

Влияние легирования Sc и Yb на электрические и люминесцентные свойства кремния, полученного методом Стокбаргера

© Т.С. Шамирзаев, А.И. Непомнящих*, Б.А. Красин*, О.И. Семенова, А.С. Токарев,
П.А. Бородовский, А.Ф. Булдыгин, П.П. Сарычев*

Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,
630090 Новосибирск, Россия

* Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук,
664033 Иркутск, Россия

E-mail: timur@thermo.isp.nsc.ru

Исследовалось влияние легирования скандием и иттербием на электрофизические и люминесцентные свойства мультикристаллического кремния, выращенного методом Стокбаргера. Обнаружено, что удельное сопротивление, время жизни неосновных носителей заряда и положение максимума полосы низкотемпературной люминесценции, имеющие одинаковые значения вдоль направления роста нелегированного слитка, демонстрируют монотонное изменение значений вдоль направления роста легированных слитков. Анализ спектров фотолюминесценции и типа проводимости в различных точках легированных слитков позволил сделать вывод о том, что изменения их электрофизических свойств вдоль направления роста обусловлены перераспределением фоновых акцепторов, концентрация которых монотонно уменьшается от начала к концу слитка. Перераспределение фоновых примесей объясняется образованием соединений фоновая примесь—легирующая примесь, обладающих коэффициентами распределения в расплаве кремния, сильно отличающимися от единицы.

Работа выполнена при поддержке СО РАН (Интеграционный проект № 8) и РФФИ (проект № 05-05-64752).

PACS: 61.72.-y, 61.72.Ss, 71.20.Mq

1. Введение

Среди возобновляемых источников энергии самой перспективной с точки зрения экологической безопасности и природного равновесия является солнечная энергетика, основанная на прямом преобразовании энергии солнечного излучения в электрическую. Массовое производство и использование солнечных энергосистем требуют создания технологий и материалов, позволяющих существенно снизить стоимость солнечных модулей. Принципиальным ограничением для снижения стоимости составляющих основу солнечной энергетике кремниевых солнечных модулей оказывается высокая цена кремния, основным источником которого в настоящее время являются отходы высокочистого кремния, используемого в микроэлектронике. Недавно нами было показано, что широкодоступный рафинированный металлургический кремний, полученный из высокочистых кварцитов, может быть использован для получения дешевого мультикристаллического кремния, применяемого в преобразователях солнечной энергии, путем его направленной перекристаллизации методом Стокбаргера [1]. Этот метод позволяет успешно удалять фоновые примеси с малым коэффициентом распределения K в расплаве кремния.

Однако в исходном металлургическом кремнии помимо примесей с малым K имеются примеси с коэффициентом распределения, близким к единице, например бор ($K = 0.8$). Удалить такие примеси методом направ-

ленной перекристаллизации не представляется возможным. Для решения проблемы удаления этих примесей из кремния можно воспользоваться хорошо известным свойством редкоземельных элементов (РЗЭ) — „очисткой“ материала при выращивании объемных кристаллов методом Чохральского (МЧ) и эпитаксиальных слоев методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) [2–7]. Механизм „очистки“ полупроводникового соединения при ЖФЭ и МЧ с добавлением в расплав РЗЭ заключается во взаимодействии РЗЭ с фоновыми примесями с образованием тугоплавких химических соединений, которые остаются в жидкой фазе в виде шлаков и не проникают в объем растущей пленки [5,6]. В отличие от ЖФЭ и МЧ при получении материала методом Стокбаргера отделения соединений примесь—РЗЭ во внешнюю, по отношению к выращенному материалу, фазу не происходит. Однако значения K для соединений примесь—РЗЭ могут существенно отличаться от единицы, что должно приводить к удалению примесей в процессе направленной перекристаллизации.

В настоящей работе в процессе направленной перекристаллизации методом Стокбаргера исследовано влияние легирования РЗЭ иттербием и близким по химическим свойствам к РЗЭ скандием на электрофизические и люминесцентные свойства рафинированного металлургического кремния. Показано, что легирование этими элементами приводит к перераспределению концентрации фоновых примесей вдоль направления роста слитка.



Рис. 1. Фотография типичного образца мультикристаллического кремния. Фрагмент размером 1.0×1.0 см.

2. Методика эксперимента

Исследуемые в работе образцы мультикремния были выращены методом Стокбаргера. В качестве исходной шихты для роста образцов использовался рафинированный металлургический кремний, специально полученный нами на 25 MVA руднотермической печи ЗАО „Кремний“ (г. Шелехов). Содержание основных примесей в используемом металлургическом кремнии приведено в работе [1]. Было выращено три слитка кремния длиной 40 мм, а именно: нелегированный, легированный скандием и легированный иттербием. Концентрация введенных легирующих элементов Sc и Yb составляла $5 \cdot 10^{-4}$ atomic fraction. Детали процесса роста слитков описаны в работе [8].

