

УДК 621.315.592

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В МОНОКРИСТАЛЛАХ КРЕМНИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

И. Ф. Червоный, Е. Я. Швец, Р. Н. Воляр, А. С. Голев

Исследовано влияние фоновой примеси кислорода и суммарной концентрации примесей на время жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в монокристаллах кремния, выращенных методом Чохральского и предназначенных для использования в солнечной энергетике. Рассмотрен вопрос распределения концентрации кислорода и времени жизни ННЗ по длине монокристалла.

The effect of background impurity of oxygen and total concentration of impurities on life of non-equilibrium carriers of charge (NCC) in silicon single crystals grown by the method of Czochralski and designed for use in solar power engineering was studied. Problem of distribution of oxygen concentration and NCC life in the single crystal length was studied.

Ключевые слова: метод Чохральского; монокристаллический кремний; время жизни ННЗ; экранировка; примесь; кислород; углерод

Введение. В настоящее время все более актуальными являются создание и развитие альтернативных источников энергии, способных заменить жидко- и твердотопливные преобразователи тепловой энергии в электрическую, ввиду возросшей стоимости традиционных видов сырья.

В последнее время интенсивно развивается солнечная энергетика, что связано не только с новыми достижениями науки и техники, но и с потребностью в экологически чистых генераторах электрической энергии. Например, использование установки для преобразователя солнечной энергии мощностью 5 кВт (с коэффициентом преобразования 15,7 %) позволяет уменьшить ежегодное потребление жидкого топлива на 243 л и выбросы в атмосферу двуокиси углерода от использования ископаемого топлива на 180 кг [1].

Современное развитие солнечной энергетике осуществляется в двух направлениях: фотоэлектроника (преобразование солнечной энергии в электрическую посредством полупроводниковых элементов) и теплоэнергетика (получение тепловой энергии с помощью солнечных коллекторов).

Перспективность развития солнечной энергетики подтверждается огромным вниманием к этой

проблеме таких развитых стран, как Япония, являющаяся мировым лидером. Следом за Японией идет Германия. США замыкает тройку лидеров по масштабам развития и внедрения преобразователей солнечной энергии [2].

Значительные перспективы применения солнечной электроэнергетики отмечены в областях, где для работы оборудования необходимы автономные системы электроснабжения, в регионах, где отсутствуют централизованные системы снабжения электрической энергией, а также в космической и бытовой электронике.

Основным материалом для производства фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) является мульти- (58 %) и монокристаллический, произведенный по методу Чохральского (32 %), кремний. Первый характеризуется высокой степенью деградации электрофизических свойств, ограничивающих его применение.

Эффективность фотоэлектрического преобразователя из монокристаллического кремния главным образом зависит от концентрации дефектов, влияющих на основной параметр солнечных батарей — время жизни ННЗ в активных слоях прибора. Все дефекты подразделяют на две группы: структурные и примесные [3]. В случае примесных дефектов особого внимания заслуживают так называемые фоно-

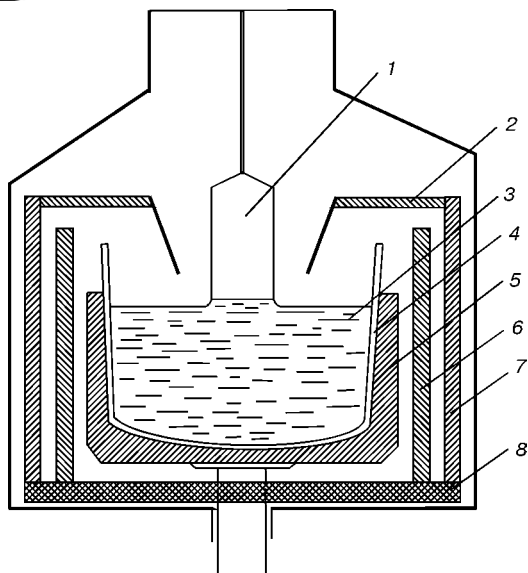


Рис. 1. Схема теплового узла установки для выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского: 1 — монокристалл; 2 — верхний экран; 3 — расплав; 4 — кварцевый тигель; 5 — графитовая подставка под тигель; 6 — нагреватель; 7 — боковой защитный экран; 8 — поддон

вые примеси (углерод и кислород), которые являются электрически неактивными.

Современная установка для выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского является сложным комплексом технических средств. Она состоит из плавильной камеры с механизмами вращения и перемещения верхнего и нижнего штоков, вакуумной системы, систем электропитания, очистки, подачи и регулирования расхода инертного газа, водяного охлаждения, автоматического регулирования процесса роста кристалла [4].

Наиболее важным узлом установки является тепловой (рис. 1), состоящий из резистивного нагревателя, подставки под тигель и системы экранов. Конструкция теплового узла во многом определяет особенности кристаллизации, макро- и микроструктуру выращиваемого монокристалла, распределение в нем примесей.

Резистивный нагреватель изготавливают из высококачественного графита круглой формы с определенным количеством нагревательных элементов, полученных при фрезеровке исходной заготовки. Нагреватель питают постоянным электрическим током, подаваемым по водоохлаждаемым медным токоподво-

дам, проходящим через поддон камеры. Крепление нагревателя к токоподводам осуществляется при помощи графитовых болтов.

Экранировка представляет собой систему тепловых экранов и элементов, влияющих на градиент температуры в расплаве и растущем кристалле. Она существенно уменьшает тепловые потери и обеспечивает создание требуемого температурного градиента в зоне роста кристалла с целью получения заданных свойств.

Цели и задачи исследования. Цель данных исследований заключалась в определении влияния примесей и технологических факторов на время жизни ННЗ в монокристаллах кремния.

Проведение исследования. Исследования проводили на монокристаллах кремния, предназначенных для применения в солнечной энергетике при использовании сырья равномерного состава и тиглей одной партии по методу Чохральского на промышленной установке «Редмет-30». В результате получены монокристаллы кремния *p*-типа электропроводности (легированные бором) с концентрацией $1,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, диаметром 135 мм и длиной до 800 мм. Кристаллографическая ориентация полученных монокристаллов соответствовала $\langle 100 \rangle$.

Выращивали монокристаллы при следующих технологических режимах: скорость выращивания — от 1,8 в начале и 0,7 мм/мин в конце процесса, скорость вращения кристалла — 15 мин^{-1} , скорость вращения тигля — 5 мин^{-1} . Напряжение на нагревателе составляло 45 В, ток — 1500 А. Расход инертного газа аргона соответствовал 30 л/мин. Измерение концентрации кислорода в монокристаллах проводили методом ИК-поглощения [5] с использованием инфракрасного спектрофотометра типа ВЕКТОР 22. Время жизни ННЗ в монокристаллах определяли методом модуляции проводимости в точечном контакте на установке ТАУ-102 по ГОСТ 19658–81 [6].

По результатам измерения параметров исследуемых монокристаллов построены кривые распределения концентрации кислорода 1 и времени жизни ННЗ по длине монокристаллов 3, для анализа полученных результатов теоретически рассчитано суммарное распределение концентрации примесей 2 по длине монокристалла (рис. 2).

Приведенные на рис. 2 распределения значений электрофизических параметров характеризуются монотонным убыванием вдоль длины монокристалла. Несколько отличается распределение кислорода. Примерно на половине длины монокристалла значительно изменяется угол наклона линии, соответствующей концентрации кислорода. На том же участке происходит изменение, но в противоположном направлении, распределения времени жизни ННЗ и суммарной концентрации примесей (кривые 2 и 3). При этом изменение времени жизни ННЗ более явно, чем распределения примесей. Неоднотип-

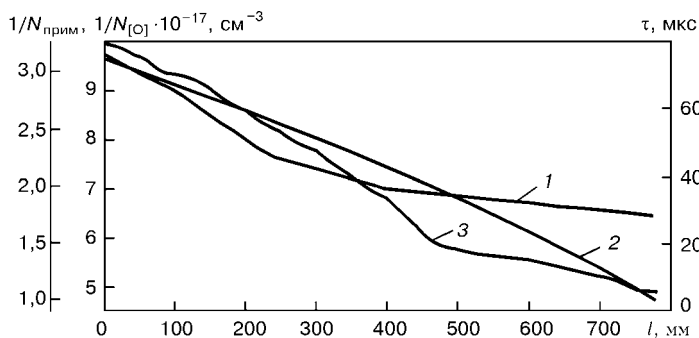


Рис. 2. Распределение концентрации кислорода $1/N_{[O]}$ (1), суммарной концентрации примесей $N_{\text{прим}}$ (2) и времени τ жизни ННЗ по длине l монокристалла (3)

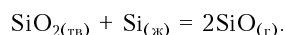


ный характер распределения электрофизических параметров по длине выращенных монокристаллов указывает на сложность процессов, происходящих в расплаве при выращивании монокристаллов.

