УДК 543.632.492:543.272.8 DOI: https://doi.org/10.37434/sem2024.01.06

АНАЛІЗУВАННЯ КРЕМНІЮ НА ВМІСТ ДОМІШОК ОКСИГЕНУ, НІТРОГЕНУ І ГІДРОГЕНУ

Р.В. Козін, О.М. Калинюк, А.М. Кібкало, М.М. Калинюк, О.Л. Пузрін

ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України. 03150, м. Київ, вул. Малевича, 11. E-mail: kozinrv@gmail.com

Представлено літературний огляд нових способів одержання полікристалічного і монокристалічного кремнію електронно-променевим та плазмовим плавленням, розроблених за останні 10–15 років. Наведено огляд літератури з визначення вмісту оксигену, нітрогену, гідрогену в кремнії. Розроблені експресні методики визначення вмісту оксигену в кремнії відновлювальним плавленням у графітовому тиглі в потоці гелію і наведені порівняння цих методик з інфрачервоною спектрометрією. Розроблені методики визначення вмісту гідрогену і нітрогену в кремнії. Бібліогр. 25, табл. 4, рис. 5.

Ключові слова: аналізування, кремній, оксиген, нітроген, гідроген

Вступ. Сонячна енергетика розвивається в двох напрямках [1, 2]: фотоелектроенергетика — перетворення сонячної енергії в електричну за допомогою напівпровідникових елементів; теплоенергетика — отримання теплової енергії за допомогою сонячних колекторів.

Для розвитку сонячної енергетики потрібне створення нових технологій вироблення кремнію, що повинні забезпечити радикальне зменшення його вартості. Полі- та монокристалічний кремній є головним матеріалом для виробництва фотоелектричних перетворювачів (ФЕП). Полікристалічний кремній характеризується високим ступенем деградації електрофізичних властивостей, що обмежує його використання. Майже 80 % сонячних елементів наземного і космічного призначення виготовляють на основі монокристалічного кремнію. Для зменшення вартості сонячних батарей монокристалічний кремній необхідно замінити на полікристалічний. ФЕП на основі аморфного кремнію мають коефіцієнт корисної дії (ККД) менше 10 %, полікристалічного — до 20 %, монокристалічного — до 25 %. Майже 90 % чистого кремнію одержують шляхом його очищення за силановою технологією [1–5].

Існують два методи вирощування монокристалів кремнію — Чохральського та безтигельного зонного плавлення (БЗП) [1, 2].

На головний параметр — тривалість життя нерівноважних носіїв зарядів (ННЗ) в активних шарах сонячних батарей, впливають структурні дефекти та домішкові елементи. На час життя ННЗ у монокристалах кремнію, вирощених методом Чохральського для сонячної енергетики, великий вплив мають газові домішки, особливо оксиген. Останній є важливим параметром якості кремнію, який впливає на час життя ННЗ та на деградацію сонячних елементів. Вміст оксигену в монокристалах кремнію залежить від умов вирощування. У разі підвищення вмісту оксигену тривалість життя ННЗ зменшується [1, 6, 7].

Легування кремнію нітрогеном використовують при безтигельному зонному плавленні з метою подавлення зростання мікродефектів. Атоми нітрогену при концентраціях, менших за $1 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$ (~ 0, 0003 мас. %), знаходяться в міжвузлових положеннях і не виявляють електричну активність. Нітроген має низьку розчинність у вузлах гратки та за іонної імплантації не забезпечує концентрацію носіїв (електронів) вище ~ 10^{18} см$^{-3}$ (0,0030 мас. %) [8]. В роботі [9] були досліджені монокристали кремнію, вирощені методом Чохральського в потоці аргону, нітрогену та суміші цих газів. Вміст нітрогену в монокристалах кремнію знаходиться нижче межі чутливості методу вторинної іонної мас-спектрометрії (ВІМС), який дорівнює $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ (~ 0,0002 мас. %). Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПМР) було встановлено, що в зразках монокристалів, вирощених в атмосфері аргону, вміст нітрогену становить приблизно $1 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ (~ 0,00003 мас. %), у суміші аргону та нітрогену — $7 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ (~ 0,00020 мас. %), в атмосфері нітрогену — $4{,}6 \cdot 10^{14}$ см$^{-3}$ (~ 0,0020 мас. %). Нітроген може суттєво змінити характер розподілу питомого електричного опору (ПЕО) в монокристалах кремнію [9].

У роботі [10] визначено вміст гідрогену в кристалічному кремнії, виробленому різними методами, і встановлена можливість одержання монокристалів кремнію з підвищеними значеннями часу життя ННЗ. Рівень насичення гідрогеном вищий в монокристалах, ніж у полікристалічному кремнії. Дослідження методом інфрачервоної (ІЧ) спектрометрії не виявили утворення гідридів. Гідроген у кремнії знаходиться переважно в атомарному стані між вузлами. Але за наявності потенційних ям, які ство-

Р.В. Козін — https://orcid.org/0000-0002-8501-0827, А.М. Кібкало — https://orcid.org/0009-0007-8657-8389,
М.М. Калинюк — https://orcid.org/0000-0001-6931-5973, О.Л. Пузрін — https://orcid.org/0000-0003-0625-2113

© Р.В. Козін, О.М. Калинюк, А.М. Кібкало, М.М. Калинюк, О.Л. Пузрін, 2024

рюються дислокаціями, гідроген може локалізуватись у них. У зливках кремнію, які виготовляють у контакті з гідрогеном, зазвичай є велика кількість гідрогену — приблизно 10^{19} $см^{-3}$ (~ 0,0030 мас. %). Основна кількість гідрогену концентрується поблизу дефектів кристалічної гратки (зокрема, поблизу дислокацій) та домішкових центрів. Не було виявлено впливу гідрогену і на фізичні властивості кремнію. Вміст гідрогену визначали на аналізаторі RH1 фірми LECO, але ніякої інформації про методику аналізування не надано.