Типичный фрагмент слитка мультикремния приведен на рис. 1. В дальнейшем будем называть „дном“ слитка сторону образца вблизи границы тигель–слиток, а „вершиной“ слитка — его противоположную сторону. Кристаллическая структура полученных образцов мультикремния характеризуется размерами зерен не менее 2–3 мкм, прямолинейными межзеренными границами и, как показано нами ранее в работе [8], низкой плотностью ростовых дислокаций (10^5 – 10^6 см²), а также отсутствием других протяженных дефектов структуры.

Полученные образцы мультикремния исследовались электрофизическими и оптическими методами. Удельное сопротивление ρ и тип проводимости измерялись четырехзондовым методом. Для определения времени жизни неравновесных носителей заряда τ проводились бесконтактные измерения кинетики спада сигнала фотопроводимости по поглощению СВЧ-мощности на установке, описанной в работе [9]. Для возбуждения неравновесных носителей заряда при СВЧ-измерениях использовался импульсный полупроводниковый лазер

ЛПИ-12 (длительность импульса возбуждения $0.125 \mu\text{s}$). Измерения ρ и τ проводились при комнатной температуре. Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась излучением He–Ne-лазера ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) с плотностью мощности 25 W/cm^2 , анализировалась двойным дифракционным монохроматором и регистрировалась охлаждаемым германиевым p – i – n -диодом фирмы „Idinburgh Instruments“ в режиме синхронного детектирования. Измерения проводились при температуре $T = 5 \text{ K}$.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Измерение удельного сопротивления и времени жизни неравновесных носителей заряда вдоль направления роста слитков приведено на рис. 2. Из рисунка отчетливо видно, что в нелегированном образце значения ρ и τ слабо изменяются вдоль направления роста. В то же время в образцах, легированных Sc и Yb, значения ρ и τ изменяются более чем на порядок величины. У „дна“ слитка значения этих параметров в несколько раз меньше, а у его „вершины“ — в несколько раз больше, чем в нелегированном образце. Нелегированный образец имеет p -тип проводимости, а проводимость

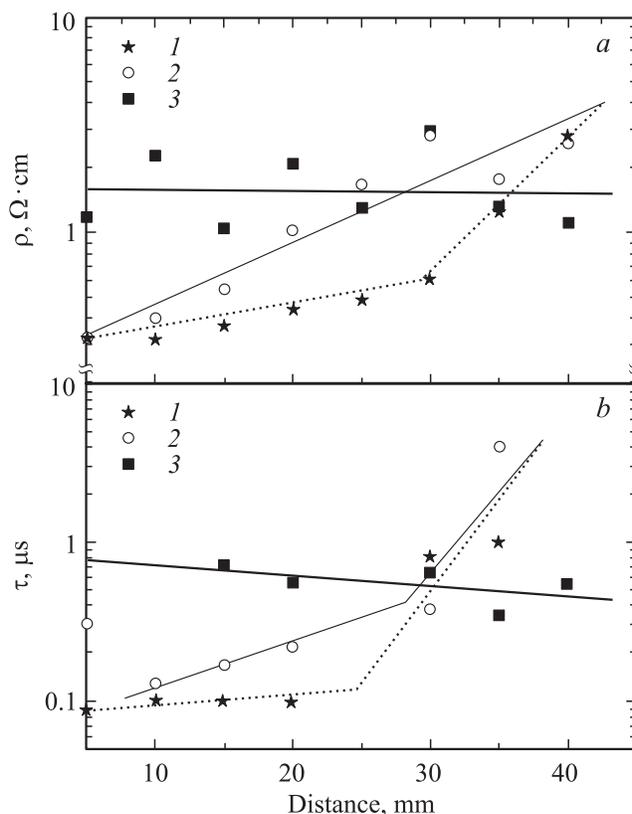


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления (a) и времени жизни (b) вдоль направления роста слитков. $T = 300 \text{ K}$. 1, 2 — образцы, легированные Sc и Yb соответственно, 3 — нелегированный образец.

легированных образцов изменяется от p -типа у „дна“ слитка до n -типа у его „вершины“.

Низкотемпературные спектры ФЛ нелегированного, легированного Yb и легированного Sc слитков кремния, измеренные в различных точках вдоль направления роста, приведены на рис. 3, *a-c*. В спектрах нелегированного кремния наблюдается одна широкая полоса с энергией в максимуме $h\nu \sim 0.99$ eV и шириной на половине интенсивности $\Delta \sim 90$ meV. Значения $h\nu$ и Δ практически не зависят от положения точки измерения. Наблюдаемые спектры типичны для сильнолегированного материала [10]. Спектроскопические параметры полосы ФЛ в спектрах легированного кремния монотонно изменяются. При перемещении от „дна“ слитка к его „вершине“ положение максимума полосы смещается в низкоэнергетическую область спектра, а ширина полосы возрастает. В соответствии с данными, полученными в работе [11], низкоэнергетический сдвиг полосы ФЛ в сильнолегированном кремнии объясняется сдвигом положения уровня Ферми в глубь хвоста плотности состояний, создаваемого фоновыми акцепторами, из-за возрастания степени компенсации материала. Возрастание степени компенсации от „дна“ к „вершине“, наблюдаемое в спектрах ФЛ слитка, хорошо согласуется с повышением величины удельного сопротивления. