

УДК 546.28:548.55:620.168.4

А. М. Верховлюк, И. Ф. Червоний*

Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев
*Запорожская государственная инженерная академия, Запорожье

КРЕМНИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ: ТЕХНОЛОГИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Представлены технологии получения монокристаллического кремния различными методами. Показано, что образование структурных дефектов в кремнии при воздействии теплового поля связано с диффузионными процессами. При радиационной обработке монокристаллов определяющее влияние на дефектообразование оказывает присутствие примесей, а именно углерода и кислорода. Использование эффекта туннельной кристаллизации обеспечивает устранение влияния примесей в монокристаллах и создает условия их роста с равновесным распределением дефектов.

Ключевые слова: кремний, поликристалл, монокристалл, примеси, рост, дефекты, физическое воздействие.

Представлено технології одержання монокристалічного кремнію за допомогою різних методів. Показано, що утворення структурних дефектів у кремнії при дії теплового поля пов'язано з дифузійними процесами. При радіаційній обробці монокристалів основний вплив на утворення дефектів вносять домішки, а саме вуглець та кисень. Використання ефекту тунельної кристалізації запобігає впливу домішок у монокристалах та створює умови їх росту з рівномірним розподілом дефектів.

Ключові слова: кремній, полікристал, монокристал, домішки, ріст, дефекти, фізичний вплив.

Technologies of receiving monocrystal silicon are represented by various methods. It is shown that formation of structural defects in silicon at influence of the heat field is related to diffusion processes. At radiation processing of monocrystals defining impact on a defect formation is exerted by presence of impurities, namely carbon and oxygen. Use of effect of a tunnel crystallization provides elimination of influence of impurities in monocrystals and creates conditions of their growth with an equilibrium distribution of defects.

Keywords: silicon, polycrystal, monocrystal, impurities, growth, defects, physical impact.

В настоящее время кремний является основным исходным материалом в производстве интегральных микросхем, полупроводниковых приборов и фотоэлектрических преобразователей для солнечной энергетики. Для создания качественных приборов необходимо вырастить монокристаллы («слитки») кремния с заданными свойствами и контролируемым содержанием примесей. В качестве исходного сырья для производства монокристаллов используется поликристаллический кремний полупроводниковой чистоты.

В металлургии существует пять основных разновидностей кремния: технический,

который еще называют металлургическим; поликристаллический полупроводниковой чистоты; монокристаллический; мультикристаллический и монолайк [1].

Технический кремний содержит в зависимости от марки 98-99 % кремния и 1-2 % примесей (железо, кальций, алюминий, бор, фосфор и другие). Данный материал в основном используется в качестве исходного сырья при производстве ферросплавов и поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты.

Поликристаллический кремний производится металлургической переработкой, в процессе которой снижается содержание примесей и достигается высокая чистота продукта. При этом применение даже столь чистого кремния для солнечной, тем более микроэлектронной, промышленности невозможно, так как его поликристаллическая структура обуславливает низкий коэффициент полезного действия полупроводниковых приборов. Поэтому поликристаллический кремний, прежде всего, является исходным сырьем для производства слитков монокристаллического кремния, мультикремния и монолайка.

Монокристаллический кремний – это самый совершенный и стабильный тип кремния. Слитки имеют единую кристаллическую структуру и заданную кристаллографическую ориентацию, обеспечивают самый высокий коэффициент полезного действия при производстве фотоэлектрических преобразователей, могут быть произведены с заранее заданными свойствами, что позволяет их использовать в электронной промышленности.

Мультикремний – это слиток кристаллического кремния, состоящий из отдельных монокристаллических зерен, размер которых в большинстве случаев более 5 мм.

Монолайк (monolike) является разновидностью мультикремния с размером зерен до десятков миллиметров и по своим свойствам приближается к монокристаллическому кремнию.

Современное состояние и перспективы производства поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты в Украине и мире

Кремний полупроводникового качества, как для солнечной энергетики, так и для полупроводниковых приборов, производят по технологии, предусматривающей переработку кварцитов с получением технического (металлургического) кремния, его хлорирование, очистку хлоридов кремния, водородное восстановление хлоридов с получением поликристаллического кремния полупроводниковой чистоты, последующее формирование слитков с заданной структурой, резку их на пластины и изготовление приборов различного назначения (рис. 1).

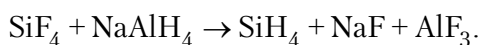
Самым распространенным и наиболее отработанным в мире методом производства поликристаллического кремния градаций «электронного» (EG-Si) и «солнечного» (SoG-Si) качества уже более 60 лет является метод водородного восстановления трихлорсилана с использованием реактора типа «Сименс».

Анализ литературных источников [2] показывает, что в настоящее время помимо традиционной Сименс-технологии для производства полупроводникового кремния используются в промышленных масштабах:

– технология кипящего слоя (FBR – Fluidized Bed Reactor Technology);

– FSR-процесс (Free-Space Reactor – реактор со свободным объемом), который включает в себя синтез трихлорсилана гидрохлорированием технического кремния, очистку трихлорсилана от примесей, синтез моносилана (SiH_4) диспропорционированием на катализаторе, очистку моносилана и его разложение в реакторе со свободным объемом. Осаждение кремниевого порошка проводят непрерывно с высокой степенью извлечения;

– этил-процесс – в этом случае используют натрий-алюминий-гидрид в полиэфирной жидкой среде (диметиловый эфир или дигмин) и тетрафторид кремния. Процесс идет по реакции



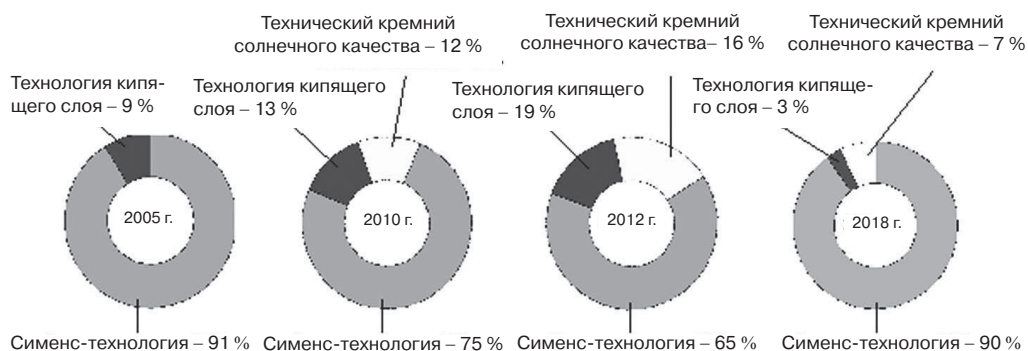


Рис. 2. Соотношение наиболее распространенных технологий производства поликристаллического кремния в мире

технического кремния солнечного качества (UMG-Si SoG – Upgraded metallurgical-grade silicon Solar-grade) [9, 10].

Основными производителями поликристаллического кремния в мире являются фирмы и корпорации [11-16]: Hemlock Semiconductors; Wacker Siltronic; DC Chemical; LDK Solar, MEMC; REC; M. Setek Co. Ltd.; Tokuyama; Eniel; Mitsubishi; Osaka Titanium Technologies Co. Ltd. Активно развиваются предприятия по производству поликристаллического кремния в Китае – Dago New Energy; в России – Nitel Solar и ГК «Росатома».

Согласно данным [17, 18] объем производства поликристаллического кремния вырос за счет запуска новых мощностей на существующих предприятиях и запуска новых заводов. Анализ данных [17, 19] показал, что в 2012 г. объем производства поликристаллического кремния составил 250 тыс. т, в 2016 г. – 400 тыс. т, а по прогнозу на 2019 г. объем производства достигнет 500 тыс. т. При этом примерно 30 % кремния затребовано микроэлектронной промышленностью и 50 – производителями солнечной энергетики.

Технологии производства металлургического кремния

Начальным технологическим процессом получения поликристаллического кремния является переработка кремнезема (кварца – SiO_2). Самым распространенным минералом в земной коре является кварц, который в отдельных месторождениях образует крупное скопление кремнезема высокой степени чистоты. Природные формы кремнезема могут быть представлены породами, почти полностью сложенными кварцем, кварцитами или кварцитовидными песчаниками. Кварциты могут содержать лимонит, гематит, пирит, полевошпат, глинистые минералы, слюду, рутил, циркон и т. д. Содержание примесных элементов в сырьевых материалах существенно влияет на качество кристаллического кремния, поэтому важное значение имеет выбор месторождений.

Коренные залежи кварца в земной коре встречаются в виде пластов, гнезд, линз и прутах структурных тел, состоящих из несцементированных между собой кристаллов кварца различной крупности. Плотность кварца 2,59-2,65 г/см³, твердость по шкале Мооса – 7. Однако разные месторождения кварца содержат различные минеральные включения, и поэтому кварц этих месторождений обладает различной твердостью и имеет разный цвет: белый, красноватый и т. д.

В Украине суммарные запасы основного сырья для производства кремния – кварцитов – превышают 180 млн. т [20].

Их месторождения есть в Днепропетровской, Житомирской, Кировоградской областях (Овручское, Толкачевское, Белокоровицкое, Васильковское и Ивановское). При этом, Овручское месторождение кварцитов по качеству кристаллических кварцитов и запасам не имеет аналогов в Европе. Содержание SiO_2 составляет 98,8 %, разведанные запасы – более 150 млн. т, прогнозные – 500 млн. т. Схема сырьевых источников для производства кремния [21] приведена на рис. 3.

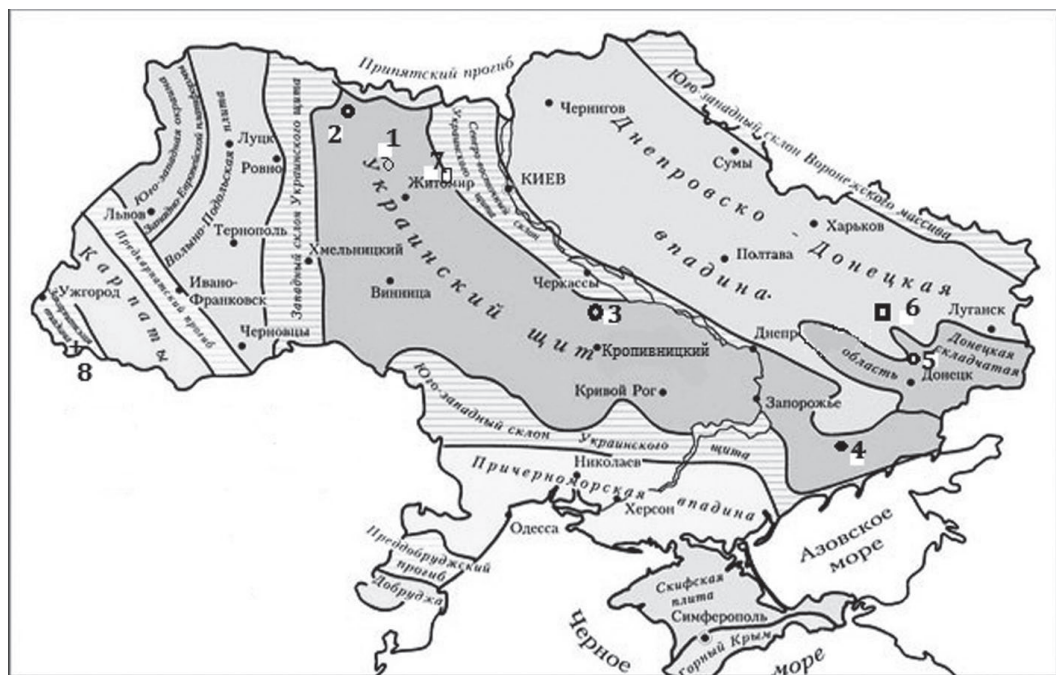


Рис. 3. Расположение источников первичного сырья на территории Украины для производства кремния: Кварц из камерных пегматитов (1 – Волынское месторождение). Кварцевые жилы (2 – Ленчинское проявление; 3 – Арсеновское; 4 – Стеклянная Гора; 5 – проявления Донецкого бассейна). Песок кварцевый (6 – Гусаровское; 7 – Белокрыницкое, Кодринское). Риолиты (8 – Андреевское)

Жильный кварц состоит из сросшихся кристаллических агрегатов, обладает высокой твердостью, содержит мало посторонних примесей, отличается ровным изломом. Кварциты, как правило, состоят из плотно сцепленных кварцевых зерен. Примеси различных минеральных веществ находятся между кварцевыми зернами, а иногда и в виде включений в зернах кварца. Они обычно имеют светло-серый или серый цвет и неровный излом.

Большое распространение в природе имеют россыпные месторождения кварца, которые представлены продуктами разрушения его коренных залежей, в также пески, состоящие из разобщенных зерен кварца.

Кварцитовидные песчаники образовались из кварцевых зерен (песков), сцементированных кремнеземом. Кварцевые пески и песчаники не прочны и не применяются при производстве кристаллического кремния, так как мелкие зерна песка спекаются на колошнике печи в сплошную корочку, которая задерживает сход шихтовых материалов в шахту печи, препятствуя при этом выходу образующихся газов. Кварц и кварциты различных месторождений имеют различную степень восстанавливаемости.

Кварц или кварциты, применяемые для производства технического кремния, должны содержать как можно меньше намазок (глины, земли, пустой породы и т. д.).

Кварциты для выплавки кристаллического кремния обычно поставляются в кусках величиной 20-60 мм, а для мощных печей используют куски до 80 мм.

Кварцит подвергают переработке и обогащению, в процессе которых от него отделяются земля, глина и др. На современных крупных карьерах установлены дробильно-сортировочные фабрики, на которых добытый кварцит предварительно дробят на куски меньше 110 мм в поперечнике, затем промывают и подвергают грохочению. Часто для улучшения качества кварцита проводят селективную добычу

Новые литые материалы

руды, что позволяет сократить количество вредных примесей – сланцев, глин, пород, имеющих в составе соединения железа и т. д.

После дробления кварцит подвергают мокрому грохочению с отсевом фракций меньше 20 мм, что дает возможность резко снизить содержание в руде глинистых намазок, жильных и песочных образований, железистых минералов, сланцев и т. д.

Обобщенная производственная схема выпуска технического кремния приведена на рис. 4, [22].

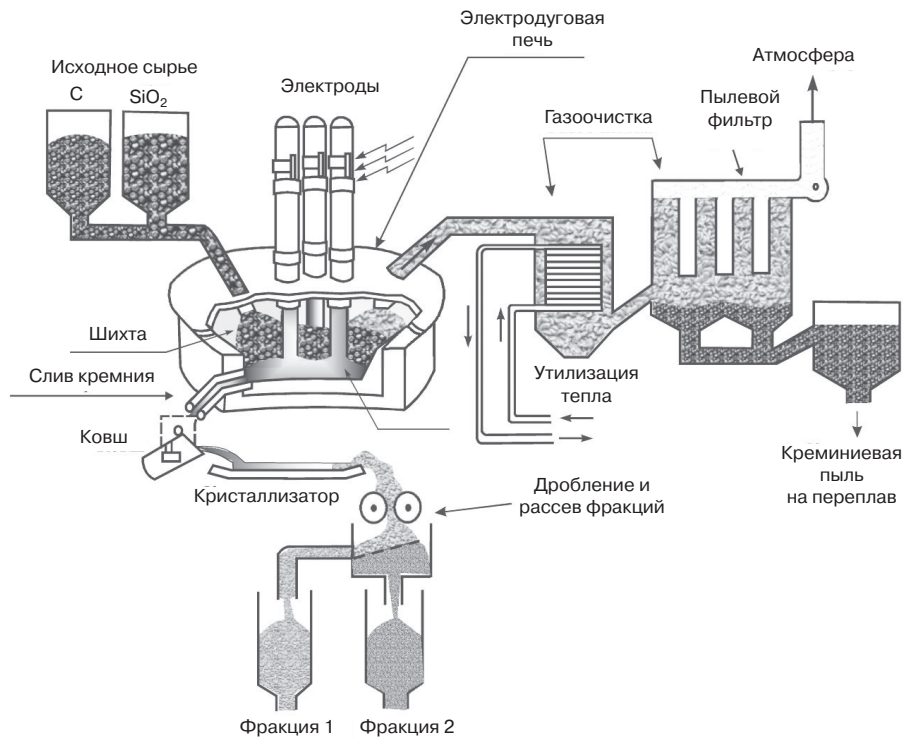
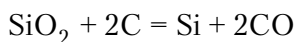


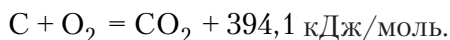
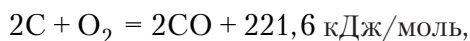
Рис. 4. Схема выплавки технического кремния с элементами утилизации отходящих газов

Процесс восстановления кварцитов достаточно подробно описан в работах [23, 24] и представляется следующими реакциями. Восстановление кремнезема в рудовосстановительных электрических печах происходит в интервале температур от 2073 до 2673 К по реакции:



с затратой тепла 701,4 кДж/моль.

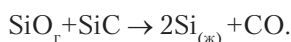
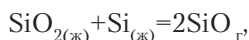
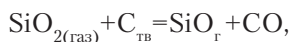
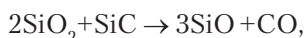
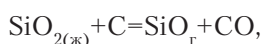
Участие восстановителя снижает расход тепла за счет выделения его при горении углерода:



Анализ восстановительных газов свидетельствует о том, что содержание в них CO_2 не превышает сотых долей процента, то есть роль последней реакции невелика.

Температура начала заметного восстановления диоксида кремния составляет 1933-1953 К.

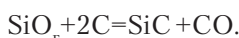
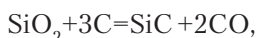
При восстановлении кремнезема углеродом протекает целый ряд побочных реакций, в результате которых образуются летучие соединения кремния (монооксид):



Равновесная газовая фаза над жидким кремнеземом приблизительно при температуре 2000 К содержит (в %): SiO – 45,9; O₂ – 42,4; SiO₂ – 5,1; CO – 6,6.

Монооксид кремния удаляется из шихты с газами и способствует неполному извлечению кремния из шихты в готовый продукт. Частично монооксид кремния может растворяться также в шлаках, и кроме того, попадая на холодные части печи, держатели электродов и газоходы, осаждается, что приводит к серьезным осложнениям при работе закрытых печей.

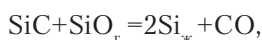
Наряду с летучими оксидами образуются также карбиды. Например, уже при температуре 1880 К протекают следующие реакции:



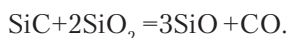
Образование карбида кремния в ваннах печей значительно затрудняет плавку, так как возникает гарнисаж, настилы на поддоне печи, в результате чего уменьшается реакционная зона у электродов, увеличивается электропроводность шихты и т. д.

В то же время карбид кремния может разрушаться при взаимодействии его с монооксидом кремния:

– при температуре больше 2025 К:

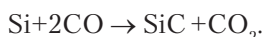


– при температуре больше 2490 К:



При выплавке кремния вводится избыток углерода, на 20 % превышающий стехиометрическое количество, что способствует повышению концентрации CO в печных газах и созданию в печи восстановительной атмосферы.

При взаимодействии кремния с CO также возможно образование карбида кремния:



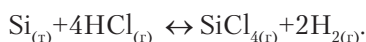
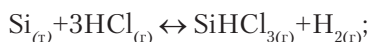
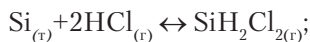
Особенно важно учитывать процессы карбидообразования при проведении так называемых бесшлаковых процессов.

Технологии поликристаллического полупроводникового кремния

Технологический цикл производства поликристаллического кремния состоит из ряда последовательных операций, которые обеспечивают необходимую степень чистоты материала [6, 23, 25-29]. Технология включает хлорирование металлур-

гического кремния, ректификационную очистку полученных силанов, водородное восстановление силанов до элементарного кремния в виде стержней поликристаллического кремния и выращивание монокристаллов кремния методами Чохральского или бестигельной зонной плавкой.

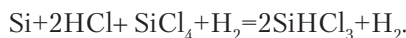
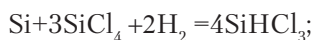
На этапе хлорирования металлургического кремния получают трихлорсилан SiHCl_3 (ТХС) путем взаимодействия технического кремния с хлористым водородом или со смесью газов, которые содержат хлористый водород, в интервале температур от 533 до 673 К. Этот процесс гидрохлорирования осуществляется с помощью следующих реакций:



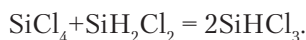
Реакции получения хлорсиланов кремния являются обратимыми и экзотермическими. Синтез трихлорсилана ведут в реакторе «кипящего» слоя, в который сверху непрерывно подают порошок технического кремния с размером частиц 0,01-1,0 мм. Псевдооживленный слой толщиной 200-600 мм создают встречным потоком хлористого водорода, который поступает в нижнюю часть реактора с линейной скоростью 1,8 см/с.

Образующаяся в процессе синтеза трихлорсилана паро-газовая смесь поступает в зону охлаждения, где ее быстро охлаждают до 310-400 К, в результате чего выделяются в виде пыли твердые частицы примеси (хлориды железа, алюминия и др.), которые вместе с частицами не прореагировавшего кремния и полихлоридов ($\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$) далее отделяются с помощью фильтров. После очистки от пыли (которая является взрывоопасным продуктом) парогазовая смесь поступает на конденсацию при температуре 340 К. Происходит отделение SiHCl_3 и SiCl_4 (температуры кипения 204,8 и 320,2 К, соответственно) от водорода и HCl (температура кипения 357 К). Полученная в результате конденсации смесь состоит в основном из трихлорсилана (до 90-95 %), остальное – тетрахлорид кремния, который отделяют потом ректификацией. Тетрахлорид кремния, который выделяется в результате разделения, в дальнейшем используют для производства силикона, кварцевого стекла, а также для получения трихлорсилана путем дополнительного гидрирования в присутствии катализатора.

Для создания замкнутой технологической линии фирмой «Siliken» [29] предлагается после ректификации отделенные тетрахлорид кремния и водород возвращать на передел гидрохлорирования, обеспечивая при этом повышение коэффициента использования исходных продуктов и выхода заданного оконечного продукта – трихлорсилана (рис. 5). Возврат продуктов ректификации обеспечивает, по мнению авторов [29], повышение эффективности процесса гидрохлорирования с возможным протеканием реакций:



В работах [27, 29] предлагается побочные продукты реакции гидрохлорирования – тетрахлорид кремния и дихлорсилан (SiCl_4 и SiH_2Cl_2) – преобразовывать в трихлорсилан по реакции:



Разделенные компоненты парогазовой смеси вновь используются на операциях: хлористый водород HCl – на гидрохлорирование технического кремния, трихлорсилан SiHCl_3 – на водородное восстановление силанов, а тетрахлорид кремния