У роботах [4, 5] наведено експериментальний та теоретичний матеріал з досліджень властивостей оксигену, нітрогену і гідрогену в кремнії, розглянуті джерела проникнення оксигену в полі- та монокристалічний кремній, різні гіпотези про природу і вплив легуючих та фонових домішок на кінетику електрично активних оксигенових комплексів.

Потреба в екологічно чистих джерелах електроенергії дала поштовх для створення нових технологій вироблення кремнію. За останні 10–15 років були розроблені нові способи плавлення і рафінування полі- та монокристалічного кремнію, які дозволяють забезпечити виробництво дешевого кремнію сонячної якості й можуть підвищити ККД сонячних батарей майже до 40 % [1, 3, 6, 7, 11, 12].

Розроблення нових та удосконалення існуючих способів вироблення кремнію сонячної якості іде за такими основними напрямками [1–3]: удосконалення існуючих способів; пряме вироблення кремнію, виключаючи газову фазу очищення (хлорсиланове перероблення та гідрогенне відновлення); рафінування дешевого кристалічного кремнію.

В Інституті електрозварювання ім. Є.О. Патона НАНУ (ІЕЗ) удосконалені існуючи та розроблені й запропоновані для впровадження нові технології плавлення і рафінування полі- та монокристалічного кремнію: технології плавлення та рафінування кремнію способом електронно-променевого переплавлення (ЕПП); індукційне плавлення та рафінування кремнію у секційному кристалізаторі з можливістю оброблення розплаву кремнію газовими реагентами H_2O, O_2 або розплавами системи $CaO–SiO_2$; рафінування монокристалів кремнію способом електронно-променевого безтигельного зонного плавлення (ЕПБЗП) (вироблення монокристалів кремнію з низьким вмістом домішок і високим рівнем однорідності фізичних властивостей. Останнім способом вдалося знизити вміст оксигену в кремнії на два порядки — з $3·10^{17}$ до $5·10^{15}$ ат/$см^3$ (приблизно з 0,0010 до 0,0002 мас. %); плазмовий піроліз моносилану (піролітичне розкладання силанів у гідрогені та осадження кремнію в киплячому шарі на тверду поверхню у вигляді мілкого дисперсного порошку).

З метою зниження вартості сонячних елементів при їхньому виготовленні були використані відходи напівпровідникового кремнію. Дослідження прямого рафінування кремнію показали їхню принципову перспективність[1, 3, 6, 7, 11, 12].

Кремній має велику спорідненість до оксигену. У металургії його використовують для розкислювання сталей у вигляді комплексних розкислювачів (FeSi, SiMn тощо) [5].

У роботі [13] наведено діаграми стану систем Si–O, Si–N, Si–H. З них видно, що: кисень у твердому кремнії міститься у вигляді твердого розчину та SiO_2; нітроген практично не розчиняється в кремнії, але створює нітрид Si_3N_4, який застосовують у металургії в якості вогнетриву [5]; поведінка гідрогену в об'ємі кристалічного кремнію недостатньо вивчена [5, 10].

Основні методи визначення вмісту оксигену, нітрогену, гідрогену в кремнії. *Метод інфрачервоної спектроскопії* — основний метод визначення концентрації розчиненого (оптично активного) оксигену в полі- і монокристалічному кремнії. Оптично активними є ті атоми оксигену у кремнії, які містяться між вузлами кристалічної гратки, тобто оксиген є домішкою проникнення. Автори робіт [14–16] вважають, що всі атоми оксигену є оптично активними (розчиненими в матриці), але вони ігнорують можливість (наявність) оксигену у вигляді SiO_2. Межа визначення вмісту оксигену в зразках полікристалічного кремнію становить приблизно $8·10^{15}$ $см^{-3}$ (~ 0,00027 мас. %) [14]. Автори роботи [17] намагались методом ІЧ спектроскопії визначити наявність та кількість оксидних фаз у кремнії. Одержані результати порівнювали з результатами аналізування кремнію на вміст оксигену методом відновлювального плавлення зразка. В роботі [18] методами електронної мікроскопії на просвіт визначали оксидні фази в кремнії. У роботах [17, 18] зразки, леговані оксигеном, обробляли в різних газових атмосферах (аргон, нітроген) за різних температур. Кількість оксидних включень збільшувалась за рахунок зменшення розчиненого оксигену, який розміщується в міжвузельних проміжках. Оксидні включення складаються з суміші аморфного кремнію та SiO_2. Необхідні спеціальні дослідження для вирішення питання про можливість застосування методу ІЧ спектроскопії для визначення в кремнії вмісту оксигену, зв'язаного в оксидні включення, форм, розмірів та стехіометрії цих включень.

Основними виробниками ІЧ спектрометрів є Thermo Fisher Scientific, Shimadzu, Perkin Elmer, Philips, Bruker. У роботах [2, 14–16] наведено приклади застосування методу ІЧ спектроскопії для визначення вмісту оксигену у полі- і монокристалічному кремнії.

Метод активації — визначення концентрації оксигену в кремнії з використанням іонів He^3, нейтронів, прискорених протонів [4, 5, 19, 20].

Цими двома методами визначають лише оптично активний оксиген, що міститься між вузлами кристалічної гратки кремнію.

Метод відновлювального плавлення — визначення вмістів оксигену, нітрогену і гідрогену в кремнії [5, 10, 19].

Класичним методом визначення вмісту оксигену в металах є відновлювальне плавлення зразка, що аналізують, в графітовому тиглі. Останній розміщено між двома мідними електродами. Через тигель проходить змінний електричний струм величиною до 1100 А за напруги 10…20 В. Температуру тигля встановлюють, змінюючи величину струму (потужності). У роботах [19, 21–23] описано принципи роботи таких приладів і наведено бібліографію застосування цього методу для аналізу різних металевих і неметалевих матеріалів, у тому числі й кремнію, на вміст у них оксигену, нітрогену, гідрогену.

У роботі [22] зразок нітриду кремнію (Si_3N_4) аналізували на приладі ТС436 фірми «LECO» у Ni або Ni–Sn ваннах за температури 2900 °С. У роботах [21, 23] представлено рекомендації щодо визначення вмісту оксигену у кремнії на приладах RO316, TN114 та O836 Si фірми «LECO». Визначали сумарний (поверхневий, оптично активний, зв'язаний в SiO_2) вміст оксигену в кремнії. У роботах [21, 23] наведені методики роздільного визначення вмісту поверхневого оксигену (сполуки, адсорбовані на поверхні аналітичного зразка) і об'ємного (оксиген у твердому розчині й у виді SiO_2) та рекомендації з підготування зразка до аналізування. Вміст поверхневого оксигену можна порівняти з об'ємним [21, 23].

Ураховуючи викладене вище, було поставлено завдання розробити методики визначення вмісту оксигену в кремнії, усунувши вплив поверхневого оксигену: оптично активного оксигену, що міститься у міжвузольних проміжках кристалічної гратки, тобто у вигляді домішки проникнення; зв'язаного в SiO_2, що міститься у матриці у вигляді неметалевих включень, і вмістів гідрогену та нітрогену в кремнії.

Методики визначення оксигену, нітрогену, гідрогену в кремнії розробляли в ІЕЗ на аналізаторах ТС436 (оксиген, нітроген), RO316 (оксиген), TN114 (нітроген), RH3, RH402 (гідроген) фірми «LECO».

В роботах [19, 21–23] надана інформація про роботу аналізаторів з визначення вмісту оксигену, нітрогену, гідрогену в металах. На приладі ТС436 є можливість проводити нагрівання (охолодження) металу, що аналізують, за заданою програмою з різною швидкістю підвищення (зниження) температури (°С/с). Можливе попереднє нагрівання металу в тиглі до аналізування для видалення газових домішок, адсорбованих його поверхнею.

Основну увагу було звернено на досягнення мінімальної холостої поправки — аналізування порожнього тиглю або тиглю з розплавленою металевою ванною, а саме на: використання оригінальних хімічних реагентів і графітових тиглів, які рекомендує фірма-виробник аналізаторів; використання газоподібних гелію й азоту високої чистоти (не менше 99,995 об. %) з додатковим очищенням; проведення регулярного і ретельного очищення газових трактів та клапанів аналізаторів; попереднє підготування графітових тиглів (дегазація за температури приблизно 2500 °С та зберігання в ексикаторі в атмосфері осушених повітря або аргону); проведення щоденних перевірок на щільність газових трактів.

Таблиця 1. Вміст оксигену (адсорбованого, розчиненого у матриці та зв'язаного у SiO_2), нітрогену, гідрогену в кремнії, мас. %, $\times 10^{-4}$

Кремній	Зразок	RO316		TN114		RH3	
		n^*	оксиген	n^*	нітроген	n^*	гідроген
Полікристалічний	Окислений	39	35,0 ± 5,0	25	2,0 ± 1,0	11	1,4 ± 0,3
	Не окислений	23	22,1 ± 8,0	7	1,9 ± 0,2	7	0,9 ± 0,2
	Легований As	12	32,0 ± 7,0	10	2,0 ± 1,0	–»–	2,8 ± 0,4
	Легований Sb	5	78,0 ± 8,0	5	–»–	5	2,6 ± 0,3
Монокристалічний	1	–»–	13,0 ± 5,0	5	1,0 ± 0,8	6	0,4 ± 0,2
Умови аналізування: температура, °С		1800…2000				1500…1650	
маса зразка, г		0,1…0,3				0,2…0,3	
тигель графітовий		Високотемпературний № 782–720 Стандартний № 776–247 Подвійний № 775–433/431				№ 796–520	
матеріал ванни, г		Ni — 1,0; Sn — 1,0; Ni — 1,0 + Sn — 0,2; Cu — 1,5				Ni — 1,5 + Sn — 2,0 Ni — 1,5 + Sn — 0,5	
час аналізування, с		40…120				60	

n^* — кількість паралельних визначень.

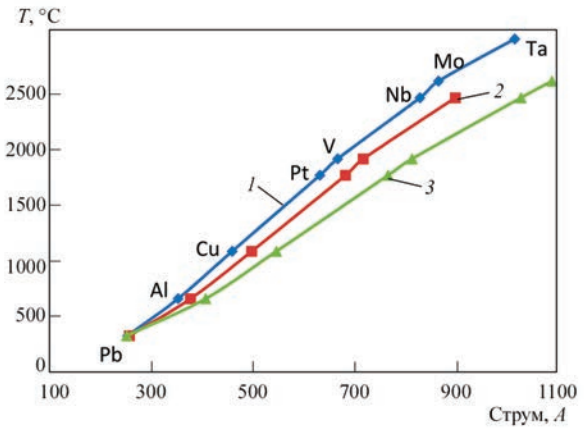

Рис. 1. Калібрування аналізатора ТС436 за температурами плавлення металів, °С: Pb — 327, Al — 660, Cu — 1083, Pt — 1770, V — 1917, Nb — 2467, Mo — 2617, Ta — 2996 [25]: *1* — тигель LECO 782-720; *2* — тигель LECO 775-433/431; *3* — тигель LECO 776-247

За рахунок цих дій холості поправки були на таких рівнях: для ТС436, RO316, TN114 (оксиген, нітроген) — 0,00003…0,00005 мас. %; для RH3, RH402 (гідроген) — 0,000002…0,000003 мас. %.

