

PRIMEROS RESULTADOS EN CRECIMIENTO DE SILICIO MONOCRISTALINO

A. Boselli, A. Lamagna,
C. Rickert, H. Rojo y W. Scheuer

RESUMEN

La COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA e INVAP S.E., han encarado en forma conjunta la ejecución de un programa cuyo objetivo principal es contribuir al desarrollo en nuestro país, de tecnologías de conversión fotovoltaica de la energía solar en electricidad que abarque todas las etapas del proceso, desde la transformación de la materia prima requerida para la fabricación de celdas solares, hasta la construcción de paneles fotovoltaicos altamente confiables.

El programa se inició con la puesta en operación de un crecedor Czochralski semiautomatizado que permite la obtención de monocristales de hasta 4 puigadas de diámetro y es el primero de estas características en el país. Se presentan en este trabajo las dificultades de infraestructura que demandó su puesta en operación y se describen los puntos básicos de esta tecnología relacionada con un control preciso de atmósfera, temperatura y sistemas mecánicos de desplazamiento y rotación de alta sensibilidad.

INTRODUCCION

Actualmente la fabricación de dispositivos electrónicos y celdas solares de conversión fotovoltaica, se realiza fundamentalmente a partir de silicio; el 70% de este material de base es obtenido mediante el método Czochralski. Los trabajos de J. CZOCHRALSKI en 1917 versaban en la velocidad máxima de cristalización de algunos metales, pero recién en 1954, fueron realizadas las primeras aplicaciones industriales en Bell Labs. por Little y Teal con la fabricación de monocristales de germanio. En la actualidad esta tecnología permite crecer monocristales de silicio libre de dislocaciones en diámetros de hasta 21 cm y en longitudes de 200 cm.

En la DIVISION ENERGIA SOLAR de la C.N.E.A., se montó y puso en operación un crecedor semiautomatizado que permite la obtención de monocristales de hasta 10 cm de diámetro con una carga máxima de 6 kg.

División Energía Solar - Comisión Nacional de Energía Atómica
Avda Libertador 8250 - (1429) Buenos Aires - ARGENTINA

DESCRIPCION DEL PROCESO

Un horno crecedor Czochralski típico consta de una zona caliente en la que se funde el silicio y de sistemas mecánicos de tracción vertical y rotación tanto del crisol como del lingote en crecimiento.

La zona de alta temperatura es refrigerada por agua desmineralizada. El crecimiento debe hacerse en una atmósfera de argón de alta pureza. La configuración de la zona caliente permite controlar los gradientes de temperatura y el barrido de flujo de gas requerido en la cámara para mantener la pureza del silicio (fig. 1). El corazón del horno está constituido por un resistor de grafito ultrapuro, dentro del cual se ubican un susceptor de grafito que sostiene al crisol de cuarzo (SiO_2), el que a su vez contendrá al material a fundir.

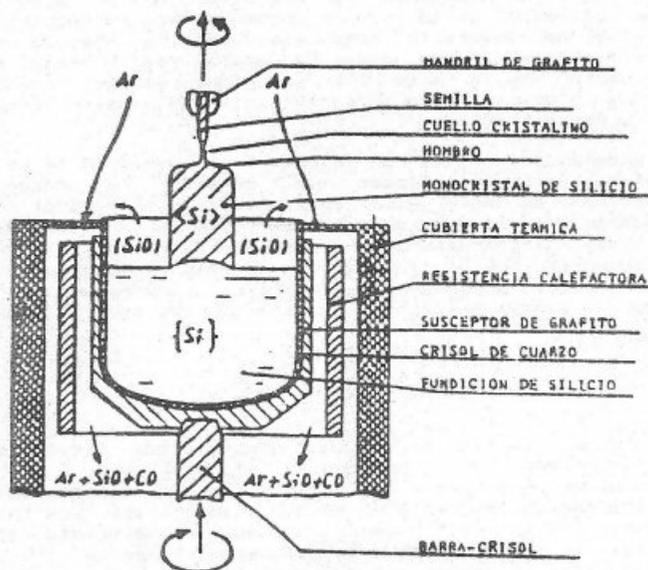


fig.1

Previamente al crecimiento, se limpian las superficies internas del equipo con solventes y se verifica el nivel de pérdidas en vacío. Se carga el crisol con piedras de polisilicio de alta pureza junto con material dopante. Se coloca la semilla monocristalina en el mandril de grafito con la orientación cristalina adecuada, en nuestro caso (111) (ver fig.1). Una vez cerrado el horno se hace vacío y se establece el flujo de argón adecuado para evitar la condensación de monóxido de silicio y la sobresaturación de oxígeno en la fundición. Luego se comienza a aumentar la temperatura gradualmente, hasta fundir todo el silicio ($T_f=1420^\circ\text{C}$). Un circuito de control automático de temperatura permite establecer la condición de equilibrio en valores adecuados

prefijados. En este momento se moja la semilla en la superficie líquida de la fundición y variando la velocidad de tiraje vertical y el gradiente térmico de la interface sólido-líquido, se logra controlar la velocidad de crecimiento del lingote así como su diámetro. Durante la primera etapa de crecimiento, se realiza un cuello para asegurar la obtención de un cristal libre de dislocaciones. Este procedimiento, que consiste en obtener un cuello cristalino de aprox. 2 a 3 mm de diámetro y 50 mm de longitud, se conoce con el nombre de técnica de Dash (1959).

Posteriormente se realiza el ensanchamiento del diámetro variando la velocidad de tiraje y temperatura hasta llegar al valor deseado. Esta "corona" se termina en el "hombro" a partir del cual se mantiene el diámetro del cristal en forma automática, mediante un circuito electrónico que controla la velocidad de tiraje y temperatura del horno, en base a la señal que un pirómetro infrarrojo envía del seguimiento del anillo brillante de la interface sólido-líquido. Una vez crecido, habiendo consumido prácticamente todo el silicio, se termina el lingote de una manera suave reduciendo generalmente el diámetro en una cola; esto permite no perder las características estructurales libres de defectos en la etapa final (fig. 2). Una vez separado el monocristal del silicio remanente del crisol, se lleva a cero la potencia entregada al resistor y se espera que la temperatura descienda lentamente para abrir el crecedor varias horas después y retirar el cristal.

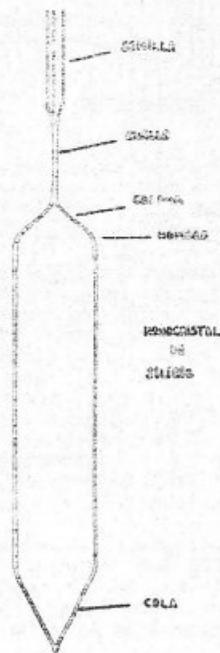


fig.2

El lingote de silicio monocristalino obtenido debe ser caracterizado para asegurar sus propiedades físicas, químicas y microestructurales. Posteriormente se lo mecaniza para obtener al final de todo el proceso de producción, obleas de la calidad requerida.

DESARROLLO DE ACTIVIDADES

El equipo utilizado en este proyecto es un crecedor marca VARIAN modelo 2648A fabricado en los Estados Unidos de Norteamérica. (fig. 3). Se lo adquirió usado, fuera de servicio y fue readicionado con repuestos originales y con piezas construidas localmente.

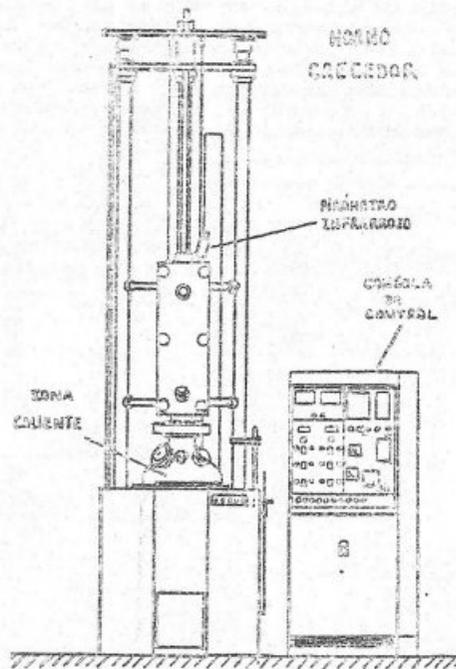


Fig. 3

Para su emplazamiento debió construirse una base antivibratoria, dado que las oscilaciones mecánicas del conjunto durante su operación, pueden inducir defectos en la estructura cristalina por agitaciones en la superficie líquida. Esta base resultó constituida por más de 1 m de hormigón armado apoyado sobre una cama de varios materiales de diferentes constantes de amortiguación. La potencia eléctrica máxima requerida es de 125 kva, para lo cual se instaló una línea especial. El equipo es refrigerado por agua; para ello se diseñó un circuito primario cerrado de agua desmineralizada y uno secundario con agua de línea vinculados por un intercambiador de calor.

Se instalaron además las cañerías de distribución de argón de alta pureza con disponibilidad para 4 tubos y 2 bombas de vacío, una para realizar pre-vacío y otra para la purga del flujo de argón durante el crecimiento; esta última posee un filtro para evitar que el polvo de SiO₂ la dañe.

Se realizaron pruebas de calentamiento y desgasaje de las partes de grafito. La materia prima, polisilicio de grado solar, se adquirió en el exterior.

El montaje, la puesta a punto del equipo, el dominio de la técnica y la realización de los primeros lingotes, fue llevada a cabo íntegramente por personal de la DIVISION ENERGIA SOLAR de la C.N.E.A. Durante esta primera etapa se pusieron de manifiesto algunas limitaciones de infraestructura que se superarán en el futuro.

RESULTADOS

Se realizaron 9 crecimientos hasta obtener un lingote de tamaño y aspecto exterior de tipo comercial, pudiéndose observar que posee algunas características cristalográficas adecuadas y hallándose las restantes en su etapa de determinación.

