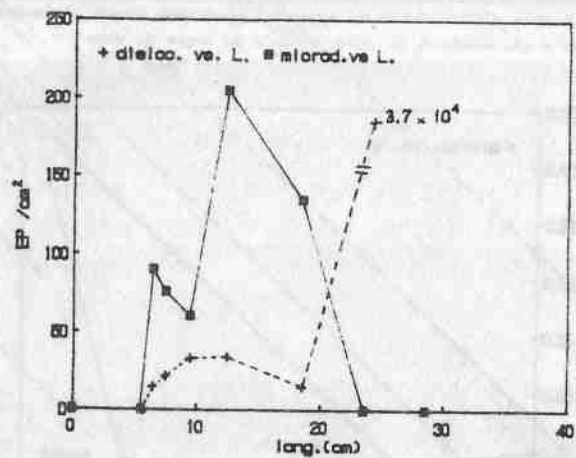


Fig.9 : gráfico donde se superponen las densidades de hoyos debidos a dislocaciones y a microdefectos versus la longitud medida desde la semilla. Se observa la brusca disminución de los microdefectos cuando aumenta la cantidad de dislocaciones. En gran parte del lingote la densidad de defectos debido a dislocaciones se mantuvo por debajo de 50 EP/cm².

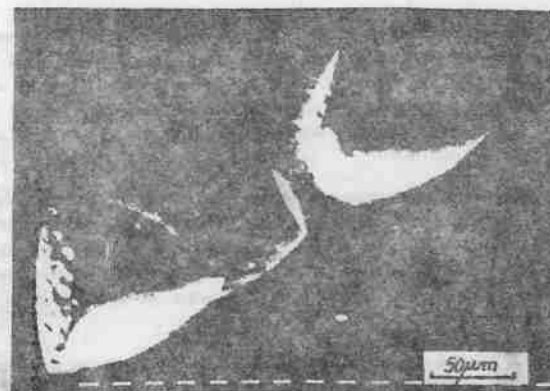


Fig.10 : micrografía obtenida con microscopio electrónico de barrido. Hoyos por ataque debidos a dislocaciones que emergen al plano {111} donde se atacó químicamente. Si las líneas de dislocación intersectan el plano {111} en forma oblicua el hoyo formado es una pirámide invertida de base romboidal a diferencia del caso de las que emergen en forma perpendicular que forman un hoyo de base triangular.

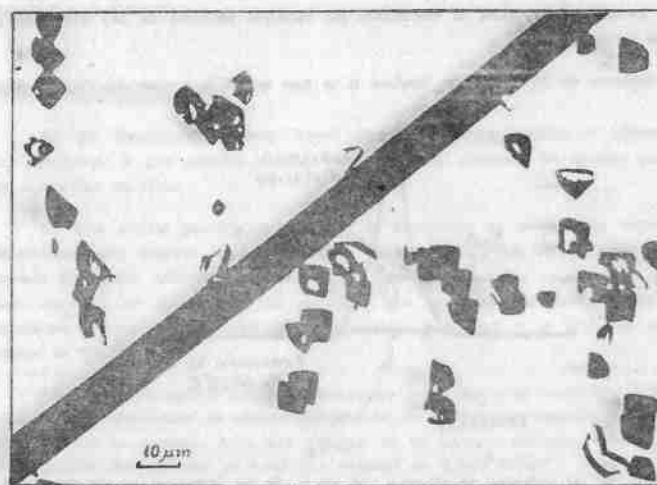


Fig.11 : micrografía obtenida con microscopio óptico (850X). Se observa un borde de grano (raya oscura) y hoyos debidos a dislocaciones que emergen con distintas orientaciones.

3.2. Se observó que el SiO producido durante el crecimiento Cz se deposita en las paredes más frías interiores del horno cracedor. El SiO se forma básicamente como producto de la lenta disolución del crisol de cuarzo SiO₂ por la fundición de silicio (a razón de 7 μm/hr) a temperaturas cercanas a la fusión del silicio (1420° C). Si partículas extrañas alcanzan la interfase sólido-líquido "distocan" el cristal degradando el crecimiento y este efecto se multiplica dando como resultado un policristal.

Si se aumenta mucho la temperatura la tasa de disolución del crisol aumenta esto produce un incremento en el fino polvillo amarillento SiO depositado, este eventualmente puede caer arrastrado por el flujo de argón hacia la superficie de la fundición. Un aumento en la temperatura, además, puede arrancar partículas de SiO₂ del crisol y estas, debido a las corrientes convectivas del flujo dentro de la fundición, pueden ser atraídas hacia la interfase sólido-líquido.