На аналізаторах RO316, TN114, RH3 були проведені експерименти: вивчено взаємодію графітового тигля з кремнієм і з рідкими металевими ваннами (нікель, мідь, олово); визначено технологічні особливості підготування ванн і зразків кремнію, їхнє завантаження у тигель або шлюз печі; вивчено можливість застосування графітового порошку; обрано оптимальну конструкцію тигля; визначено сумарний вміст оксигену в кремнії (поверхневий, оптично активний і зв'язаний в SiO_2); перевірена можливість аналізування кремнію на вміст гідрогену та нітрогену.

У табл. 1 наведено результати аналізування кремнію на вміст оксигену, нітрогену, гідрогену, отримані на цих приладах. Значний розкид результатів пояснюється усередненням усіх експериментальних даних за різних умов аналізування. Вміст нітрогену в зразках кремнію, який визначали одночасно з оксигеном, в 4…7 разів вищий за холосту поправку. Вміст гідрогену в зразках кремнію майже в 100 разів вищій за холосту поправку.

На приладах ТС436, RH402 визначені основні параметри аналізування (температура, час, застосування графітового порошку, маса аналітичних зразків, активне підготування зразків у тиглі до початку процесу) [24].

Інформація стосовно температур дегазації й аналізування, правильності отриманих результатів мають першорядне значення. Були проведені калібрування аналізаторів ТС436, RO316, TN114, RH3, RH402 за стандартними зразками (еталонами) з відомими вмістами оксигену і нітрогену [21, 23] та температурами плавлення чистих металів (Pb, AI, Cu, Pt, V, Nb, Mo, Ta) [25], які у процесі плавлення або не взаємодіють, або слабо реагують з графітовим тиглем (рис. 1).

На аналізаторах ТС436, RO316, TN114 було вивчено взаємодію кремнію з подвійним графітовим тиглем за різних умов аналізування (рис. 2). Найкращі результати отримано при використанні варіанту (рис. 2, *д*) як за визначення вмісту оптично активного (розчиненого) оксигену, так і зв'язаного в SiO_2. Варіанти (рис. 2, *б–г*) не можуть бути використані для проведення аналізування, тому що відбувається розтріскування тиглів (рис. 2, *б*, *г*), інтенсивне випаровування кремнію, проникнення його через стінки внутрішнього тигля до зовнішнього й конденсації великої кількості пару кремнію у внутрішньому об'ємі печі (рис. 2, *в*). Варіант (рис. 2, *а*) наведено як приклад аналізування сталі. Застосування графітового порошку (рис. 2, *д*) дозволило: ефективно очищати аналітичний зразок кремнію від адсорбованих на його поверхні домішок оксигену і нітрогену (O_2, CO_2, H_2O, N_2); запобігти інтенсивному випаровуванню кремнію за температури аналізування 1900…2200 °С; зберігати зовнішній тигель для наступних аналізувань (~50 визначень); використовувати декілька

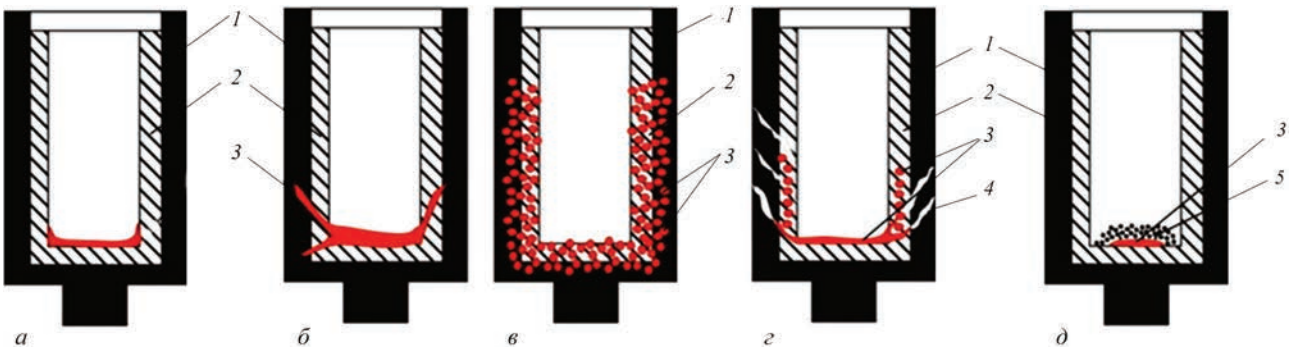

Рис. 2. Схема взаємодії кремнію з подвійним графітовим тиглем за різних умов аналізування: *а* — сталі без ванни; *б* — Si у нікелевій ванні ($T_{ан}$ ~ 1900 °С); *в* — Si без ванни та графітового порошку ($T_{ан} > T_{пл}$ Si); *г* — Si без ванни та графітового порошку ($T_{ан} \approx T_{пл}$ Si); *д* — Si без ванни з графітовим порошком ($T_{ан} \geq T_{пл}$ Si); *1* — зовнішній тигель; *2* — внутрішній тигель; *3* — кремній; *4* — тріщини в тиглі; *5* — графітовий порошок

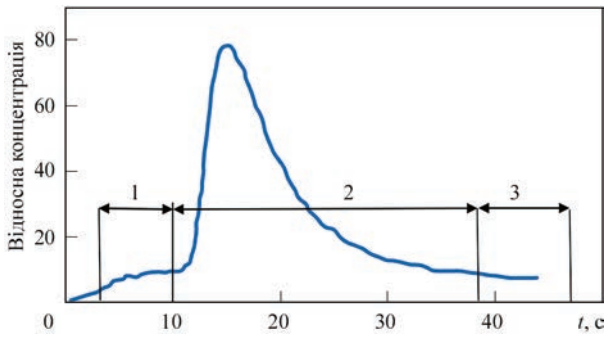

Рис. 3. Характерна крива екстракції оксигену з кремнію: аналізатор ТС436; нікелева ванна (~1,0 г); $T_{ан}$ = 2000 °С; 1–3 — див. у тексті

раз внутрішній тигель після його очищення від залишків кремнію і графіту та додаткової дегазації.