Обсуждение полученных результатов. Установлено, что концентрация кислорода в монокристаллах кремния зависит от условий выращивания — скорости вращения тигля и кристалла, скорости выращивания, окружающей атмосферы и состава расплава [7]. В данном исследовании эти условия поддерживали постоянными.

Источником загрязнения монокристалла кремния кислородом является кварцевый тигель, стенки которого реагируют с расплавом кремния в процессе выращивания с образованием атомарно свободного кислорода, переходящего в монокристалл. Интенсивность растворения тигля и перехода кислорода в расплав зависит от площади соприкосновения поверхности тигля и расплава, от состояния внутренней поверхности тигля и содержания примесей в кварце, а также от конвекционных потоков в расплаве [8].

В кристаллической решетке кремния атомы кислорода занимают междоузельное положение, образуя с ближайшими атомами кремния цепочку Si—O—Si. Растворение кварца в расплаве кремния происходит с образованием SiO по реакции



На рис. 3 показана схема перехода кислорода из кварцевого тигля в расплав. В процессе кристаллизации атомы кислорода перераспределяются между жидкой, газовой и твердой фазой. В атмосферу рабочей камеры кислород попадает в виде монооксида кремния, который испаряется с поверхности расплава. Часть монооксида кремния конденсируется и оседает в виде твердого осадка на менее нагретых деталях рабочей камеры печи и экранировке, другая часть в газообразном состоянии уносится инертным газом в вакуумную систему и улавливается фильтром.

Исходя из характера распределения кислорода по длине монокристалла (рис. 3), процесс выращивания можно условно разделить на три этапа (участка): первый — 0... 250, второй — 250... 430, третий — 430... 800 мм.

Первый этап характеризуется высоким растворением кварцем тигля и насыщением расплава кислородом, что можно объяснить предшествующим этапу вытягивания процессом плавления исходной шихты, который проводится при более высокой температуре (на 150... 200 К выше температуры плавления кремния).

После полного расплавления шихты проводят выдержку расплава для его гомогенизации, в течение которой поверхность тигля продолжает интенсивно растворяться. В этот же период начинает образовываться диффузионный барьер между кварцем и расплавленным кремнием в виде слоя пленки SiO [8].

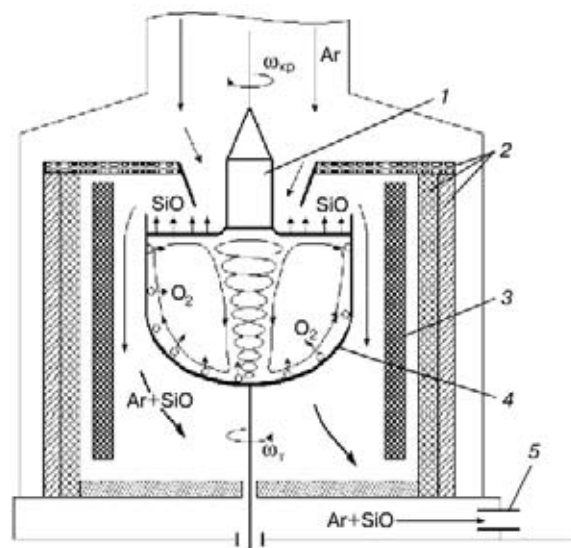


Рис. 3. Схема распределения кислорода в процессе выращивания монокристаллов по методу Чохральского: 1 — монокристалл; 2 — система экранов; 3 — нагреватель; 4 — кварцевый тигель

Возникающие в расплаве интенсивные конвекционные потоки на этом этапе способствуют размытию появившейся оксидной пленки, тем самым ускоряют переход кислорода в расплав.

На этом участке концентрация кислорода в монокристалле самая высокая, а характер распределения кислорода имеет значительный наклон. На последующих участках линия распределения становится более пологой, неоднородность концентрации кислорода уменьшается приблизительно вдвое.

На втором этапе происходит заметное снижение концентрации кислорода, что объясняется уменьшением площади контакта расплава кремния со стенками тигля по мере роста монокристалла. На этом участке в расплав переходит меньшее количество кислорода, поскольку площадь свободной поверхности расплава, с которой происходит испарение монооксида кремния в течение процесса выращивания, остается постоянной. В это же время уменьшается интенсивность конвекционных потоков в расплаве, что способствует укреплению оксидного слоя между расплавом кремния и стенками тигля и уменьшению перехода кислорода в расплав.

