

Є.Я. Швець, перший проректор, к.т.н., професор

Ю.В. Головка, доцент, к.т.н.

О.К. Головка, студент

ВПЛИВ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИХ ДОМІШОК НА ЧАС ЖИТТЯ НЕРІВНОВАЖНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В МОНОКРИСТАЛАХ КРЕМНІЮ

Запорізька державна інженерна академія

По экспериментальным данным установлено, что на время жизни неравновесных носителей заряда в монокристаллах кремния, выращенных в промышленных условиях по методу Чохральского, более всего влияет соотношение концентраций примесей кислорода и углерода.

За експериментальними даними встановлено, що на час життя нерівноважних носіїв заряду в монокристалах кремнію, які вирощено в промислових умовах за методом Чохральського, найбільше впливає співвідношення концентрацій домішок кисню та вуглецю.

Вступ. Величина часу життя нерівноважних носіїв заряду ($\tau_{\text{ннз}}$) є важливим показником якості монокристалів кремнію. Ця величина є інтегрованим показником кількості неконтрольованих забруднюючих домішок та комплексів, що слугують пастками для носіїв заряду. Типова вимога до величини $\tau_{\text{ннз}}$ монокристалічного кремнію для інтегральних схем – $\tau_{\text{ннз}} \geq 500$ мкс [1]. Вимоги виробників фотовольтаїчних елементів (сонячних батарей) є дещо м'якшими – не нижче 10 мкс [2], але зважаючи на використання для вирощування монокристалів кремнію, призначених для виготовлення сонячних елементів, дешевшої, менш чистої, сировини [3], такі вимоги теж виконати не легко.

Стан питання. Величину часу життя нерівноважних носіїв заряду знижують, насамперед, забруднюючі домішки, іони яких є ефективними рекомбінаційними центрами, наприклад, залізо. Особлива небезпека для електронних приладів саме домішки заліза обумовлена тим, що вона має високий коефіцієнт дифузії в кремнії [4] та до того ще й утворює в кремнії комплекси залізо-бор, розпад яких під дією світла призводить до деградації $\tau_{\text{ннз}}$ [5], що знижує ефективність сонячних батарей. Залізо (рівноважний коефіцієнт розподілу в кремнії $k_0 = 6 \cdot 10^{-5}$) [6], як і будь-яка домішка з малим коефіцієнтом розподілу між твердою та рідкою фазами, особливо сильно накопичується в розплаві на протязі кристалізації, звідки надходить в вирощуваний монокристал. Про можливість негативного впливу домішок з малими значеннями коефіцієнта розподілу на величину часу життя нерівноважних носіїв заряду повідомляють автори роботи [7], в якій експериментально досліджено зменшення величини $\tau_{\text{ннз}}$ за довжиною монокристалів кремнію, вирощуваних за методом Чохральського.

Специфікою методу Чохральського є надходження в монокристал кремнію в процесі його вирощування значних концентрацій фонових домішок – кисню та вуглецю. В кристалічній решітці кремнію безпосередньо атоми цих двох домішок є електронейтральними. Проте вони опосередковано, через активну участь у комплексоутворенні, впливають на величину $\tau_{\text{ннз}}$. Вважається [2], що домішка

кисню сприяє досягненню в монокристалі кремнію високих значень $\tau_{\text{ннз}}$, а вуглецю – зменшенню $\tau_{\text{ннз}}$.

Зі зниженням температури монокристала після його вирощування твердий розчин кисню в кремнії стає перенасиченим; атоми кисню випадають з нього, утворюючи різноманітні комплекси й дефекти структури. Форма й склад таких комплексів та дефектів за участю кисню в решітці кремнію залежать від природи й концентрації легуючих та забруднюючих домішок у кристалі, типу й концентрації власних точкових дефектів (вакансій та міжвузлових атомів кремнію), величини й знаку деформацій кристалічної решітки, а також від термічної історії кристала.

Вуглець у кремнії є домішкою заміщення, що ізовалентна кремнію й тому електрично нейтральна. Проте, атоми вуглецю у кремнії впливають на стан комплексів точкових дефектів і процеси їхньої взаємодії з іншими домішками, особливо з атомами кисню. Утворення комплексів за участю вуглецю впливає на термостабільність пи-тогого електроопору й величини $\tau_{\text{ннз}}$ [8]. За температури термічної обробки $\approx 900^\circ\text{C}$ внаслідок розпаду твердого розчину вуглецю можуть утворюватися центри зародкоутворення при розпаді твердих розчинів заліза й інших домішок у кремнії [8].