На рис. 3 представлено характерну криву екстракції оксигену з кремнію за його аналізування в нікелевій ванні (прилад ТС436) за температури 2000 °С. Область 1 — це вміст поверхневого і частково розчиненого (оптично активного) оксигену в кремнії; область 2 — вміст оксигену, розчиненого і зв'язаного в SiO_2; область 3 — хвіст, який тягнеться до закінчення аналізування через інтенсивне випаровування кремнію, нікелю, олова та взаємодію металевих випарувань з внутрішніми порожнинами печі. Використання рідкометалевих ванн для аналізу кремнію на вміст оксигену не дозволяє вирішити поставлене завдання через утворення великої кількості металевого пилу, неможливість окремо визначити концентрації оптично активного та зв'язаного в SiO_2. З точки зору технології аналізування кремнію на вміст оксигену та нітрогену оптимальним представляється використання подвійних тиглів (775-433 і 775-431) та графітового порошку (рис. 2).

Для проведення основних експериментів було відібрано 9 проб монокристалічного кремнію. Хімічний склад цих проб визначали методом оптичної емісійної спектроскопії з індуктивно пов'язаною плазмою на приладі ICP-0ES ICAP 6500 DUO фірми «Thermo Fisher». Проби 1–7 леговано арсеном (As 0,00327 мас. %), 8, 9 — антимоном (Sb 0,01171 мас. %) (табл. 2).

На аналітичному зразку 7 (табл. 3) були визначені найкращі умови аналізування: дегазація подвійного тигля за T = 2500 °С з графітовим порошком у внутрішньому тиглі; попереднє активне підготування аналітичного зразка кремнію в тиглі перед аналізуванням ($T \approx$ 800 °С; ~15 с) [24]; визначення вмісту розчиненого (оптично активного) оксигену в кремнії ($T_{ан} \approx$ 1420 °С); визначення вмісту оксигену, зв'язаного в SiO_2 ($T_{ан} \approx$ 2000 °С); маса аналітичного зразка кремнію 0,2…0,3 г.

У табл. 3 наведено результати аналізування кремнію на вміст оксигену. Контроль правильності отриманих результатів на вміст оксигену розчиненого (оптично активного) і зв'язаного в SiO_2 провели, аналізуючи стандартні зразки.

Таблиця 3. Аналізування монокристалічного кремнію на вміст розчиненого та зв'язаного в SiO_2 оксигену

Зразок	Вміст оксигену, мас. %, $\times 10^{-4}$	n^*	Температура аналізу, °С
Стандарт ДСЗУ (CRM) 083.24-2008, оксиген — (9 ± 1) мас. %, $\times 10^{-4}$	9 ± 1	10	2000
Стандарт LECO 501-550, оксиген — (22 ± 2) мас. %, $\times 10^{-4}$	22 ± 2	11	–»–
Стандарт LECO 502-197, оксиген — (14 ± 2) мас. %, $\times 10^{-4}$	14 ± 2	9	–»–
1	5,2 ± 0,5	5	1420
	11,7 ± 1,2	4	2000
2	3,5 ± 0,4	7	1420
	10,3 ± 1,2	4	2000
3	7,7 ± 1,4	7	1420
	17,2 ± 3,1	5	2000
4	4,9 ± 0,5	4	1420
	12,3 ± 0,2	6	2000
5	10,2 ± 0,7	–»–	1420
	24,4 ± 2,2	8	2000
6	9,5 ± 0,6	5	1420
	27,4 ± 8,3	7	2000
7	11,1 ± 3,4	15	1420
	39,9 ± 11,6	20	1900…2200
8	3,3 ± 0,4	5	1420
	10,4 ± 1,7	4	2000
9	3,6 ± 0,7	–»–	1420
	8,7 ± 0,7	–»–	2000

* — кількість паралельних визначень.

Таблиця 2. Хімічний склад монокристалічного кремнію, мас. %, $\times 10^{-4}$

Зразок	Ag, Be, Cd, Co, Ga, Hf, Hg, In, Li, Mn, Nb, Pd, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Tl, V, W	B, Ba, Cu, Mo, Ni, Zn, Cr, Na	Sb	As	Al	Bi	Ca	Fe	K	Mg	P	S	Ti	Zr
1–7	< 0,1	0,1	<0,1	32,7	0,4	0,2	0,3	0,8	0,2	0,2	0,5	1,0	0,3	0,2
8, 9			117,1	0,2	0,3	0,1	1,0	1,0	0,1	0,1	<0,1	0,7	<0,1	0,1

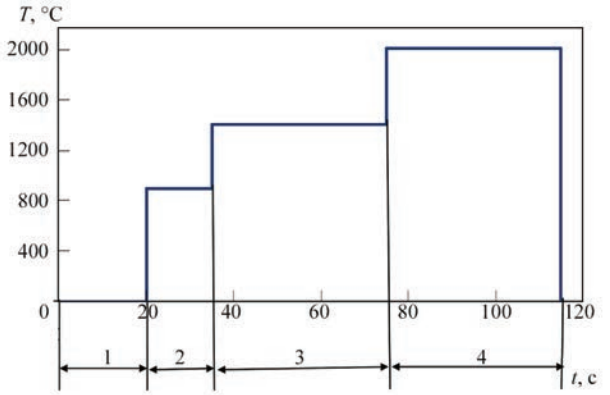

Рис. 4. Циклограма аналізування кремнію на вміст оксисену: 1 — продування зразка в тиглі без нагрівання (≈ 20 с); 2 — активне підготування аналітичного зразка (≈ 800 °С, 15 с); 3 — визначення вмісту розчиненого (оптично активного) оксигену (≈ 1420 °С, 40 с); 4 — визначення вмісту оксигену, зв'язаного в оксид кремнію (≈ 2000 °С, 40 с)