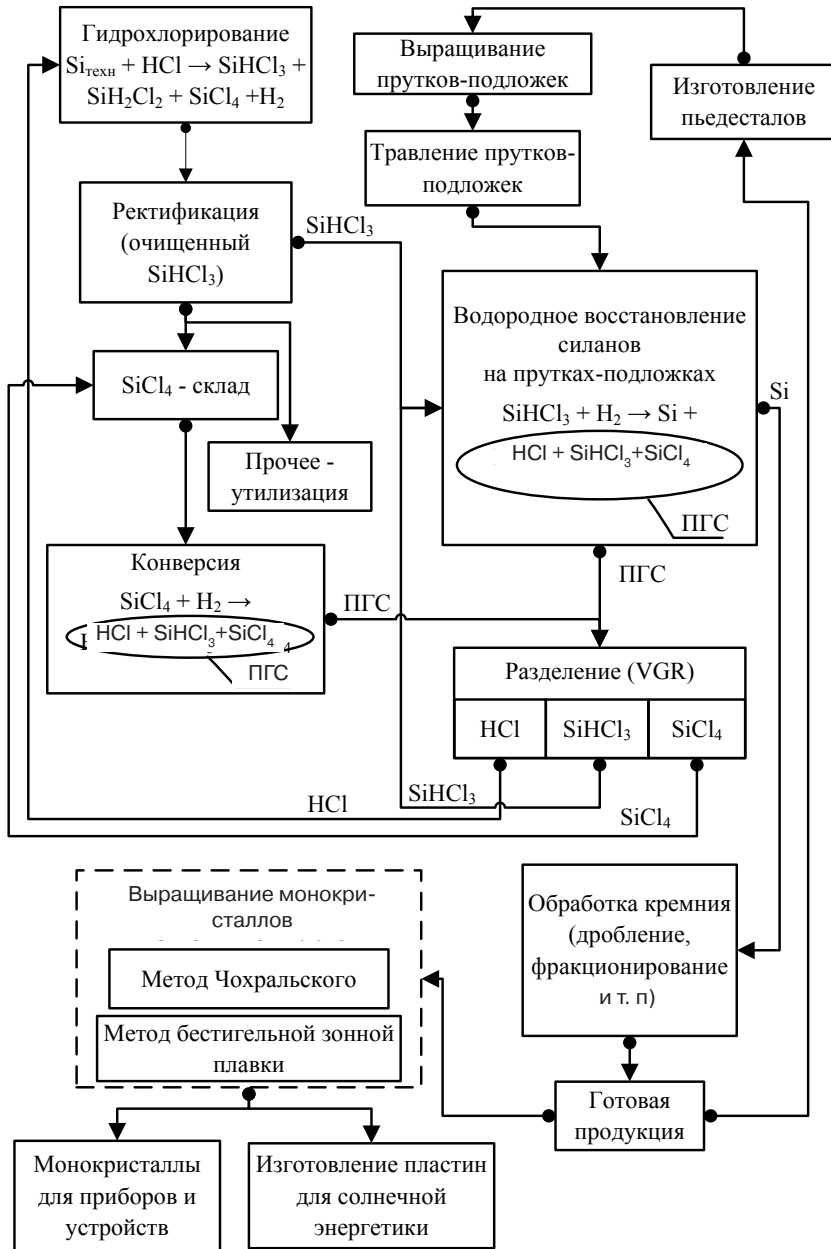
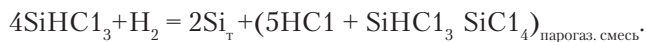


Рис. 5. Схема производства кремния с комплексной переработкой побочных продуктов гидрохлорирования

$SiCl_4$ – на конверсию, вновь образует парогазовую смесь, которая возвращается на операцию водородного восстановления силанов (см. рис. 5). Такая схема обеспечивает наиболее полную переработку побочных продуктов гидрохлорирования технического кремния.

Очищенный трихлорсилан поступает на операцию водородного восстановления. Реакция восстановления очищенного трихлорсилана водородом представлена ниже:



Она протекает на поверхности разогретых кремниевых прутков-подложек диаметром 6-10 мм. Кремний, выделяющийся в процессе реакции, осаждается на

Новые литые материалы

разогретые кремниевые прутки-подложки. Весь процесс, приводящий к осаждению кремния, можно описать следующими элементарными стадиями:

- перенос исходных реагентов в газовой фазе к поверхности стержня;
- адсорбция и хемосорбция исходных реагентов и образование адсорбционного слоя;
- химико-кристаллизационные процессы, приводящие к встраиванию атомов кремния в кристаллическую решетку;
- десорбция продуктов реакции в газовую среду;
- транспорт продуктов реакции в газовую фазу от растущей поверхности стержня.

В процессе роста поверхность стержня постоянно обновляется и является активной в химико-кристаллизационном отношении [25]. В результате осаждения частиц кремния на поверхности кремниевых прутков-подложек получают стержни поликристаллического кремния (рис. 6).



Рис. 6. Общий вид стержней поликристаллического кремния после вскрытия реактора водородного восстановления трихлорсилана

С целью получения стержней с наиболее гладкой поверхностью и чистотой, удовлетворяющей требованиям полупроводниковой промышленности, возможные поверхностные загрязнения удаляют с помощью механической шлифовки стержней с последующим химическим травлением. Получаемые поликристаллические стержни перед использованием в процессах выращивания монокристаллов методом Чох-

рального разламывают на куски, удобные для загрузки в тигель, или разрезают на мерные заготовки. Стержни, предназначенные для процесса бестигельной зонной плавки, обрабатывают под нужный диаметр шлифовкой.

Выращивание монокристаллов кремния

В настоящее время, согласно данным работы [30], 95 % от общего объема производства монокристаллов кремния производится по методу Чохральского и 5 % – бестигельной зонной плавкой (рис.7).

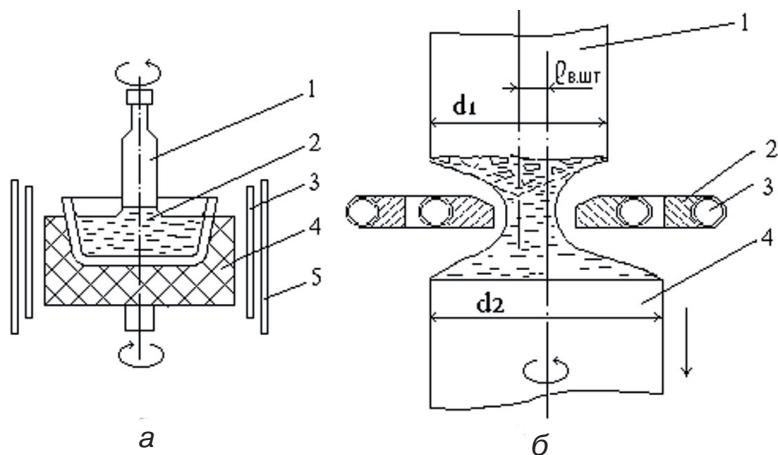


Рис. 7. Схемы процессов выращивания монокристаллов кремния: а – из расплава: 1 – монокристалл; 2 – расплав в тигле; 3 – нагреватель; 4 – подставка; 5 – экранировка; б – индукционной бестигельной зонной плавкой: 1 – сходящийся кристалл; 2 – индуктор; 3 – водоохлаждение индуктора; 4 – выращиваемый кристалл

Выращивание монокристаллов по методу Чохральского осуществляют в вакууме, «застойной» атмосфере аргона или гелия, а также в протоке указанных газов при различном давлении в камере. Используют различные источники нагрева, однако наиболее распространен резистивный нагрев расплава в кварцевом тигле.

Тепловой узел включает в себя подставку для тигля, нагреватель, систему экранов. Конструкция теплового узла практически во многом определяет особенности кристаллизации, макро- и микроструктуру выращиваемого монокристалла, распределение в нем легирующих примесей. Тепловой узел как технологическая система содержит взаимозависимые элементы, то есть варьируя конструкцию нескольких элементов можно получать практически идентичные условия выращивания монокристаллов.

Принимая, что отвод тепла в процессе кристаллизации осуществляется только через кристалл и ряд других допущений, автор [31] приводит следующее уравнение теплового баланса:

$$L \frac{dm}{dt} + k_{\text{ж}} A_1 \frac{dT}{dx_1} = k_{\text{тв}} A_2 \frac{dT}{dx_2},$$

где L – удельная теплота плавления; dm/dt – скорость перехода вещества из расплавленного состояния в твердое; $k_{\text{ж}}$, $k_{\text{тв}}$ – коэффициенты теплопроводности расплава и кристалла, соответственно; dT/dx_1 , dT/dx_2 – градиенты температуры в точках 1 и 2 вблизи границы раздела фаз в расплаве и кристалле соответственно; A_1 , A_2 – площади изотерм в тех же точках 1 и 2. Из этого уравнения можно получить максимальную скорость выращивания кристалла при отсутствии градиента температуры в расплаве:

$$v_{\max} = \frac{k_{\text{ТВ}}}{L \cdot \rho_{\text{ТВ}}} \frac{dT}{dx},$$

где v_{\max} – максимальная скорость роста, $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотность кремния в твердом состоянии.

В реальных условиях максимальная скорость роста на 30-50 % меньше рассчитанной. Обычно для роста монокристалла заданного диаметра она определяется переохлаждением расплава, величина которого связана с кристаллографическим направлением роста, наличием дислокаций, концентрацией примесей в расплаве и температурными градиентами в растущем монокристалле и расплаве. Кроме того, переохлаждение расплава зависит от тепловой системы (включая расположение в ней тигля с расплавом кремния), скорости роста и скоростей вращения тигля и кристалла.

Основной примесью в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, является кислород, отличающийся чрезвычайно сложным поведением и его концентрация может достигать $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [24]. В ряде случаев она выше концентрации легирующего элемента и ощутимо влияет на электрические и структурные свойства монокристаллов. Различают три интервала содержания кислорода в кремнии: низкое $(5-7) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, среднее $(7-9) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и высокое $(9-10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Основным источником кислорода в кремнии является растворяющийся в процессе выращивания монокристалла кварцевый тигель. Взаимодействие расплава кремния и кварца происходит в соответствии с реакцией



Скорость растворения кварца в расплаве составляет около $6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ в вакууме при остаточном давлении $\sim 0,007 \text{ Па}$ и $2 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ в атмосфере гелия при давлении около 152 кПа [24]. Различные области тигля растворяются с разными скоростями, и величина скорости растворения с увеличением времени уменьшается. Скорость растворения кварцевого тигля существенно зависит от состояния его поверхности, содержания примесей в кварце и интенсивности перемешивания расплава. Современный уровень развития технологии позволяет подбором соответствующих условий (газодинамики в камере роста, состава атмосферы, исходного сырья и качества графитовой оснастки) получать бездислокационные монокристаллы с заданной концентрацией углерода в интервале от $1 \cdot 10^{16}$ до $7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Особенно значительно загрязняется расплав при выращивании монокристаллов большого диаметра и длины, так как при этом время контакта расплава с тиглем значительно увеличивается и, соответственно, увеличивается и количество переходящей в расплав примеси.

В качестве основного метода нагрева наибольшее распространение получил индукционный метод. Принцип вертикальной бестигельной зонной плавки заключается в следующем [32]. На штоке вертикально закрепляют кремниевый стержень, на нижнем конце которого с помощью индукционного нагревателя создают каплю расплава. В эту каплю расплава вводят затравочный кристалл, размещенный на другом штоке, после чего создают зону расплава.

Главным условием успешного проведения такого процесса является устойчивость зоны расплава. Как уже указывалось выше, зону расплава создают в вертикально расположенном стержне. В этой зоне расплава развивается гидростатическим давлением ($P_{\text{Г}}$), которое обусловлено массой расплава.

$$P_{\text{Г}} = \gamma_{\text{ж}} \cdot g \cdot h,$$

где $\gamma_{\text{ж}}$ – плотность расплавленного кремния, $\text{кг}/\text{м}^3$; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$; h – высота зоны расплава, м .

Зона расплава будет устойчивой (может обеспечивать процесс плавки), если поверхность расплава выдерживает гидростатическое давление, то есть поверхность зоны расплава должна обладать определенной силой (энергией), сдерживающей внутреннее (гидростатическое) давление и обеспечивающей устойчивое состояние зоны расплава. Такой силой является поверхностное натяжение.

Давление ($P_{\text{н}}$), создаваемое поверхностным натяжением, определяется уравнением:

$$P_{\text{н}} = \sigma (1/R_1 + 1/R_2),$$

где σ – поверхностное натяжение на границе расплав-атмосфера внутри камеры (для кремния $\sigma = 0,72$ Н/м при плавке в аргоне); R_1 и R_2 – радиусы мениска в поперечном и продольном сечениях, м.

Во всех точках зоны расплава $P_{\text{н}}$ должно быть равно по величине и противоположно по направлению давлению $P_{\text{г}}$, ($P_{\text{г}} = -P_{\text{н}}$).

В результате решения приведенных уравнений получено выражение для максимальной высоты зоны расплава в стержне кремния [33, 34]:

$$h_{\text{max}} = 2,8 \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\gamma_{\text{ж}} \cdot g}} = 2,8 \cdot \sqrt{\frac{0,72}{2320 \cdot 9,81}} = 0,015 \text{ м} = 1,5 \text{ см}.$$

Таким образом, поверхностное натяжение на границе расплав-аргон обеспечивает возможность создания зоны расплава высотой до 1,5 см при сохранении ее устойчивости.

Необходимая для сквозного проплавления стержня высота зоны расплава определяется ее формой, теплопроводностью жидкого и твердого кремния, интенсивностью перемешивания, характером выделения энергии на поверхности зоны и твердых частей стержня, условиями теплоотвода с поверхности твердых частей слитка и зоны расплава [35].