Під час промислового вирощування монокристала кремнію за методом Чохральського по ходу кристалізації концентрація домішок у розплаві поступово змінюється: кисню – зменшується, а бору, вуглецю й заліза – збільшується. Як результат уздовж довжини вирощуваного монокристала внаслідок неоднаковості коефіцієнтів розподілу цих домішок у кремнії змінюються не тільки величини їх концентрацій, а й співвідношення цих концентрацій.

Постановка задачі. Задача даної роботи – дослідити вплив співвідношення концентрацій комплексоутворюючих домішок кисню, вуглецю та заліза на величину часу життя нерівноважних носіїв заряду $\tau_{\text{ннз}}$ у монокристалах кремнію, вирощених за промислових умов.

Основна частина досліджень. Досліджено 158 монокристалів кремнію марок КДБ 0,5-1,7/10 і КДБ 0,5-2,0/12 діаметром 135 мм із кристалографічною орієнтацією $\{100\}$. Усі кристали призначені для сонячної енергетики та були вирощені за методом Чохральського в промислових умовах у п'ятьох установках типу «Редмет-30» з однотипної сировини, маса завантаження – 32 кг. При вирощуванні були використані тиглі німецького виробництва марки FV діаметром 330 мм, виготовлені з природного кварцу.

Концентрацію оптично активних атомів кисню та вуглецю в монокристалі кремнію вимірювали стандартним методом поглинання інфрачервоного випромінювання [10,11] з використанням інфрачервоного спектрофотометра «VEKTOR 22» фірми «Bruker». Величину часу життя нерівноважних носіїв заряду $\tau_{\text{ннз}}$ у монокристалі кремнію визначали стандартним індикаторним методом [12].

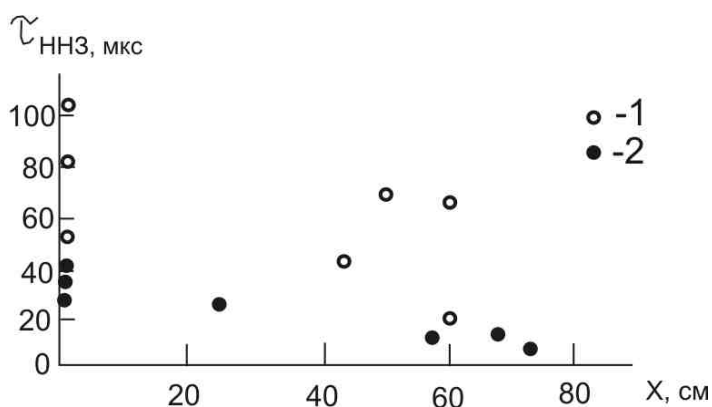
Статистичний аналіз результатів вимірів показав, що величина часу життя нерівноважних носіїв заряду має значний розкид від одного монокристала до іншого. Проте, практично всі досліджені монокристали від початку циліндрової частини до довжини 40 см мають значення $\tau_{\text{ннз}} \geq 10$ мкс (рис. 1), тобто вище за мінімально припустиме для монокристалів кремнію, призначених для сонячної енергетики ($\tau_{\text{ннз}} \geq 8 \dots 10$ мкс).

Зв'язок величини $\tau_{\text{ннз}}$ з концентрацією забруднюючих домішок прослідкуємо за даними меншої виборки експериментальних даних – для шістьох монокристалів марки КДБ 0,5-1,7/10. Три монокристали було вирощено послідовно один за одним

в установці № 1, а три інших – в установці № 2. Розподіл величини $\tau_{\text{HHЗ}}$ для цих монокристалів за їх довжиною (рис. 2) теж характеризується чималим розкидом, але чітко простежується тенденція зниження $\tau_{\text{HHЗ}}$ від початку до нижнього кінця вирощуваного монокристала.