Третий этап характеризуется стабилизацией процесса выращивания, упорядочением конвекционных потоков и закреплением оксидного слоя между расплавленным кремнием и кварцем тигля. Градиент концентрации кислорода на данном участке невелик.

Измерение времени жизни ННЗ по длине монокристалла представлено на рис. 2, кривая 3. Неравновесными называются подвижные носители заряда, возникающие вследствие энергетического воздействия на полупроводник и не находящиеся в термодинамическом равновесии [9].

Изменение времени жизни ННЗ по длине монокристалла на первых двух участках происходит пропорционально изменению концентрации кислорода.



Как видно, на первом участке кривые проходят параллельно друг другу, что позволяет предположить зависимость времени жизни ННЗ от концентрации кислорода в монокристалле.

На третьем участке время жизни ННЗ уменьшается значительно быстрее, чем концентрация кислорода, что можно объяснить существенным накоплением суммарной примеси в расплаве в результате оттеснения ее фронтом кристаллизации и ее влиянием на время жизни ННЗ.

Для анализа полученных результатов рассчитано распределение суммарной концентрации примесей по длине монокристалла (рис. 2, кривая 3). Анализ данных измерения электрофизических параметров по длине монокристаллов показал, что коэффициент корреляции между значением времени жизни ННЗ и суммарной концентрацией примеси составил 0,915, а между временем жизни ННЗ и концентрацией кислорода — 0,950.

Выводы

1. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что на значение времени жизни ННЗ в монокристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского, существенное влияние оказывает примесь кислорода. При повышении концентрации время жизни ННЗ снижается, аналогичное влияние оказывает и суммарное содержание примесей, концентрация которых возрастает в процессе выращивания в результате зонного эффекта, чем

объясняется продолжение снижения времени жизни ННЗ при стабилизации концентрации кислорода.

2. Показано, что увеличение времени жизни ННЗ можно обеспечить путем применения «чистого» исходного сырья и технологических приемов, обеспечивающих снижение растворения материала тигля в расплаве кремния, а также специальных тиглей с покрытием, снижающим их растворимость.

1. Япония прокладывает путь к применению более эффективных солнечных установок. — Бюл. инж. коммерческой информ. № 1–2; Оpubл. 11.01.2005. — С. 14.
2. В солнечной энергетике ФРГ. — Бюл. инж. коммерческой информ. № 137; Оpubл. 29.11.2005. — С. 11–13.
3. Ференбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент / Пер. с англ., под ред. М. М. Колтуна. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 280 с.
4. Технология полупроводникового кремния / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червоний и др. — М.: Металлургия, 1992. — 408 с.
5. ASTM F 1188 Standard test method for interstitial atomic oxygen content of silicon by infra-red absorption // Annual book of ASTM Standards. — 1997. — № 10. — P. 10–12.
6. ГОСТ 19658–81. Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия. — М.: Изд-во стандартов, 1990. — 72 с.
7. Нашельский А. Я. Технология полупроводниковых материалов. — М.: Металлургия, 1972. — 432 с.
8. Бабич В. М., Блецкан Н. И., Венгер Е. Ф. Кислород в монокристаллах кремния. — Киев: Интерпрес Лтд., 1997. — 240 с.
9. Батенков В. А. Электрохимия полупроводников. Учеб. пособие. — 2-е изд. доп. — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. — 162 с.

Запорож. гос. инж. акад.

Поступила 14.04.2006

Национальная академия наук Украины
Институт электросварки им. Е. О. Патона
Совет научной молодежи ИЭС им. Е. О. Патона

IV ВСЕУКРАИНСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ «СВАРКА И СМЕЖНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»

23–25 мая 2007 г.
Украина, г. Ворзель, Киевская обл.

Основные направления конференции:

- прогрессивные технологии сварки и соединения материалов
- прочность, надежность и долговечность сварных конструкций
- технологии наплавки, нанесения покрытий и обработки поверхности
- процессы специальной электрометаллургии
- новые конструкционные и функциональные материалы
- техническая диагностика и неразрушающий контроль
- автоматизация процессов сварки и родственных технологий
- фундаментальные исследования физико-химических процессов (термодинамика, кинетика, микроструктура, фазовые превращения, электронная структура, свойства)
- математическое моделирование и информационные технологии в сварке и родственных процессах

Адрес оргкомитета:
Украина, 03680, г. Киев, ул. Боженко, 11
Совет научной молодежи ИЭС им. Е. О. Патона
Тел.: (044) 271 25 60
E-mail: vorzel2007@ukr.net