При замене тепловых потерь излучением с поверхности образца эквивалентными отрицательными внутренними источниками мощности, равномерно распределенными по сечению, задача сводится к одномерной. Плотность источников мощности при этом по абсолютной величине равна:

$$W = \frac{dW}{dV} = \frac{kT^4 \pi D dx}{\frac{\pi D^2}{4} dx} = \frac{4kT^4}{D},$$

где dW – мощность, выделяемая с поверхности элементарного объема, Вт; $k = \varepsilon C_s$ – излучательная способность данного материала, Вт/(см²·град⁴); T – абсолютная температура, К.

При выращивании монокристаллов в различных технологических режимах образуются отличные по форме фронты кристаллизации. В работах [36, 37] установлено, что изменение скорости выращивания монокристалла, а также эксцентриситета верхнего штока приводит к изменению формы фронта кристаллизации от выпуклого в сторону расплава до вогнутого в сторону растущего монокристалла. Изменение формы фронта кристаллизации свидетельствует о существенном изменении тепловых условий выращивания. При анализе тепловых условий следует учитывать также тепловые потоки, возникающие в расплаве. Различают 4 вида потоков, возникающих в зоне расплава при бестигельной зонной плавке вызванные:

- разницей температур в зоне расплава (термоконвективные потоки);
- гидродинамическими силами (гидродинамические потоки);
- действием силового поля индуктора (электродинамические потоки);

– различным поверхностным натяжением в различных точках поверхности расплава (термокапиллярные потоки (эффект Марангони).

Термоконвективные потоки создаются градиентом температуры в объеме расплава, что приводит к различию плотности расплава по высоте. При этом, как видно из рис. 7, горячий расплав, находящийся вблизи индуктора, поднимается вверх, омывает плавящийся кристалл и охлажденный опускается в центре зоны расплава к фронту кристаллизации. Термоконвективные потоки могут быть усилены, если твердые части кристалла будут вращаться. Возникающие при этом гидродинамические потоки, вызванные центробежными силами, могут значительно изменить картину конвективных потоков в расплаве и повлиять на устойчивость зоны расплава.

Электродинамические потоки в зоне расплава возникают в результате силового воздействия электромагнитного поля индуктора. При этом, в зависимости от взаимного расположения индуктора и зоны расплава, могут возникать и другие по характеру потоки, что также сказывается на устойчивости зоны расплава и на распределении примеси на фронте кристаллизации.

По высоте зоны на поверхности расплава изменяется поверхностное натяжение. Это явление является результатом температурной зависимости поверхностного натяжения. Потоки, возникающие при этом, направлены всегда от более низкого поверхностного натяжения к более высокому. Эти потоки получили название термокапиллярные. Как было установлено, их направление противоположно электродинамическим потокам и могут их, в некоторой степени, компенсировать. Учет имеющихся данных о потоках в зоне расплава позволит стабилизировать условия плавки и повысить воспроизведение процесса выращивания монокристаллов.

Структурное совершенство монокристаллов кремния

Прогресс, достигнутый в развитии технологии выращивания монокристаллов, позволил избавиться от линейных, двумерных и объемных дефектов. Однако, исследования выращенных бездислокационных монокристаллов кремния показали, что они содержат структурные микродефекты – скопления точечных дефектов и атомов примеси. Наличие в монокристалле таких дефектов приводит либо к резкому ухудшению качества таких видов приборов, как тиристоры, интегральные схемы, фотоприемники, силовые диоды и других, или вообще делает невозможным изготовление этих приборов.

Современный уровень развития микро- и нанoeлектроники предъявляет высокие требования к качеству монокристаллического кремния, используемого в качестве основного материала электронной промышленности. На сегодняшний день накоплен обширный экспериментальный материал о природе, структуре и поведении микродефектов в монокристаллах кремния. Впервые микродефекты были проанализированы и классифицированы в работе [38]. На основе результатов металлографического и рентгеновского анализа были введены понятия о микродефектах в зависимости от их размеров и концентрации. *A*-микродефекты имеют более крупные ямки травления и меньшую концентрацию (10^6 см^{-3}), а *B*-микродефекты имеют более мелкие ямки травления, но более высокую концентрацию (10^7 см^{-3}). Дальнейшие исследования дефектной структуры монокристаллов кремния, выращенных в режиме повышенных скоростей (более 5 мм/мин) показали, что в них присутствуют микродефекты *C*- и *D*-типа с еще более мелкими ямками травления в концентрации 10^{10} - 10^{11} см^{-3} [39]. Немного позже было определено, что *C*-микродефекты представляют собой форму распределения *D*-микродефектов, связанную с резким изменением тепловых условий роста кристаллов кремния [40].

В соответствии с общепринятой в настоящее время классификацией микродефекты подразделяются на дефекты *A*-, *B*- и *D*-типа. Микродефекты *A*- и *B*-типа образуются при сравнительно низких скоростях выращивания (≤ 3 -4 мм/мин), дефекты *D*-типа – при высоких (≥ 5 мм/мин). На сегодняшний день многочисленными экспериментами установлено, что микродефекты *A*-типа являются дислокационными петлями внедренного типа [41-43], которые расположены в плоскостях

{110} и {111} и, как правило, сильно декорированные атомами остаточных примесей [43]. Размер петель зависит от скорости роста кристалла. Так, при $V=1,0$ мм/мин дислокационные петли имеют размеры до 20 мкм, а с увеличением скорости до 3,0 мм/мин их размер уменьшается до 1-4 мкм [43].

В работе [43] впервые показано, что микродефекты B -типа также являются дефектами внедрения с размерами 15-45 нм и концентрацией около 10^{10} см⁻³. Они имеют ромбовидную или квадратную форму со сторонами по направлениям {110} и {100}, и лежат в основном в плоскости {100}. Эти микродефекты являются выделениями, состоящими из собственных межузельных атомов кремния и атомов примесей кислорода и углерода.

Микродефекты D -типа – дефекты внедренного типа с размерами 5-60 нм. Они являются скоплениями частиц SiO_2 и образуются при скорости выращивания 5 мм/мин [44]. Микродефекты D' -типа – самые мелкие микродефекты с размерами 3,5 нм [44]. Это микровыделения, которые образуются в результате взаимодействия вакансий и атомов остаточного кислорода с образованием кристаллической и аморфной фаз типа SiO_2 . Установлено, что D -микродефекты являются также дефектами внедренного типа (их концентрация составляет 10^{13} см⁻³, размер 5-10 нм) [44].

Образование микродефектов связано с диффузией точечных дефектов и примесей и, следовательно, определяется температурой и временем пребывания монокристалла при данной температуре. С этим связано многообразие размеров и характера распределения микродефектов в монокристаллах даже имеющих одинаковый состав примесей, но выращенных в различных тепловых условиях.

Исследование влияния различных внешних воздействий на структурное совершенство выращенных кристаллов кремния, анализ причин и механизмов трансформации дефектов кристаллической структуры в перспективе могут дать возможность управлять структурой и свойствами исходных монокристаллов кремния на любом этапе промышленного производства.

Исследование процессов дефектообразования в монокристаллах кремния с помощью электронной микроскопии позволило авторам работ [45,46] установить, что образование A - и B -микродефектов усиливается примесью углерода и замедляется примесью кислорода, образование же D -микродефектов подавляется примесью углерода, а при легировании кислородом их распределение становится полосчатым. Экспериментально подтверждено, что образование A - и B -микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния связано с наличием градиента температуры в растущем монокристалле и повышенной концентрацией примеси, а области распределения D -микродефектов характеризуются пониженной концентрацией примеси [47]. Следствием осаждения примесей на микродефектах является возрастание их электрической активности [44].

В работе [48] разработана математическая модель, связывающая распределение плотности микродефектов и равномерность распределения кислорода вдоль длины растущего монокристалла с температурой расплава, скоростью роста, осевым температурным градиентом. Уравнение, описывающее плотность микродефектов в монокристаллах кремния в процессе роста с учетом влияния величины относительного осевого температурного градиента A и относительной скорости роста B , имеет следующий вид [48]:

$$N = 142,34 - 149,79A - 1,8352B + 167,956A^2 + 42,0817B^2.$$

Решение данного уравнения показало, что существенное влияние на распределение плотности микродефектов оказывает осевой температурный градиент. Использование такой модели позволяет определять требуемые значения скорости роста и осевого температурного градиента уже на начальной стадии технологического процесса роста монокристаллов кремния большого диаметра. Проведенные в работе [48] исследования влияния тепловых условий ростовой установки на

распределение плотности микродефектов в монокристаллах кремния позволили определить диапазон значений осевого температурного градиента в пределах от 50 до 93 К/см и скорости роста V в пределах от 0,33 до 0,8 мм/мин, обеспечивающие получение монокристаллов кремния с неравномерностью распределения плотности микродефектов по длине монокристалла, не превышающей 8 дефектов на см².

Влияние температурных условий роста на процессы дефектообразования в монокристаллах кремния экспериментально изучено в работе [44]. Для определения температуры образования различных типов микродефектов автором были проведены эксперименты по росту монокристаллов при различных скоростях с фиксацией начальных стадий образования микродефектов путем закалки. Закалка проводилась методом декантации расплавленной зоны.

Проведенный расчет температурных полей в растущем кристалле кремния позволил установить взаимосвязь между скоростью растущего монокристалла, осевым температурным градиентом и скоростью охлаждения слитка:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dz} \cdot \frac{dz}{dt}$$

Расчетные скорости охлаждения слитка от осевого температурного градиента для различных скоростей роста монокристалла приведены на рис. 8. Сопоставление этих данных с результатами металлографических исследований позволили автору работы [44] определить температуры образования различных микродефектов в зависимости от тепловых условий выращивания монокристалла кремния (таблица).

Как известно, свирл-дефекты являются наиболее крупными дефектами и представляют собой скопления микродефектов A - и B - типа в виде спиралевидных полос в поперечном сечении монокристалла [47]. Исследование условий охлаждения монокристаллов различных диаметров, выращенных без подогрева, показало, что монокристаллы большего диаметра при равной скорости роста имеют меньший осевой градиент температуры, и условия роста монокристаллов без свирл-дефектов обеспечиваются

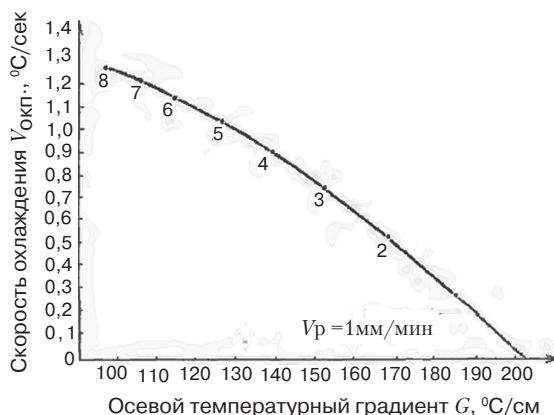


Рис. 8. Зависимость скорости охлаждения слитка от осевого температурного градиента для различных скоростей роста монокристалла [44]

Рассчитанные значения температур образования микродефектов различного типа [44]

Скорость роста V_p , мм/мин	Условия роста	Тип микродефектов	Расстояние от фронта кристаллизации, мм	Температура образования, °C
2	Закалка	A, B	23	$T_A=1100$
3	Закалка	A, B	25	$T_B=1380$
5	Закалка	D	26	$T_D=1150$
6	Остановка 60 мин	D	27	$T_D=1150$
6	Остановка 30 мин + закалка	D	26	$T_D=1150$

для них при меньшей скорости [44]. При этом для определенной величины градиента температуры в растущем монокристалле существует своя минимальная скорость роста, при достижении которой и превышении ее создаются условия роста монокристаллов без свирл-дефектов.

Экспериментально установлено, что их образование связано с диффузионными процессами, то есть для их образования необходимы время и соответствующая температура. Увеличение градиента температуры приводит к увеличению диффузионного потока и, следовательно, способствует ускорению диффузионных процессов. Поэтому, чем выше градиент температуры, тем выше необходимая скорость охлаждения монокристалла, при которой сокращается время на протекание диффузионных процессов для образования свирл-дефектов. Следовательно, снижение градиента температуры приводит к возможности выращивания монокристаллов без свирл-дефектов при меньшей скорости выращивания монокристаллов.

Модель, предложенная в работе [44], хорошо зарекомендовала себя в промышленной технологии выращивания бездефектного монокристаллического кремния. В настоящее время проблема устранения свирл-дефектов на производстве полностью решена.