Рисунок 1 – Частотний аналіз розподілу перетинів монокристалів кремнію, де $\tau_{\text{HHЗ}} \geq 10$ мкс, за їх довжиною



1 - монокристали, вирощені в установці № 1; 2 - в установці № 2

Рисунок 2 – Змінювання величини $\tau_{\text{HHЗ}}$ за довжиною шістьох монокристалів кремнію

Відносно змінювання концентрації основних домішок у розплаві кремнію на протязі його вирощування було проаналізовано в роботі [13]. Підсумовуючи результати цього аналізу, відмітимо, що порівняно з початковою частиною монокристала в його кінцевій частині концентрація кисню приблизно у два рази менша, вуглецю – в три рази більша, а заліза – більша у шість разів. Таким чином, за довжиною монокристала змінюються не тільки рівень концентрацій основних домішок, але і їх співвідношення. Оскільки за довжиною монокристалів найбільше змінюється концентрація заліза, співставимо її розподіл з розподілом величини $\tau_{\text{HHЗ}}$.

Концентрацію заліза через її вкрай малу величину в монокристалах кремнію визначати експериментально дуже важко, а за промислових умов – неможливо. Тому величину концентрації заліза у вихідному розплаві приймали рівною до його кон-центрації у вихідній сировині, яка за сертифікатом на цю сировину дорівнювала $2,5 \cdot 10^{14}$ ат/см³. Змінювання концентрації заліза в розплаві та монокристалі на протязі кристалізації оцінювали за формулою Пфанна [14]

$$C_{\delta\hat{a}}(g) = k \cdot C_0 \cdot (1 - g)^{k-1}, \quad (1)$$

де $C_{\delta\hat{a}}(g)$ – концентрація домішки у тій частині твердої фази, де закристалізувалася частка g вихідної рідкої фази, % ат., C_0 – вихідна концентрація домішки в розплаві, % ат.; k – ефективний коефіцієнт розподілу домішки заліза між твердою й рідкою фазами кремнію.

У металургії напівпровідників концентрацію прийнято виражати об'ємною величиною – густиною атомів домішки (N_p – у розплаві та N_{ms} – у монокристалі), вимірюваної в атомах на 1 см^3 . Для такого випадку:

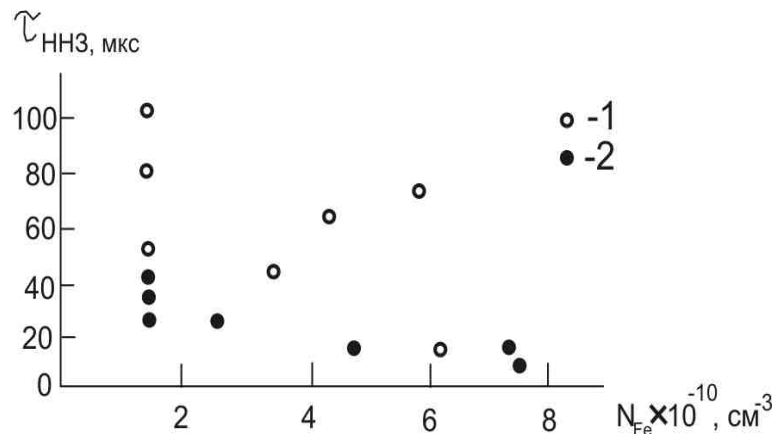
$$k = \frac{N_{\delta\hat{a}} \cdot \gamma_{\delta}}{N_{\delta} \cdot \gamma_{\delta\hat{a}}} \quad (2)$$

і формула (1) набуває вигляду

$$k = \frac{N_{\delta\hat{a}} \cdot \gamma_{\delta}}{N_{\delta} \cdot \gamma_{\delta\hat{a}}}, \quad (3)$$

де γ_p, γ_{ms} – густина рідкої та твердої фази, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ відповідно.

За літературними даними величина рівноважного коефіцієнта розподілу домішки заліза в кремнії лежить у межах $8 \cdot 10^{-6} \dots 6 \cdot 10^{-5}$. Для оцінки обираємо найгірший варіант – $k_0 = 6 \cdot 10^{-5}$. Під час оцінки за формулою (3) використовували рівноважну величину k_0 замість ефективної величини коефіцієнта розподілу k домішки заліза в конкретних умовах промислового вирощування монокристалів кремнію за методом Чохральського. Проте, через неможливість вимірювання ефективної величини в промислових умовах та відсутність літературних даних щодо цієї величини k обмежилися такою грубою оцінкою, яка дозволяє виявити принаймні тенденцію залежності між $\tau_{\text{HHЗ}}$ та концентрацією заліза в монокристалах кремнію (рис. 3).