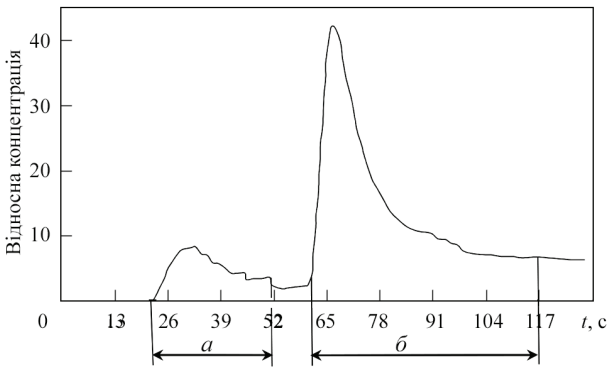

Рис. 5. Аналізування кремнію (зразок 9, табл. 3) на вміст оксигену: 1 — оптично активного (розчиненого в матриці), $T_{ан}$ ≈ 1420 °С, оксиген — 0,00043 мас. %; 2 — зв'язаного в оксид кремнію, $T_{ан}$ ≈ 2000 °С, оксиген — 0,00088 мас. %

Розроблено методику послідовного визначення вмісту оксигену в кремнії. В аналітичному зразку кремнію спочатку визначали вміст розчиненого оксигену, а потім — зв'язаного в SiO_2. На рис. 4 наведено циклограму такого аналізування, а на рис. 5 — криву екстракції оксигену з кремнію.

У табл. 4 наведено результати порівняння вмісту розчиненого оксигену в кремнії, визначеного різними методами. Зразок 5 проаналізовано трьома методами: відновлювального плавлення, лазерної екстракції та ІЧ спектроскопії. Спостерігається хороша порівнянність результатів. Зразки 8 і 9 не можна було проаналізувати на ІЧ спектрометрі. Значення питомого електроопору (ПЕО) у зразках 8, 9 складають приблизно 0,01 Ом·см. У зразках кремнію з ПЕО, меншим за 0,04 Ом·см, неможливо виміряти кількість оксигену методом ІЧ спектроскопії [14, 16].

Розроблений метод визначення вмісту оксигену у кремнії має певні переваги порівняно з ІЧ спектроскопією.

Пробопідготування. Для ІЧ спектроскопії необхідно виготовити плоскопаралельний полірований зразок розміром приблизно 30×30 мм або діаметром 25…50 мм, товщиною 2,0 ± 0,04 мм. На виготовлення такого зразка потрібно приблизно 1,5…2,0 год. Зливки кремнію необхідно різати [14, 16].

Для методу відновлювального плавлення можна використовувати шматочки кремнію будь-якої форми масою 0,2…0,3 г, відібрані (відбиті зубилом, молотком) із будь-якої частини зливка, не розрізаючи його. Час на аналізування разом з травленням, промиванням і сушінням зразка — до 15 хв. Якщо відбирати зразки не з поверхні (їх не треба обробляти), тоді час аналізування скорочується до ~5 хв.

Обмеження застосування. ІЧ спектрометрію не можна застосовувати для визначення вмісту: оксигену в зразках кремнію з питомим електроопором, меншим від 0,04 Ом·см; оксигену, зв'язаного в SiO_2; оксигену, адсорбованого поверхнею зразка; гідрогену та нітрогену в кремнії.

Методом відновлювального плавлення можна визначати: вміст оксигену, адсорбованого поверх-

Таблиця 4. Вміст розчиненого оксигену в кремнії, мас. %, ×10^{-4}

Зразок	Відновлювальне плавлення	Лазерна екстракція	ІЧ спектрометрія			
			ASTM F121-70T		SEMJ MF 1188-1107	
	ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАНУ		Shimadzu FT IR-840S	Biorad QS-312	Shimadzu FT IR-840S	Biorad QS-312
	ТС 436*, ІЕЗ	ЭХО 4М*, ІЕЗ				
5	10,2 ± 0,7	8,1 ± 0,8	9,3	9,5	11,7	13,3
1	5,2 ± 0,5	Не визначали	3,6	3,6	5,4	4,8
2	3,5 ± 0,4		6,6	5,5	5,3	4,8
3	7,7 ± 1,4		4,8	7,9	5,8	7,0
4	4,9 ± 0,5		5,4	6,2	5,7	6,1
6	9,5 ± 0,6		11,6	10,6	10,7	10,0
7	11,1 ± 3,4		10,5	10,7	12,1	9,9
8	3,3 ± 0,4	Не визначали				
9	3,6 ± 0,7					

* — середні з 3…5 паралельних визначень.

нею зразка; вміст оксигену, розчиненого (оптично активного) у матриці зразка; вміст оксигену, зв'язаного в SiO_2; послідовно (оксигену розчиненого в матриці + зв'язаного в SiO_2) з одного зразка; вміст гідрогену та нітрогену в кремнії.

Час аналізування. ІЧ спектрометрія — ~ 30 хв.

Метод відновлювального плавлення: визначення вмісту оптично активного оксигену — ~ 40 с; визначення вмісту оксигену, зв'язаного в SiO_2 — ~ 40 с; послідовне визначення вмісту оксигену, розчиненого (оптично активного) та зв'язаного в SiO_2 — ~ 120 с; визначення вмісту нітрогену — ~ 40 с; визначення вмісту гідрогену — ~ 60 с.

Поширеність методів. ІЧ спектрометрія є загальноприйнятим методом для визначення вмісту оксигену в кремнії, на який є стандарти фірм-виробників полі- та монокристалічного кремнію.