Процессы образования радиационных дефектов в полупроводниках рассматривались во многих работах, их обзор приведен в монографии [49]. Экспериментальные исследования взаимодействия радиационных дефектов с конкретными видами микродефектов были проведены в работе [44]. Монокристаллы кремния, легированные фосфором ($1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), с различными видами микродефектов облучались потоком электронов с энергией 3,5 МэВ и интегральным потоком $5 \cdot 10^{14} - 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при температуре не более 60°C . Была обнаружена различная рекомбинационная активность микродефектов *A*- и *D*-типа, а также их различное поведение с точки зрения накопления радиационных дефектов в результате электронного облучения. Микродефекты *A*-типа почти полностью утратили рекомбинационную активность, в то же время рекомбинационная активность *D*-микродефектов практически не изменилась. Схемы возможных механизмов взаимодействия радиационных дефектов с *A*- и *D*-микродефектами приведены на рис. 9:

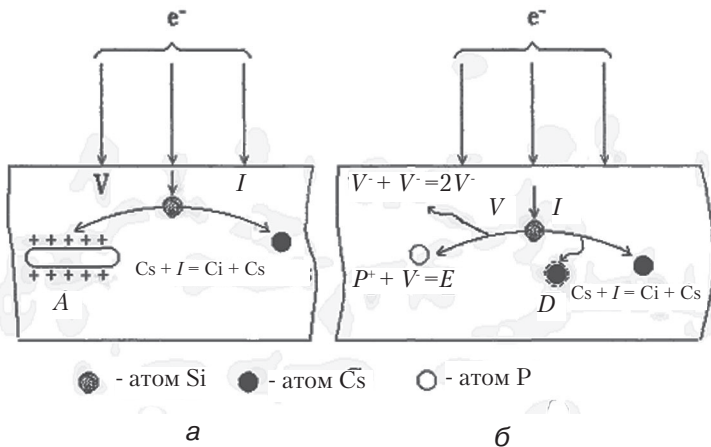


Рис. 9. Механизмы взаимодействия радиационных дефектов при облучении электронами монокристаллов кремния с ростовыми *A*-микродефектами (а) и *D*-микродефектами (б) [44]

Достаточно высокая концентрация введенных облучением вакансий (V^-) и междоузельных атомов I_{Si} (10^{14} см^{-3}) способствует нейтрализации рекомбинационного поля в окрестности *A*-микродефектов, оставшееся количество вакансий перераспределяется с междоузельными атомами кремния [44]. Это происходит вследствие

захвата вакансий A -микродефектами, представляющими собой дислокационные петли и создающими в кристаллической решетке деформации сжатия. Междоузельные атомы кремния I_{Si} перераспределяются с оставшимися вакансиями V , а также с атомами углерода C_s , концентрация которых в кристаллах кремния, выращенных методом бестигельной зонной плавки (БЗП), достаточно велика (10^{16}см^{-3}).

Механизм сохранения электрической активности D -микродефектами при радиационном воздействии, по мнению автора работы [44], состоит из трех составляющих:

- кулоновское взаимодействие вакансий V с положительными ионами легирующей примеси фосфора с образованием так называемых E -центров;
- образование двойных вакансий;
- взаимодействие собственных междоузельных атомов кремния с остаточным углеродом.

Анализ результатов экспериментов, проведенных в работе [44], показал, что в зависимости от типа ростовых микродефектов в исходных монокристаллах кремния при их облучении наблюдается различная концентрация радиационных дефектов. Этот факт подтвердил предположение о различной физической природе A - и D -микродефектов.

Методом двухкристальной рентгеновской дифрактометрии в работе [50] исследованы структурные изменения в кристаллах кремния CZ - Si до и после облучения высокоэнергетическими электронами ($E = 18 \text{ МэВ}$). Исходные монокристаллы содержали высокую концентрацию кластеров и дислокационных петель. Исследована динамика изменения концентраций и размеров нескольких типов взаимосвязанных доминирующих дефектов (сферические и дископодобные кластеры, дислокационные петли) до и после облучения кристаллов.

Для интерпретации экспериментальных данных авторами [50] использована обобщенная динамическая теория дифракции рентгеновских волн в реальных кристаллах с хаотически распределенными микродефектами различных типов и нарушенным приповерхностным слоем. Установлено, что структурные изменения в монокристаллах CZ - Si после высокоэнергетического облучения связаны с изменением размеров и концентраций доминирующих типов дефектов. Определено также, что при высоком уровне облучения монокристаллов кремния происходит уменьшение концентрации дискообразных кластеров и дислокационных петель и увеличение их размеров при росте концентрации мелких сферических кластеров.

Особый интерес вызывает одно из новых направлений технологии получения однородных по распределению фосфора монокристаллов кремния – метод нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ), предложенный в работах [51, 52] и основанный на реакции трансмутации кремния при воздействии на него тепловых нейтронов ($E_n = 100 \text{ кэВ}$). Для этих целей используют исследовательские атомные реакторы либо реакторы атомных электростанций, имеющие высокую плотность и достаточную однородность потока тепловых нейтронов. Важным фактором при проведении НТЛ является структурное совершенство исходного монокристалла кремния.

Исследование влияния нейтронного легирования и последующего отжига (при $850 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч) на структуру монокристаллов кремния, содержащих все известные типы микродефектов, было проведено в работе [44]. Анализ электрофизических параметров монокристаллов до и после НТЛ показал, что микродефекты A - и D -типов проявляют разную электрическую активность по отношению к радиационным дефектам, вводимым при нейтронном облучении. После НТЛ и относительно низкого температурного отжига происходит эффективный процесс дефектообразования, приводящий даже к появлению свирл-дефектов [44].

Определяющее влияние на этот процесс оказывает присутствие в кристаллах атомов остаточных примесей углерода и кислорода. Результаты экспериментов подтвердили, что нейтронное облучение монокристаллов кремния способствует увеличению концентрации исходных микродефектов и постепенной их трансформации из одного типа в другой с участием атомов примесей.

Влияние постоянного магнитного поля на структуру, механические и электрофизические параметры монокристаллического кремния были изучены в работе [53]. В качестве исходных материалов выбраны образцы монокристаллического полупроводникового кремния, выращенного по методу Чохральского (CZ-Si), нелегированные и легированные гафнием, цирконием, магнием, алюминием, в количестве от $2 \cdot 10^{-4}$ до $8,7 \cdot 10^{-2}$ %ат. Кремний подвергали обработке в постоянном магнитном поле с индукцией 0,07 Тл в течение 240 и 720 ч.

Анализ экспериментальных результатов выявил влияние слабого магнитного поля на структуру, механические и электрофизические свойства исследуемых полупроводниковых материалов, а именно: увеличение плотности дефектов внутреннего строения, значительное повышение микротвердости и деградацию электрофизических свойств образцов. При этом снижение электрофизических свойств исследованных образцов после выдержки в постоянном магнитном поле находится в корреляционной зависимости с изменением микроструктуры исследованных образцов.

Интересным результатом обработки монокристаллического кремния постоянным магнитным полем вывилось формирование поликристаллической структуры за счет образования большого количества межзеренных границ специального типа. Дальнейшая выдержка в постоянном магнитном поле способствовала некоторому уменьшению размеров зерен.

Авторы работы [53] предполагают, что формирование поликристаллической структуры образцов нелегированного кремния под воздействием постоянного магнитного поля обусловлено изменением волновых функций валентных электронов, которые в свою очередь вызывают изменения направлений, в которых реализуется ковалентная связь. Перестройка направлений ковалентной связи приводит к изменению типа кристаллической решетки кремния, то есть происходит фазовое превращение.

Вероятной причиной формирования большого количества двойников в структуре является образование в определенных объемах образца ромбической фазы кремния со сдвижным механизмом [54]. То, что в нелегированном кремнии сдвиговые преобразования $Si_{\text{ГЦК}} \leftrightarrow Si_{\text{РОМБ}}$ происходят при температурах выше 350°C говорит о том, что в данном случае оно обусловлено исключительно влиянием магнитного поля.

По мнению авторов [53], все указанные выше легирующие элементы повышают критические температуры фазовых превращений в кремнии, а также стабилизируют высокотемпературную $Si_{\text{ОЦКIII}}$ - фазу, тем самым исключая низкотемпературные оползнево-диффузионные фазовые превращения и формирование двойников в структуре.

Авторами работы [53] определено, что влияние постоянного магнитного поля в течение 240 или 720 ч не только нивелирует влияние легирующих элементов на энергию взаимодействия атомов кремния, но и способствует облегчению оползневого и оползнево-диффузионного фазовых превращений в кремнии. При этом средние значения микротвердости как матрицы, так и структурных дефектов повышаются в образцах нелегированного кремния и кремния, легированного магнием и гафнием. Напротив, уменьшение средних значений микротвердости матрицы и структурных составляющих наблюдается на образцах кремния, легированного алюминием и цирконием. Таким образом, в работе [53] установлено, что использование магнитного поля позволяет управлять свойствами полупроводникового кремния за счет ликвидации или торможения оползневых и оползнево-фазовых диффузионных преобразований.

Автором публикации [55] было высказано предположение о возможности образования микродефектов как по вакансионному, так и по межузельному механизмам. В результате протекания диффузионных процессов и аннигиляции вакансий и межузельных атомов, в зависимости от величины отношения скорости роста V и градиента температуры G , в охлаждаемом монокристалле может создаваться избыточная концентрация вакансий C_v или межузельных атомов C_i . Если соотношение V/G меньше определенной критической величины J ($J = V/G = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / (\text{К} \cdot \text{с})$), тогда

образуются микродефекты вакансионного типа V_i . Если соотношение V/G больше J , то тогда будут микродефекты межузельного типа, проходящие последовательно следующие превращения: микродефекты B -типа \rightarrow микродефекты A -типа. В случае, если соотношение V/G равно J , то в монокристалле не должны образовываться микродефекты. Автором работы [56] были обобщены полученные результаты и предложена модель образования микродефектов, основанная на взаимодействии вакансий и межузельных атомов с атомами кислорода и углерода.

В работе [44] предложен следующий механизм образования микродефектов, который учитывает как процессы рекомбинации точечных дефектов, так и взаимодействие примесей с определенным типом точечных дефектов. Согласно [55], при высокой скорости роста ($\geq 5,0$ мм/мин) имеет место избыток вакансий в кристалле, результатом чего является ускоренный процесс комплексообразования кислородно-вакансионных ассоциатов. Так как межузельные атомы кислорода O_i очень подвижны при избытке вакансий, поэтому образование комплексов происходит за счет ухода межузельного кислорода в замещающее положение O_s . Понижение температуры способствует процессу скопления примесных атомов, причем атомы кислорода в замещающем положении O_s играют роль центров микропреципитатов – возникают D' -микродефекты. Это области по составу приближающиеся к SiO_2 .

При скорости роста более 8,0 мм/мин атомы кислорода и кремния не успевают перестроиться в кристаллическую фазу. В результате образуются D' -микродефекты с аморфной структурой. Это аналогично общеизвестному эффекту образования аморфной фазы целого ряда веществ при сверхбольших скоростях кристаллизации. При скорости роста 5,6 мм/мин образуются D' -микродефекты с кристаллической структурой. Росту D' -микродефектов и переход их в D -микродефекты будет способствовать избыток вакансий при данных условиях роста, ибо при образовании одной молекулы SiO_2 возникает избыток объема, равный объему одного атома кремния. Этот избыток объема будет скомпенсирован путем захвата вакансии границей раздела между микропреципитатом и матрицей (кремнием).

Подтверждением предлагаемого механизма, по мнению автора [44], является то, что эти дефекты являются дефектами внедренного типа. B -микродефекты образуются в процессе роста монокристаллов со скоростью $\leq 3,0$ мм/мин. В этом случае, согласно критерию [55], кристалл пересыщается собственными межузельными атомами кремния. При выращивании монокристаллов с такой скоростью атомы углерода, находящиеся в замещающем положении, играют роль катализатора в образовании центров преципитации, так как области вокруг атомов углерода являются наиболее благоприятными для расположения межузельных атомов кремния. Пересыщение по собственным межузельным атомам кремния, а также достаточно большое количество атомов углерода ($5 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³) приводит к образованию комплексов, состоящих из атома углерода в замещающем положении и межузельного атома кремния ($C_s + I_{Si} \rightarrow [C_s Si]$) [44].