1 - монокристали, вирощені в установці № 1; 2 - в установці № 2

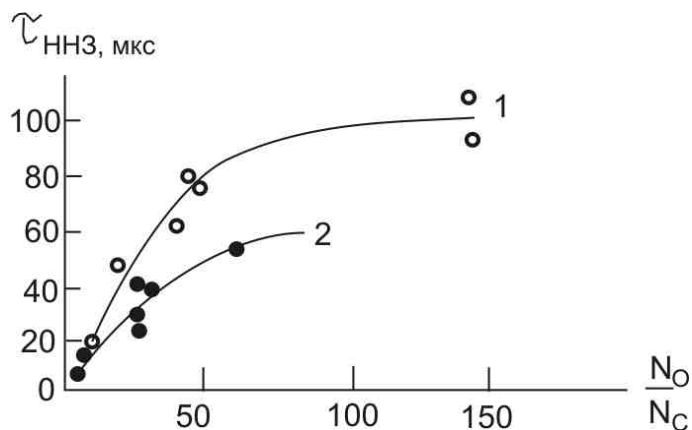
Рисунок 3 – Співставлення розподілу величини $\tau_{\text{HHЗ}}$ зі зміною концентрації заліза за довжиною монокристалів кремнію

З рис. 3 видно, що розкид експериментальних значень $\tau_{\text{HHЗ}}$ є досить значним, хоча простежується тенденція зниження $\tau_{\text{HHЗ}}$ з підвищенням концентрації заліза в монокристалах.

Домішки кисню й вуглецю, як було згадано вище, протилежно впливають на величину $\tau_{\text{ннз}}$: кисень – підвищує, вуглець – знижує. Тому доцільно простежити вплив на $\tau_{\text{ннз}}$ співвідношення концентрацій цих двох комплексоутворюючих домішок $N_{\text{O}}/N_{\text{C}}$ (рис. 4).

З даних рис. 4 видно, що ті самі експериментальні значення $\tau_{\text{ннз}}$, що показують великий розкид на рис. 2 і 3 та є функціями від співвідношення концентрацій домішок кисню й вуглецю, дають криві з розкидом, який лежить в межах похибки вимірювань (10 %).

Монокристали, що вирощено в установці № 1, як видно з рис. 2-4, характеризуються приблизно вдвічі вищим рівнем величин $\tau_{\text{ннз}}$, ніж монокристали, вирощені в установці № 2. Треба зауважити, що монокристали, вирощені в установці № 1, вже в своєму першому перерізі ($x = 1$ см) мають значно меншу концентрацію вуглецю ($N_{\text{C}1} = 1,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), ніж монокристали, вирощені в установці № 2 ($N_{\text{C}2} = 2,8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$).



1 - монокристали, вирощені в установці № 1; 2 - в установці № 2

Рисунок 4 – Залежність величини $\tau_{\text{ннз}}$ від співвідношення концентрації кисню та вуглецю в монокристалах кремнію

Така відмінність є наслідком використання в цих двох установках муфелів (під-ставок для кварцового тигля) з графіту неоднакової марки: ізостатичного (№ 1) і HLM (№ 2). Ізостатичний графіт характеризується нижчим рівнем виділення атомів вуглецю зі своєї поверхні при її взаємодії з газовим потоком в умовах високих температур, ніж графіт марки HLM [15]. Характерно, що різке зниження величини $\tau_{\text{ннз}}$ в монокристалах обох досліджених груп починається за однаковим співвідношенням концентрацій домішок кисню й вуглецю: $N_{\text{O}}/N_{\text{C}} \approx 50$ (див. рис. 4).

Висновки. Експериментально встановлено, що величина часу життя нерівноважних носіїв заряду $\tau_{\text{ннз}}$ в монокристалах кремнію, вирощуваних за промислових умов, визначається співвідношенням концентрацій двох комплексоутворюючих домішок – кисню й вуглецю. Співставлення розподілу величини $\tau_{\text{ннз}}$ зі змінюванням концентрації заліза за довжиною монокристалів кремнію показує, що при таких малих концентраціях важливої комплексоутворюючої домішки заліза, які є припустимими за стандартними вимогами виробників сонячних батарей, ця домішка впливає на величину $\tau_{\text{ннз}}$, проте не визначає однозначно її рівень.

З одержаних результатів випливає, що забезпечити вищі за мінімально припустимі значення часу життя нерівноважних носіїв заряду в монокристалах кремнію, вирощуваних за методом Чохральського в промислових умовах, можна шляхом підтримки співвідношення концентрацій домішок кисню й вуглецю в монокристалах $N_O/N_C \geq 20$.