Метод відновлювального плавлення є загальноприйнятим методом контролю вмістів оксигену, нітрогену, гідрогену в металах. Існує багато методик для визначення вмісту цих газів у металах і еталонів з відомими концентраціями цих газів. Цей метод можна рекомендувати як експресний для визначення вмісту оксигену в кремнії з наступним, якщо необхідно, контролем на ІЧ спектрометрі.

Висновки

1. Розроблено метод визначення вмісту оксигену в полі- та монокристалічному кремнії з використанням відновлювального плавлення зразка, що аналізують, у графітовому тиглі.

2. Цей метод забезпечує: активне підготування аналітичних зразків кремнію в тиглі, щоб ліквідувати вплив на результат забруднень на поверхні аналітичного зразка; визначення вмісту оксигену, розчиненого в матриці зразка (оптично активного); визначення вмісту оксигену, зв'язаного в оксид SiO_2; послідовне визначення в одному аналітичному зразку вмісту оксигену, розчиненого в матриці та зв'язаного в SiO_2.

3. Розроблено методику визначення вмісту гідрогену та нітрогену в кремнії.

Список літератури

1. Шаповалов В.А., Шейко И.В., Нікитенко Ю.А. и др. (2012) Проблемы получения чистого кремния для солнечной энергетики. *Современная электрометаллургия*, **3**, 48–53.
2. Наумов А.В. (2006) Производство фотоэлектрических преобразователей и рынок ремниевого сырья в 2006–2010 гг. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*, **4**, 3–8.
3. Березос В.А, Ерохин А.Г. (2009) Рафинирование кремния способом электронно-лучевой плавки. *Современная электрометаллургия*, **3**, 29–31.
4. Бабич В.М., Блецкан М.І., Венгер Є.Ф. (1997) *Кисень в монокристалах кремнію*. Київ, Інтерпрес ЛТД.
5. Гасик М.И., Гасик М.М. (2011) *Электротермия кремния*. Днепропетровск, НМАУ.
6. Шаповалов В.А., Шейко И.В., Никитенко Ю.А. и др. (2012) Индукционная плавка и рафинирование кремния в секционном кристаллизаторе. *Современная электрометаллургия*, **4**, 25–28.
7. Червоный И.Ф., Швец Е.Я., Егоров С.Г. (2006) Плавление кремния при вертикальной индукционной бестигельной зонной плавке. *Современная электрометаллургия*, **3**, 27–29.
8. Тетельбаум Д.И., Зорин Е.И., Лисенкова Н.В. (2004) Аномальная растворимость азота в кремнии, сильно легированном бором. *Физика и техника полупроводников*, 38(**7**), 808–810.
9. Критская Т.В., Шварцман Л.Я. (2012) Эффект влияния азота на свойства кристаллического кремния полупроводниковой чистоты. *Металлург*, **3**, 23–28.
10. Жавжаров Е.Л, Критская Т.В., Матюшин В.М., Чащинов Ю.М. (2013) Некоторые особенности поведения водорода в кристаллическом кремнии. *Металургія, Наукові праці Запорізької державної інженерної академії*, 30(**2**), 137–145.
11. Аснис А.Е., Лесной А.Б., Пискун Н.В. (2011) Рафинирование монокристаллов кремния при выращивании их способом электронно-лучевой бестигельной зонной плавки. *Современная электрометаллургия*, **3**, 17–20.
12. Петров С.В. (2013) Плазменный процесс получения солнечного кремния. *Современная электрометаллургия*, **3**, 37–44.
13. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рыхлин Л.Л. (1996) *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Т. 1. Москва, Машиностроение.
14. (2007) SEMI MF 1188-1107: *Test method for interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption with short baseline*.
15. Ковалев И.Д., Котерва Г.В., Гусев А.В. и др. (2008) Определение примесей кислорода и углерода в поликристаллическом кремнии методом ИК-спектроскопии. *Журнал аналитической химии*, **63**, 274–278.
16. (2007) ASTM F 121-70 T: *Method of test for interstitial atomic oxygen content by infrared absorption*.
17. Gryse O.De, Vanmeerbeek P., Vanhellemont J., Clauws P. (2006) Infrared aanalysis of the precipitated oxide phase in silicon and germanium. *J. Physica*, **B 376–377**, 113–116.
18. Gryse O.De, Clauws P., Van Landrut J. et al. (2002) Oxide phase determination in silicon using infrared spectroscopy and transmission electron microscopy techniques. *J. Appl. Physics*, 91(**4**), 2493–2498.
19. Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н. (1976) *Определение газов в металлах*. Москва, Наука.
20. Фирсов В.И., Шулепников М.Н. (1988) Современное состояние нейтронно-активационного метода анализа полупроводникового кремния. *Журнал аналитической химии*, 43(**5**), 773–785.
21. (1991) *Application bulletin*. LECO Corp., Form № 203-601-219, Oxygen in Solid Silicon, Jan.
22. Kaiser G., Schubert H. (1993) The determination of oxygen in Si_3N_4 powder. *J. European Ceramic Society*, **11b**, 253–262.
23. (2018) *O836 Si, Oxygen in Silicon*. Form № 209-215-008, LECO Corp., 1–18.
24. Калинюк О.М., Козін Р.В., Калинюк М.М. та ін. (2023) Активне і пасивне підготування аналітичних зразків металів для визначення в них концентрацій оксигену, нітро-

гену, гідрогену. *Сучасна електрометалургія*, **4**, 54–60. DOI: https://doi.org/10.37434/sem2023.04.07
25. Hultgren R., Orr R.I., Anderson P.D., Kelley K.K. (1963) *Selected values of thermodinamic properties of metals and alloys*. John Wiley and Sons, Inc. NY, Lodon.