Кроме этого, пересыщение по межузельным атомам кремния (I_{Si}) уменьшает критический радиус $[C_s Si]$ -зародышей и ускоряет диффузию атомов углерода в замещающем положении (C_s). Более того, пересыщение по I_{Si} , ускоряя диффузию C_s , может приводить к совместной преципитации O_i (атомов кислорода в межузельном положении) и C_s (атомов углерода в замещающем положении) [57].

Таким образом, по мнению автора работы [44], процесс комплексообразования, приводящий к зарождению B -микродефектов, может быть описан следующей схемой:

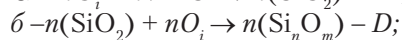
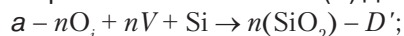


Условно можно считать, что B -микродефекты являются оксикарбидами кремния. Рост B -микродефектов будет приводить к эмиссии собственных межузельных атомов кремния I_{Si} в матрицу, и в результате становится возможным образование

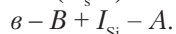
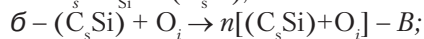
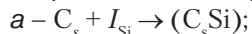
межузельных дислокационных петель – микродефектов *A*-типа. В свою очередь на дислокационных петлях осаждаются атомы примесей [58].

Описанный выше механизм образования микродефектов можно представить следующей схемой:

1. При избытке вакансий (*V*) для скорости роста ≥ 5 мм/мин:



2. При избытке междузельных атомов кремния (I_{Si}) для скорости роста ≤ 3 мм/мин:



При выращивании монокристаллов кремния с промежуточной скоростью (от 3,0 до 5,0 мм/мин), когда в кристалле одновременно имеется пересыщение с вакансиями и междузельными атомами кремния, происходит сложный процесс комплексобразования на основе приведенной выше схемы (позиции 1, а; 1, б; 2, а и 2, б). Важно при этом подчеркнуть, что присутствующие в кристалле примеси не только участвуют в образовании микродефектов, но и являются определяющим фактором в их возникновении и развитии.

Таким образом, все типы микродефектов имеют междузельный характер и образуются в результате взаимодействия точечных дефектов с атомами кислорода, углерода и других примесей. Из этого следует, что монокристаллы кремния (без микродефектов *A*-, *B*- и *D*-типа) можно получить путем использования сверхчистого исходного поликристаллического кремния, проведения процесса роста в стерильных условиях, а также подавления процессов взаимодействия избыточных точечных дефектов с атомами остаточных примесей за счет выбора оптимальных технологических параметров при выращивании монокристаллов.

Авторами работы [59] предложен механизм образования и трансформации микродефектов на основе кинетической модели роста. При этом образование и рост междузельных дислокационных петель и вакансионных микропор может быть представлено математическим аппаратом, который позволяет теоретически описывать процессы образования и трансформации ростовых микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния любого диаметра, полученных с помощью методов БЗП и Чохральского.

В процессе роста монокристаллов кремния методом бестигельной зонной плавки установлена возможность увеличения скорости кристаллизации за счет создания высоких градиентов температуры в области фазового перехода. Такой прием авторы работы [60] объяснили эффектом «туннельной» кристаллизации кремния. Он заключается в том, что при высоких градиентах температуры в области фазового перехода первого рода происходит скачкообразный («туннельный») переход плотности кремния в жидкой фазе от 2,53 до 2,33 г/см³ в его переохлажденной области вблизи фронта кристаллизации, минуя максимальное ее значение при температуре, несколько превышающей температуру плавления.

При рассмотрении влияния примесей на образование структурных дефектов туннельный эффект кристаллизации оказывает положительное действие при устранении полосчатой неоднородности, как элемент накопления примесей у фронта кристаллизации и последующего образования структурных дефектов [61]. При кристаллизации моноатомного слоя кремния только часть примеси из расплава (при условии равномерного распределения примеси в объеме расплава и в соответствии с коэффициентом распределения примеси) усваивается растущим кристаллом. Остальная часть примеси (не усвоенная растущим кристаллом) остается в расплаве, обогащая прифронтную область расплава.

При кристаллизации второго слоя кремния растущим кристаллом она усваивается из расплава после кристаллизации первого атомного слоя и т. д. Таким образом в прифронтной области расплава происходит пошаговое накопление примеси и

образование области концентрационного переохлаждения, включая возможное увеличение концентрации примеси до критического значения – достижения условий возникновения самостоятельной второй фазы, исходя из условий образования самостоятельных соединений на основе кремния и примеси или самостоятельных фаз на основе межпримесного взаимодействия. В результате, предлагается применять режимы выращивания монокристаллов при высоких значениях градиента температуры, что исключит накопление примеси у фронта кристаллизации и обеспечит однородное ее распределение по объему монокристалла. В процессе роста монокристалла кремния на его поверхности, контактирующей с расплавом, вследствие обрыва периодичности кристаллической решетки образуется высокая концентрация ненасыщенных межатомных связей [62]. Присоединение к атомной ступеньке на поверхности растущего кристалла не только отдельных атомов, но и их группировок с уже сформированной тетраэдрической ориентацией ковалентных связей, способствует ускоренному росту кристалла без образования таких протяженных структурных дефектов, как дислокации, дефекты упаковки и двойники, но с повышенной вероятностью образования вакансий в кристаллической решетке. При охлаждении монокристалла вакансии выделяются из твердого раствора в решетке, образуя микродефекты вакансионного типа (*D*-микродефекты), что наблюдалось в экспериментах [63].

Выводы

Таким образом, образование структурных дефектов при воздействии теплового поля связано с диффузионными процессами. При радиационной обработке монокристаллов определяющее влияние на дефектообразование оказывает присутствие в кристаллах атомов остаточных примесей углерода и кислорода. При этом нейтронное облучение монокристаллов кремния способствует увеличению концентрации исходных микродефектов и постепенной их трансформации из одного типа в другой с участием атомов примесей. Использование магнитного поля позволяет управлять свойствами полупроводникового кремния за счет ликвидации или торможения оползневых и оползнево-фазовых диффузионных преобразований. Использование эффекта туннельной кристаллизации обеспечивает устранение влияния примесного состава монокристалла и создает условие выращивания монокристаллов с равномерным распределением только вакансионных дефектов.



Список литературы

1. Ulmann's Enzyklop die der technischen Chemie, 8d. 21. – Weinheim: Verlag Chemie, 1982. – pp. 417-543.
2. Яркин В. Н. Кремний для солнечной энергетики: конкуренция технологий, влияние рынка, проблемы развития / В. Н. Яркин, О. А. Кисарин, Ю. В. Реков, И. Ф. Червоный // Теория и практика металлургии. – 2010. – № 1-2 (74-75). – С. 114-126.
3. Wacker Chemie метит на лидирующие позиции на рынке поликремния [Электронный ресурс]. URL: <http://news.metalloprokat.com.ua>.
4. Supply warns over solar industry supply chain inventory build [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pv-tech.org>.
5. Polysilicon problems to persist, according to new report from Bernreuter Research [Электронный ресурс]. URL: http://www.pvtech.org/news/a/polysiliconprobs_to_persist_according_to_new_report_from_bernreuter_res.
6. Campillo J., Foster S. Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market. The Department of Public Technology M Iardolen University V steras, Sweden, 14.05.2008.
7. Червоний И. Ф. Современные технологии производства материалов / И. Ф. Червоний, Ю. В. Реков, С. Г. Егоров, О. П. Головка, Р. Н. Волярь, Ю. В. Головка // Перспективы развития техники и технологий в XXI веке. В 2 книгах. К. 1: SWorld. – Одесса: С. В. Куприенко, 2012. – 177 с.

8. *Chervonyy I. F.* Process planning of polysilicon [Электронный ресурс] / I. F. Chervonyy, Y. V. Rekov, O. P. Golovko, S. G. Egorov, Y. V. Golovko, R. N. Volyar // Author(s), «Title of Paper» in Modern scientific research and their practical application, edited by A. G. Shibaev, S. V. Kuprienko, A. D. Fedorova. Vol. J21208 (Kupriyenko S. V., Odessa, 2012). Article CID Number. – Т. 8. – pp. 137-162.
9. *Швец Е. Я.* Технологии и материалы солнечной энергетики. – Запоріжжя: ЗДІА, 2007. – 239 с.
10. *Швец Е. Я.* Монокристаллический кремний – основной материал для солнечных элементов // *Металургія. Збірник наукових праць.* – Запоріжжя: ЗДІА, 2006. – Вип. 14. – С. 120-127.
11. *Muller A.* Schleppende Versorgung mit Rohmaterial bremst Solarboom. – München: Chemische Rundschau. – 2007. – № 5. – pp. 26-29.
12. *Schulze F. W.* Silizium: Marktentwicklung, Technologie, Perspektiven. – Erfurt: PV Silicon AG. – 2006. – 32 p.
13. Report polysilicon 2008 summary [Электронный ресурс]. URL: [http://www.sagenconceptsonline.com/docs/report 2.pdf](http://www.sagenconceptsonline.com/docs/report%202.pdf).
14. *Jager-Waldau A.* PV Status Report 2008 [Электронный ресурс]. URL: <http://www.jrc.ec.europa>.
15. Mitsubishi Material Corp., Annual Report 2008.
16. *Osaka Titanium Technologies Co Ltd.* [Электронный ресурс]. URL: <http://www.osaka-ti.co.jp/e/eproduct/silicon/index.html>.
17. Recsilicon. Limited New Polysilicon Capacity Expansion 2017-2019. URL: <http://hugin.info/136555/R/2079067/782652.PDF>.
18. Industry Suppliers. 2015 Poly and wafer rankings. URL: http://www.bernreuter.com/fileadmin/user_upload/library/2015-poly-and-wafer-rankings_pv-magazine-04-2016.pdf.
19. *Реков Ю. В.* Оптимизация процесса выращивания кремниевых основ для производства поликристаллического кремния / Ю. В. Реков, И. Ф. Червоный, С. Г. Егоров, О. А. Кисарин, Р. Н. Воляр // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2011. – № 3/5 (51). – С. 15-19.
20. *Фомина О.* Перспективы производства кремния в Украине [Электронный ресурс]. URL: <http://news.bau.ua/20110426/perspektivy-proizvodstva-kremniya-v>.
21. *Савицкий А.* Кремниевый «козырь» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.day.kiev.ua/292980/>.
22. Metallurgical grade-silicon (MG-SI) manufacturing technique. URL: http://www.displaybank.com/_eng/research/print_contents_m.html?cate=column&id=3808.
23. *Гасик М. И.* Электротермия кремния / М. И. Гасик, М. М. Гасик. – Днепропетровск: Национальная металлургическая академия Украины, 2011. – 487 с.
24. *Фалькевич Э. С.* Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоный, Л. Я. Шварцман, В. И. Яркий, И. В. Салли. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.
25. *Червоный І. Ф.* Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва: монографія / І. Ф. Червоный, В. З. Куцова та ін.; під. ред. І. Ф. Червоного. – Вид. 2-е. – Запоріжжя: ЗДІА, 2009. – 488 с.
26. *Hilary Flynn Travis Bradford.* Polysilicon. Supply, Demand, et Implication for the PV Industry [Электронный ресурс]. URL: <http://pdfbest.com/09/0935c0f1e7576bb7-download.pdf>.
27. *Carl Merkh, Xiaojing Sun.* Polysilicon plant waste recycling [Электронный ресурс]. URL: <http://www.electroiq.com/articles/pvw/2011/10/polysilicon-plant-waste-recycling.html>.
28. *Чернюк А.* Кремний поликристаллический – производство [Электронный ресурс]. URL: <http://www.newbiz.com.ua/Partner/kremnij-polikristallicheskiy-proizvodstvo.html>.
29. Siliken chemicals. Technology [Электронный ресурс]. URL: <http://www.siliken-chemicals.com/technology>.
30. Numerical modelling of industrial FZ silicon crystal growth with magnetic fields [Электронный ресурс]. URL: http://www.mhd-crystal.lv/pfd/parejas%20prezent/muiz_fz.pdf.
31. *Реньян В. Р.* Технология полупроводникового кремния. – М.: Металлургия, 1969. – 336 с.
32. *Thomas R. V.* Melting device needs through melt growth of large-diameter elemental and compound semiconductors / Thomas R. V., Hobgood H. M., Ravishankar P. S. // *Cristal Growth.* – 1990. – № 1, 2. – pp. 643-653.
33. *Шашков Ю. М.* Металлургия полупроводников / Ю. М. Шашков. – М.: Металлургияиздат. – 1960. – 212 с.
34. *Heuwang W.* Стабилизация вертикальной зонной плавки // *Z. Naturforschung.* – 1956. – № 11a. – pp. 238-243.
35. *Ратников Д. Г.* Бестигельная зонная плавка. – М.: Металлургияиздат, 1976. – 224 с.
36. *Неймарк К. Н., Осовский М. И., Сахаров Б. А.* Влияние различных технологических факторов на форму фронта кристаллизации при выращивании монокристаллов кремния способом