Los crecimientos se realizaron partiendo de piedras de silicio de grado solar (30-50 ohm-cm). Estas fueron lavadas con tricloroetileno, acetona y alcohol y luego decapadas superficialmente en una solución de ácido fluorhídrico en agua desmineralizada. Posteriormente fueron secadas con aire caliente. El mismo tratamiento superficial se hizo a los crisoles y a la semilla monocristalina (111). Por cada crecimiento se emplearon 5 kg de silicio. En los sucesivos crecimientos se fue mejorando el control automático de temperatura del horno, el flujo adecuado de argón y el control automático de diámetro. En la fig. 4 se observan en secuencia algunos de los lingotes obtenidos hasta llegar a un adecuado control en los últimos.

Algunos de los crecimientos arrojaron como resultado lingotes policristalinos. Esto ocurrió por la excesiva acumulación de monóxido de silicio, en acuerdo con la literatura sobre el tema. Este problema se superó por ajuste preciso de las variables que controlan la atmósfera durante el crecimiento.

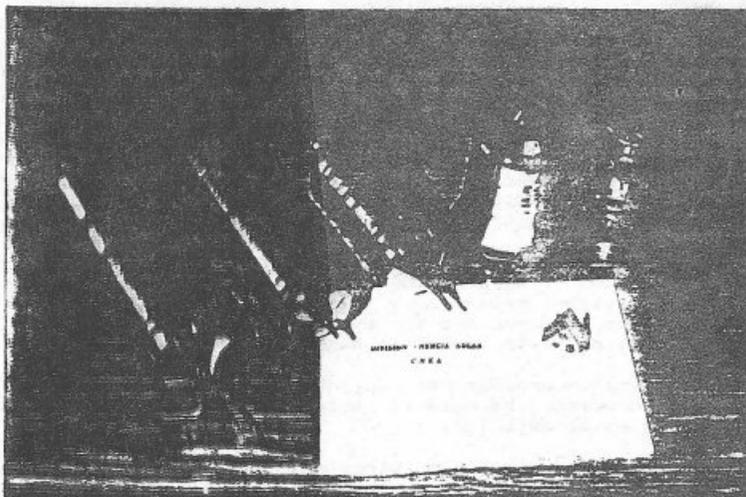


fig. 4

Mediante difracción de rayos X se verificó que los lingotes monocristalinos obtenidos, eran de orientación (111), en la fig. 5 se ve el diafragma de Laue correspondiente.

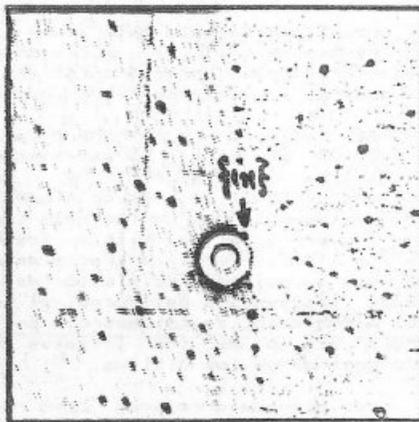


fig. 5

Por otra parte, se comenzó con la determinación de la densidad de dislocaciones en la corona y en el cuello de un lingote a modo de verificación de la técnica de Dash. Para ello se están poniendo a punto técnicas de revelado de pits de dislocaciones y otros defectos microestructurales. Se observó que el daño introducido por los abrasivos del pulido, es del tipo de estructuras lineales de pits superficiales que enmascaran los que deben analizarse. Los ataques químicos empleados son reactivos usuales empleados en la microelectrónica.

Los primeros lingotes fueron crecidos sin aporte de material dopante adicional. Se midió la resistividad superficial de uno de ellos, hallándose en el orden de 20 ohm-cm.

CONCLUSIONES

Se verificó que para obtener un lingote monocristalino es importante la limpieza del horno y el adecuado flujo de argón.

Se comprobó que la rotación del crisol es necesaria para lograr una adecuada homogeneización de la fundición y por ende, un lingote monocristalino perfectamente cilíndrico.

Se verificó además que el crecedor controla automáticamente hasta 10 cm de diámetro si se hace una adecuada elección del "número de crecimiento", es decir la sensibilidad con que se compara la señal entregada por el pirómetro que enfoca el menisco.

Las velocidades de crecimiento empleadas para lingotes (111) en nuestra máquina, están dentro de los valores que da la bibliografía.

Cuando las condiciones de limpieza no son adecuadas, a lo sumo se puede obtener lingotes policristalinos de granos columnares.

La prosecución del presente trabajo estará relacionada con la introducción de dopantes en el material de partida a fin de obtener lingotes de resistividad prefijada y se realizarán crecimientos a partir de semillas con orientación cristalográfica (100), usando también silicio de grado electrónico.

REFERENCIAS

- (1) W. ZULEHNER, Czochralski growth of silicon, Journal of Crystal Growth 65, (1983) 189-213
- (2) K. W. RAVI, Imperfections and Impurities in silicon, Cap. 1 y 3, John Wiley & Sons, 1981.
- (3) C. PADRICI, Crystal growth and Goping, Physics of Modern Materials, Vol. 1. I.A.E.A., Viena 1980.