Además con el aumento de la temperatura aumenta la producción de CO generado en la reacción entre el crisol y el susceptor de grafito.

En los crecimientos en donde se siguieron rutinas de fundición del silicio que alcanzaron en su estado final temperaturas muy elevadas de 1650° C en la superficie, se observaron grandes depósitos de SiO en el horno y partículas extrañas cayeron sobre la fundición y al tocar el menisco o la interfase "degradaron" la cristalinidad (fig.12).

Este efecto es multiplicativo produciendo más bordes de grano que con el correr del crecimiento produciendo un policristal con tamaño de grano cada vez más pequeño.

Se midió el tamaño de grano promedio versus la longitud de un lingote de silicio que perdió de cristalinidad al iniciar el crecimiento por sucesivas partículas de SiO que caían y se adherían al menisco (fig.13).

Los depósitos de SiO aumentan también si se baja mucho la presión del flujo de argón.

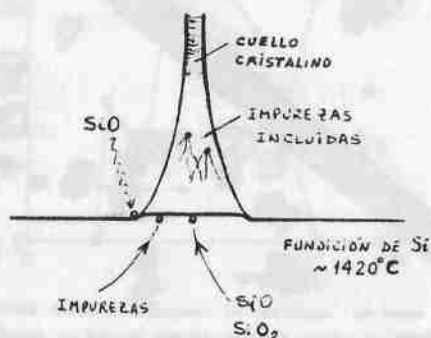


Fig.12 : en el esquema se observa el efecto de las impurezas en la degradación y posterior pérdida de la monocristalinidad del lingote de silicio en la etapas iniciales del crecimiento.

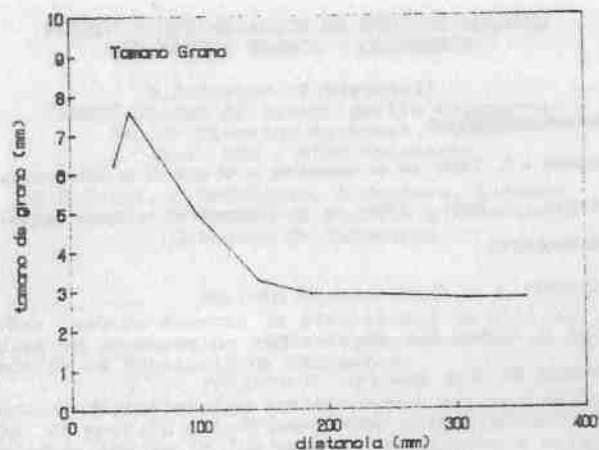


Fig.13 : gráfico de tamaño de grano promedio en función de la longitud desde la semilla. Este lingote perdió su estructura monocristalina por efecto de impurezas y partículas de suciedad que se desprendían de las paredes internas del horno y se incluían en la interfase o el menisco.

4. CONCLUSIONES

4.1 Se identificaron distintos hoyos de ataque correspondientes a diferentes defectos cristalográficos, lo que permite elaborar una clasificación preliminar de aquellos que usualmente se encuentran en silicio.

4.2 Este estudio permitió verificar que la distribución de los defectos, tanto radial como longitudinalmente, muestra un comportamiento acorde a lo esperado en un cristal crecido por el método Czochralski utilizando la técnica Dash, que permite crecer monocristales con una muy baja densidad de dislocaciones. Se comprobó que el cristal estudiado, crecido en nuestro laboratorio, presenta una densidad de dislocaciones muy baja a lo largo de su cuerpo de menos de 50 EP/cm².

4.3 Se verificó además que si se interrumpe abruptamente el crecimiento el shock térmico produce altas densidades de dislocaciones debido al deslizamiento ocurrido por la deformación plástica. Estas se propagan hasta una distancia de un diámetro del lugar donde se interrumpió el crecimiento. En promedio se midió una densidad de 3,7x10⁶ EP/cm².

4.4 Se comprobó que si no se utiliza una adecuada rutina térmica en la fundición de las piedras de Si y se alcanzan valores muy altos en la temperatura, entonces el exceso de SiO depositado en las paredes internas del horno al caer sobre la fundición puede producir la pérdida de cristalinidad del lingote.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a A. Rispler por su colaboración en el corte de las obleas estudiadas.

Se agradece a D. Elvira y V. Furci por su colaboración en los ataques químicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ZULEHNER, J. Of. Crystal Growth, 55 (1983) 184
- 2) DASH N., Jof. Appl. Phys., 30 (1958) 459
- 3) WAGNER R.S. J. of Appl. Phys., 29 (1958) 1679.
- 4) SEITER H., The Electr. Sec., Semic. Silicon 1977.
- 5) PETZOW G., Metallographic Etching, ASM (1985).