- бесгигельной зонной плавки // Кремний и Германий. – М.: Metallurgia, 1970. – вып. 2. – С. 27-32.
37. *Осовский М. И., Неймарк К. Н., Фалькевич Э. С.* и др. Влияние условий выращивания на форму фронта кристаллизации и свойства монокристаллов при бестигельной зонной плавке кремния // Кремний и Германий. – М.: Metallurgia, 1969. – вып. 1. – С. 18-24.
38. *De Kock A. J. R.* The Elimination of vacancy-cluster Formation in Dislocation-free silicon crystals // *Electrochem. Soc.* – 1971. – 118. – № 11. – pp. 1851-1856.
39. *Веселовская Н. В.* Дефекты типа кластеров в монокристаллах кремния / Н. В. Веселовская, Э. Г. Шейхет, К. Н. Неймарк, Э. С. Фалькевич // Рост и легирование полупроводниковых кристаллов и пленок, Ч. 2. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 284-287.
40. *Sitnikova A. A.* Electron-Micro-scopic Study of Microdefects in Silicon Single Crystals Grown at High Speed / A. A. Sitnikova, L. M. Sorokin, I. E. Talanin, E. S. Falkevich // *Phys. Stat. Sol.* – 1984. – vol. 81. – № 2. – pp. 433-438.
41. *Petroff P. M.* Characterization of swirl defects in floatingzone silicon crystals / P. M. Petroff, A. J. R. De Kock // *Crystal Growth.* – 1975. – vol. 30. – № 1. – pp. 117-124.
42. *Foll H.* Formation and nature of swirl defects in silicon / H. Foll, B. O. Kolbesen // *Appl. Phys.* – 1975. – vol. 8. – pp. 319-331.
43. *Ситникова А. А.* Исследование природы микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния / А. А. Ситникова, Л. М. Сорокин, И. Е. Таланин, К. Л. Малышев, Э. Г. Шейхет, Э. С. Фалькевич // *Физика твердого тела.* – 1986. – Т. 28. – Вып. 6. – С. 1829-1833.
44. *Таран Ю. Н.* Полупроводниковый кремний: теория и технология производства / Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, И. Ф. Червоный, Е. Я. Швець, Э. С. Фалькевич. – Запорожье, ЗГИА, 2004. – 344 с.
45. *Рейви К.* Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / Под ред. С. Н. Горина. – М.: Мир, 1984. – 470 с.
46. *Abe T. H.* Swirl defects in float-zoned silicon crystals / T. H. Abe, H. Yarada, J. Chikava // *Physica.* – 1983. – DC116, 1-3. – pp. 139-147.
47. *Оссовский М. И.* Образование свирл-дефектов в бездислокационных монокристаллах кремния / М. И. Осовский, И. Ф. Червоный // *Цветные металлы.* – 1986. – 133. – С. 8-13.
48. *Гладкий В. В.* Влияния тепловых условий на плотность микродефектов в слитках кремния в процессе выращивания / В. В. Гладкий, А. В. Вашерук, О. А. Петрова, Т. Ю. Баштовой // *Вісник КДПУ ім. М. Остроградського.* – 2009. – Вип. 6. – Ч. 1. – С. 24-27.
49. *Gosele U.* The role of carbon and point defects in Silicon // *Mat. Res. Soc. Symp.* – 1986. – vol. 59. – pp. 419-431.
50. *Довганюк В. В.* Трансформации в микродефектной структуре монокристаллов Cz-Si после облучения высокоэнергетическими электронами по данным рентгеновской дифрактометрии. / В. В. Довганюк, В. Б. Молодкин, В. П. Кладько, Е. Н. Кисловский, Т. В. Литвинчук, С. И. Олиховский, И. М. Фодчук. URL: http://x-ray.net.ua/downloads/prints/papers/xray_285.pdf.
51. *Бугай О. А.* Нейтроне трансмутаційне легування – новий метод одержання напівпровідників кремнію з підвищеною однорідністю / О. А. Бугай, Э. С. Фалькевич, В. А. Гірій // *Вісник АН УРСР.* – 1983. – № 9. – С. 5-11.
52. *Lark-Horowitz K.* Nuclear-bombarded semiconductors in semiconductor materials // *Proc. Conf. Univ. Reading.* – London-Butterworths, 1951. – pp. 47-50.
53. *Куцова В. З.* Структура, механічні та електрофізичні властивості монокристалічного кремнію під дією постійного магнітного поля / В. З. Куцова, О. А. Носко, В. А. Тутик, А. М. Сулай // *Металлургическая и горнорудная промышленность.* – 2015. – № 1 (292). – С. 73-79.
54. *Червоный И. Ф.* Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва / И. Ф. Червоный, В. З. Куцова, В. І. Пожуєв, Є. Я. Швець, О. А. Носко, С. Г. Єгоров, Р. М. Воляр. – Запоріжжя: ЗДІА, 2009. – 488 с.
55. *Voronkov V. V.* The mechanism of swirl defects formation in silicon // *Crystal Growth.* – 1982. – vol. 59. – no. 3. – pp. 625-643.
56. *Таланин И. Е.* Микродефекты в бездислокационных монокристаллах кремния. – Запорожье: ЗГИА, 1996. – 80 с.
57. *Сорокин Л. М.* Механизм образования микродефектов при выращивании бездислокационных монокристаллов кремния / Л. М. Сорокин, А. А. Ситникова, И. Ф. Червоный, Э. С. Фалькевич // *Физика твердого тела.* – 1991. – Т. 33. – №11. – С. 3229-3233.

58. Ситникова А. А. Исследование природы микродефектов в бездислокационных монокристаллах кремния / А. А. Ситникова, Л. М. Сорокин, И. Е. Таланин // Физика твердого тела. – 1986. – Т. 28. – Вып. 6. – С. 1829-1833.
59. Talanin V. I. A Selective Review of the Simulation of the Defect Structure of Dislocation-Free Silicon Single Crystals / V. I. Talanin, I. E. Talanin // The Open Condensed Matter Physics Journal. – 2011. – vol. 4. – pp. 8-31.
60. Реков Ю. В. Явление туннельной кристаллизации полупроводниковых материалов / Ю. В. Реков, И. Ф. Червоный, Е. Я. Швец, О. П. Головко, Ю. В. Головко, С. Г. Егоров // Научные открытия. – 2013. Сборник кратких описаний научных открытий, научных идей, научных гипотез. – М.: РАЕН. – 2014. – С. 31-33.
61. Червоный И. Ф. Исследование микронеоднородности распределения примеси в монокристаллах кремния / И. Ф. Червоный, О. П. Головко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 6/5(78). – С. 41-41.
62. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высш. школа, 1976. – 391 с.
63. Воронков В. В. Влияние скорости роста и температурного градиента на тип микродефектов в бездислокационном кремнии / В. В. Воронков, Г. И. Воронкова, Н. В. Веселовская, М. Г. Веселовская, И. Ф. Червоный // Кристаллография. – 1984. – Вып. 6. – С. 1176-1181.



References

1. Ulmann's Enzyklop die der technischen Chemie, 8d. 21 (1982). Weinheim: Vertag Chemie, pp. 417-543. [in English].
2. Yarkin V. N., Kizarin O. A., Rekov Yu. V., Chervonyy I. F. (2010) Kremniy dlya solnechnoy energetiki: konkurentsia tekhnologiy, vliyanie rynka, problemy razvitiya [Silicon for solar energy: technology competition, market influence, development problems]. Teoriya i praktika metallurgii, no. 1-2 (74-75), pp. 114-126. [in Russian].
3. Wacker Chemie metit na lidiruyushchie pozitsii na rynke polikremniya. URL: <http://news.metalprokat.com.ua>. [in Russian].
4. Supply warns over solar industry supply chain inventory build. URL: <http://www.pv-tech.org>. [in English].
5. Polysilicon problems to persist, according to new report from Bernreuter Research. URL: http://www.pvtech.org/news/a/polysiliconprobs_to_persist_according_to_new_report_from_bernreuter_res. [in English].
6. Campillo J., Foster S. Global solar photovoltaic industry analysis with focus on the Chinese market (14.05.2008). The Department of Public Technology M lardolen University V steras, Sweden. [in English].
7. Chervonyy I. F., Rekov Yu. V., Yegorov S. G., Golovko O. P., Volyar R. N., Golovko Yu. V. (2012) Sovremennye tekhnologii proizvodstva materialov [Modern technologies of production of materials]. Perspektivy razvitiya tekhniki i tekhnologiy v XXI veke. V 2 kn. K. 1: SWorld. Odessa: Kuprienko S. V., 177 p. [in Russian].
8. Chervonyy I. F., Rekov Y. V., Golovko O. P., Egorov S. G., Golovko Y. V., Volyar R. N. (2012) Process planning of polysilicon. «Title of Paper» in Modern scientific research and their practical application. Odessa: Kupriyenko S. V., vol. J21208, Article CID Number, T. 8, pp. 137-162. [in English].
9. Shvets Ye. Ya. (2007) Tekhnologii i materialy solnechnoy energetiki. Zaporizhzhya: ZDIA, 239 p. [in Russian].
10. Shvets Ye. Ya. (2006) Monokristallicheskiy kremniy – osnovnoy material dlya solnechnykh elementov [Monocrystalline silicon is the main material for solar cells]. Metalurgiya. Zbirnik naukovikh prats. Zaporizhzhya: ZDIA, vol. 14, pp. 120-127. [in Russian].
11. Muller A. (2007) Schleppende Versorgung mit Rohmaterial brems Solarboom. München: Chemische Rundschau, no. 5, pp. 26-29. [in German].
12. Schulze F. W. (2006) Solarsilizium: Marktentwicklung, Technologie, Perspektiven. Erfurt: PV Silicon AG, 32 p. [in English].

13. Report polysilicon 2008 summary. URL: <http://www.sagenconceptsonline.com/docs/report2.pdf>. [in English].
14. Jager-Waldau A. PV Status Report 2008. URL: <http://www.jrc.ec.europa>. [in English].
15. Mitsubishi Material Corp., Annual Report 2008. [in English].
16. Osaka Titanium Technologies Co Ltd. URL: <http://www.osaka-ti.co.jp/e/eproduct/silicon/index.html>. [in English].
17. Recsilicon. Limited New Polysilicon Capacity Expansion 2017-2019. URL: <http://hugin.info/136555/R/2079067/782652.PDF>. [in English].
18. Industry Suppliers. 2015 Poly and wafer rankings. URL: http://www.bernreuter.com/fileadmin/user_upload/library/2015-poly-and-wafer-rankings_pv-magazine-04-2016.pdf. [in English].
19. Rekov Yu. V., Chervonnyy I. F., Yegorov S. G., Kisarin O. A., Volyar R. N. (2011) Optimizatsiya protsessa vyrashchivaniya kremnievykh osnov dlya proizvodstva polikristallicheskogo kremniya [Optimization of the process of growing silicon bases for the production of polycrystalline silicon]. Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy, no. 3/5 (51), pp. 15-19.
20. Fomina O. Perspektivy proizvodstva kremniya v Ukraine [Prospects of silicon production in Ukraine]. URL: <http://news.bau.ua/20110426/perspektivy-proizvodstva-kremniya-v>. [in English].
21. Savitskiy A. Kremnievyi «kozyr». URL: <http://www.day.kiev.ua/292980/>. [in Russian].
22. Metallurgical grade-silicon (MG-Si) manufacturing technique. URL: http://www.displaybank.com/_eng/research/print_contents_m.html?cate=column&id=3808. [in English].
23. Gasik M. I., Gasik M. M. (2011) Elektrotermiya kremniya [Electrothermy of silicon]. Dnepropetrovsk: Natsionalnaya metallurgicheskaya akademiya Ukrainy, 487 p. [in Russian].
24. Falkevich E. S., Pulner E. O., Chervonnyy I. F., Shvartsman L. Ya., Yarkiy V. I., Salli I. V. (1992) Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya [Semiconductor Silicon Technology]. Moscow: Metallurgiya, 408 p. [in Russian].
25. Chervonnyy I. F., Kutsova V. Z. et al. (2009) Napivprovodnykovyi kremnii: teoriia i tekhnolohiia vyrobnytstva: monohrafiia [Semiconductor silicon: theory and production technology: monograph]. Vyd. 2-e, Zaporizhzhya: ZDIA, 488 p. [in Ukrainian].
26. Hilary Flynn Travis Bradford. Polysilicon. Supply, Demand, et Implication for the PV Industry. URL: <http://pdfbest.com/09/0935c0f1e7576bb7-download.pdf>. [in English].
27. Carl Merkh, Xiaojing Sun. Polysilicon plant waste recycling. URL: <http://www.electroiq.com/articles/pw/2011/10/polysilicon-plant-waste-recycling.html>. [in English].
28. Chernyuk A. Kremniy polikristallicheskiy – proizvodstvo [Silicon polycrystalline - production]. URL: <http://www.newbiz.com.ua/Partner/kremnij-polikristallicheskiy-proizvodstvo.html>. [in Russian].
29. Silicon chemicals. Technology. URL: <http://www.siliken-chemicals.com/technology>. [in English].
30. Numerical modelling of industrial FZ silicon crystal growth with magnetic fields. URL: http://www.mhd-crystal.lv/pfd/parejas%20prezent/muiz_fz.pdf. [in English].
31. Renyan V. R. (1969) Tekhnologiya poluprovodnikovogo kremniya [Semiconductor silicon technology]. Moscow: Metallurgiya, 336 p. [in Russian].
32. Thomas R. V., Hobgood H. M., Ravishankar P. S. (1990) Melting device needs through melt growth of large-diameter elemental and compound semiconductors. Cristal Growth, no. 1, 2, pp. 643-653. [in English].
33. Shashkov Yu. M. (1960) Metallurgiya poluprovodnikov [Metallurgy of semiconductors]. Moscow: Metallurgizdat, 212 p. [in Russian].
34. Heywang W. (1956) Stabilizatsiya vertikalnoy zonnay plavki [Stabilization of vertical zone melting]. Z. Naturforschung, no. 11a, pp. 238-243. [in Russian].
35. Ratnikov D. G. (1976) Bestigel'naya zonnaya plavka [Un-crucible zone melting]. Moscow: Metallurgizdat, 224 p. [in Russian].
36. Neymark K. N., Osovskiy M. I., Sakharov B. A. (1969) Vliyanie razlichnykh tekhnologicheskikh faktorov na formu fronta kristallizatsii pri vyrashchivanii monokristallov kremniya sposobom besgigel'noy zonnay plavki [Influence of various technological factors on the shape of the crystallization front for the growth of silicon single crystals by the method of the crucible zone melting]. Kremniy i Germaniy. Moscow: Metallurgiya, vyp. 2, pp. 27-32. [in Russian].
37. Osovskiy M. I., Neymark K. N., Falkevich E. S. et al. (1969) Vliyanie usloviy vyrashchivaniya na formu fronta kristallizatsii i svoystva monokristallov pri bestigel'noy zonnay plavke kremniya [Influence of growing conditions on the shape of the crystallization front and the properties of single crystals in the zone-free zone melting of silicon]. Kremniy i Germaniy. Moscow: Metallurgiya, vyp.1, pp. 18-24. [in Russian].
38. De Kock A. J. R. (1971) The Elimination of vacancy-cluster Formation in Dislocation-free silicon crystals. Electrochem. Soc., vol. 118, no. 11, pp. 1851-1856. [in English].

39. Veselovskaya N. V., Sheykhet E. G., Neymark K. N., Falkevich E. S. (1977) Defekty tipa klasterov v monokristallakh kremniya [*Defects of the type of clusters in silicon single crystals*]. Rost i legirovanie poluprovodnikovyykh kristallov i plenok, Ch. 2. Novosibirsk: Nauka, pp. 284-287. [in Russian].
40. Sitnikova A. A., Sorokin L. M., Talanin I. E., Falkevich E. S. (1984) Electron-Micro-scopic Study of Microdefects in Silicon Single Crystals Grown at High Speed. *Phys. Stat. Sol.*, vol.81, no. 2, pp. 433-438. [in English].
41. Petroff P. M., De Kock A. J. R. (1975) Characterization of swirl defects in floatingzone silicon crystals. *Crystal Growth*, vol. 30, no. 1, pp. 117-124. [in English].
42. Foll H., Kolbesen B. O. (1975) Formation and nature of swirl defects in silicon. *Appl. Phys.*, vol. 8, pp. 319-331. [in English].
43. Sitnikova A. A., Sorokin L. M., Talanin I. Ye., Malyshev K. L., Sheykhet E. G., Falkevich E. S. (1986) Issledovanie prirody mikrodefektov v bezdislokatsionnykh monokristallakh kremniya [*Investigation of the nature of microdefects in dislocation-free single crystals of silicon*]. *Fizika tverdogo tela*, T. 28, vyp. 6, pp. 1829-1833. [in Russian].
44. Taran Yu. N., Kutsova V. Z., Chervonyy I. F., Shvets Ye. Ya., Falkevich E. S. (2004) Poluprovodnikovyy kremniy: teoriya i tekhnologiya proizvodstva [*Semiconductor silicon: theory and technology of production*]. Zaporozhe, ZGIA, 344 p. [in Russian].
45. Reyvi K. (1984) Defekty i primesi v poluprovodnikovom kremnii [*Defects and impurities in semiconductor silicon*]. Moscow: Mir, 470 p. [in Russian].
46. Abe T. H., Yarada H., Chikava J. (1983) Swirl defects in float-zoned silicon crystals. *Physica*, DC116, 1-3, pp. 139-147. [in English].
47. Ossovskiy M. I., Chervonyy I. F. (1986) Obrazovanie svirl-defektov v bezdislokatsionnykh monokristallakh kremniya [*Formation of swirl defects in dislocation-free single crystals of silicon*]. *Tsvetnye metally*, no. 133, pp. 8-13. [in Russian].
48. Gladkyy V. V., Vasheruk A. V., Petrova O. A., Bashtovoy T. Yu. (2009) Vliyaniya teplovykh usloviy na plotnost mikrodefektov v slitkakh kremniya v protsesse vyrashchivaniya [*Effects of thermal conditions on the density of microdefects in silicon ingots during cultivation*]. *Visnik KDPU im. M. Ostrogradskogo*, vyp. 6, Ch. 1, pp. 24-27. [in Russian].
49. Gosele U. (1986) The role of carbon and point defects in Silicon. *Mat. Res. Soc. Symp.*, vol. 59, pp. 419-431. [in English].
50. Dovganyuk V. V., Molodkin V. B., Kladko V. P., Kislovskiy Ye. N., Litvinchuk T. V., Olikhovskiy S. I., Fodchuk I. M. Transformatsii v mikrodefektnoy strukture monokristallov Cz-Si posle oblucheniya vysokoenergeticheskimi elektronami po dannym rentgenovskoy difraktometrii [*Transformations in the microdefect structure of Cz-Si single crystals after irradiation with high-energy electrons from X-ray diffractometry*]. URL: http://x-ray.net.ua/downloads/prints/papers/xray_285.pdf. [in Russian].
51. Buhai O. A., Falkevych E. S., Hirii V. A. (1983) Neitronne transmutatsiine lehuвання – novyi metod oderzhannya napivprovodnykiv kremniiu z pidvyshchenoiu odnoridnistiu [*Neutron transmutatsiynе doping - a new method of producing silicon semiconductors with an increased homogeneity*]. *Visnyk AN URSSR*, no. 9, pp. 5-11. [in Ukrainian].
52. Lark-Horowitz K. (1951) Nuclear-bombarded semiconductors in semiconductor materials. *Proc. Conf. Univ. Reading. London-Butterworths*, pp. 47-50. [in English].
53. Kutsova V. Z., Nosko O. A., Tutyk V. A., Sulai A. M. (2015) Struktura, mekhanichni ta elektrofizychni vlastyosti monokystalichnoho kremniiu pid diieiu postiinoho mahnitnoho polia [*The structure, mechanical and electrical properties of single-crystal silicon under constant magnetic field*]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost*, no. 1 (292), pp. 73-79. [in Ukrainian].
54. Chervonyi I. F., Kutsova V. Z., Pozhuiev V. I., Shvets Ye. Ya., Nosko O. A., Yehorov S. H., Voliar R. M. (2009) Napivprovodnykovyi kremnii: teoriya i tekhnolohiia vyrobnytstva [*Semiconductor silicon: theory and production technology*]. Zaporizhzhia: ZDIA, 488 p. [in Ukrainian].
55. Voronkov V. V. (1982) The mechanism of swirl defects formation in silicon. *Crystal Growth*, vol. 59, no. 3, pp. 625-643. [in English].
56. Talanin I. Ye. (1996) Mikrodefekty v bezdislokatsionnykh monokristallakh kremniya [*Microdefects in dislocation-free single crystals of silicon*]. Zaporozhe: ZGIA, 80 p. [in Russian].
57. Sorokin L. M., Sitnikova A. A., Chervonyy I. F., Falkevich E. S. (1991) Mekhanizm obrazovaniya mikrodefektov pri vyrashchivaniy bezdislokatsionnykh monokristallov kremniya [*The mechanism of formation of microdefects in the growth of dislocation-free single crystals of silicon*]. *Fizika tverdogo tela*, T. 33, no. 11, pp. 3229-3233. [in Russian].
58. Sitnikova A. A., Sorokin L. M., Talanin I. Ye. (1986) Issledovanie prirody mikrodefektov v bezdi-

- slokatsionnykh monokristallakh kremniya [*Investigation of the nature of microdefects in dislocation-free single crystals of silicon*]. Fizika tverdogo tela, T. 28, vyp. 6, pp. 1829-1833. [in Russian].
59. Talanin V. I., Talanin I. E. (2011) A selective review of the simulation of the defect Structure of dislocation-free silicon single crystals. The Open Condensed Matter Physics Journal, vol. 4, pp. 8-31. [in English].
60. Rekov Yu. V., Chervonny I. F., Shvets Ye. Ya., Golovko O. P., Golovko Yu. V., Yegorov S. G. (2014) Yavlenie tunnelnoy kristallizatsii poluprovodnikovyykh materialov [*The phenomenon of tunnel crystallization of semiconductor materials*]. Nauchnye otkrytiya – 2013. Sbornik kratkikh opisaniy nauchnykh otkrytiy, nauchnykh idey, nauchnykh gipotez. Moscow: RAYeN, pp. 31-33. [in Russian].
61. Chervonny I. F., Golovko O. P. (2015) Issledovanie mikroneodnorodnosti raspredeleniya primesi v monokristallakh kremniya [*Investigation of the microinhomogeneity of the impurity distribution in silicon single crystals*]. Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy, no. 6/5(78), pp. 41-41. [in Russian].
62. Shaskolskaya M. P. (1976) Kristallografiya [*Crystallography*]. Moscow: Vyssh. shkola, 391 p. [in Russian].
63. Voronkov V. V., Voronkova G. I., Veselovskaya N. V., Veselovskaya M. G., Chervonny I. F. (1984) Vliyaniye skorosti rosta i temperaturnogo gradienta na tip mikrodefektov v bezdislokatsionnom kremnii [*Influence of growth rate and temperature gradient on the type of microdefects in dislocation-free silicon*]. Kristallografiya, vyp. 6, pp. 1176-1181. [in Russian].

Поступила 01.03.2017

Вниманию авторов!

Статьи, поступающие в редакцию, должны иметь название статьи, ФИО авторов, аннотации, ключевые слова на русском, украинском и английском языках, а также список литературы на английском языке, согласно международным требованиям. Объем статьи — не более **10 стр.**, рисунков — не более **5**.

Статьи подаются как на бумажном, так и электронном носителях. Для текстовых материалов желательно использовать формат **doc**. Для графических материалов — формат **jpeg**. Графические материалы необходимо сохранять в отдельных файлах. Фотографии, рисунки, графики и чертежи должны быть черно-белыми, четкими и контрастными.