References

1. Shapovalov, V.A., Sheiko I.V., Nikitenko Yu.A. et al. (2012) Problems in production of puresilicon for solar power engineering. *Advances in Electrometallurgy,* **3**, 211–218.
2. Naumov, A.V. (2006) Manufacture of photoelectric convertors and market of silicon raw materials in 2006–2010. *Tekhnologiya i Konstruirovanie v Elektronnoj Apparature,* **4**, 3–8 [in Russian].
3. Berezos, V.A., Erokhin, A.G (2009) Refining silicon by electron beam melting. *Advances in Electrometallurgy,* **3**, 174–177.
4. Babych, V.M., Bletskan, N.I., Venger, E.F. (1997) *Oxygen in silicon monocrystals*. Interpress [in Russian].
5. Gasyk, M.I.,Gasyk, M.M. (2011) *Electrothermics of silicon*, Dnipro, NMAU [in Russian].
6. Shapovalov, V.A., Sheiko, I.V., Nikitenko, Yu.A. et al. (2012) Induction melting and refining of silicon in a sectional solidification mould. *Advances in Electrometallurgy,* **4**, 259–263.
7. Chervony, I.F., Shvets, E.Ya., Egorov, S.G. (2006) Melting of silicon in vertical induction crucible-free zonal melting. *Advances in Electrometallurgy,* **3**, 24–26.
8. Tetelbaum, D.I., Zorin, E.I., Lysenkova, N.V. (2004) Anomalous solubility of nitrogen in silicon, highly-alloyed by boron. *Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov,* 38(**7**), 808–810 [in Russian].
9. Kritskaya, T.V., Shvartsman, L.Y. (2012) Nitrogen effect on properties of crystalline silicon of semiconductor purity. *Metallurg*, **3**, 23–28 [in Russian].
10. Zhavzharov, E.L., Kritskaya, T.V., Matyushin, V.M., Chashchinov, Yu.M. (2013) Certain particularities of hydrogen behavior in cristalline silicon. *Metalurgiya, Naukovi Pratsi ZDIA*, 30(**2**), 137–145 [in Russian].
11. Asnis, E.A., Lesnoi, A.B., Piskun, N.V. (2011) Refining of silicon single crystals in growth by electron beam crucibleless zonal melting. *Advances in Electrometallurgy*, **3**, 147–151.
12. Petrov, S.V. (2013) Plasma process of production of “solar grade” silicon. *Advances in Electrometallurgy*, **3**, 210–219.
13. Lyakishev, N.P., Bannykh, O.A., Rykhlin, L.L. (1996) State diagrams of the binary metallic systems, Vol. 1. Moscow, Mashinostroenie [in Russian].
14. (2007) SEMI MF 1188-1107: *Test method for interstitial oxygen content of silicon by infrared absorption with short baseline*.
15. Kovalev, I.D., Koterva, G.V., Gusev, A.V. et al. (2008) Determination of oxygen and carbon impurities in polycrystalline silicon by IR–spectrometry. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 63(**3**), 274–278 [in Russian].
16. (2007) ASTM F 121-70T: *Method of test for interstitial atomic oxygen by infrared absorption*.
17. Gryse, O.De, Vanmeerbeek, P., Vanhellemont, J., Clauws, P. (2006) Infrared analysis of the precipitated oxide phase in silicon and germanium. *J. Physica,* **B376–377**, 113–116.
18. Gryse, O.De, Clauws, P., Van Landrut J. et al. (2002) Oxide phase determination in silicon using infrared spectroscopy and transmission electron. Microscopy techniques, *J. Appl. Physics,* 91(**4**), 2493–2498.
19. Vasserman, A.M., Kunin, L.L., Surovoj, Y.N. (1976) Determination of gases in metals. Moscow, Nauka [in Russian].
20. Firsov, V.I., Shulepnicov, M.N. (1988) Modern condition of neutron-activation method analysis of semiconductor silicon, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 43(**5**), 77–785 [in Russian].
21. (1991) *Application bulletin,* LECO Corp., form № 203-601-219, Oxygen in solid silicon, January.
22. Kaiser, G., Schubert, H. (1993) The determination of oxygen in Si_3N_4 powder. *J. European Ceramic Soc.*, **11 b**, 253–262.
23. (2018) *O836 Si, Oxygen in silic*on, Form № 209-215-008, LECO Corp., 1–18.
24. Kalinyuk, M.M., Kozin, R.V., Kalyniuk, M.M. et al. (2023) Active and passive preparation of analytical samples of metals for determination of oxygen, nitrogen, hydrogen concentrations in them. *Suchasna Elektrometal.*, **4**, 54–60 [in Ukrainian]. DOI: https://doi.org/10.37434/sem2023.04.07
25. Hultgren, R., Orr, R.I., Anderson, P.D., Kelley, K.K. (1963*) Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys.* John Wiley and Sons, Inc., NY, London.

ANALYZING SILICON FOR THE CONTENT OF OXYGEN, NITROGEN AND HYDROGEN IMPURITIES

R.V. Kozin, O.M. Kalinyuk, A.M. Kibkalo, M.M. Kalinyuk, O.L. Puzrin
E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.
11 Kazymyr Malevych Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: kozinrv@gmail.com

Literature review of the new methods of producing polycrystalline and monocrystalline silicon by electron beam and plasma melting developed during the last 10–15 years is presented. A review of publications on determination of oxygen, nitrogen, and hydrogen contents in silicon is given. Express procedures for determination of oxygen content in silicon by reducing melting in a graphite crucible in a flow of helium have been developed, and comparison of these procedures with infrared spectrometry is given. Procedures for determination of hydrogen and nitrogen content in silicon have been developed. 25 Ref., 4 Tabl., 5 Fig.

Keywords: analysis, silicon, oxygen, nitrogen, hydrogen

Отримано 04.12.2023
Отримано у переглянутому вигляді 18.12.2023
Прийнято 19.02.2024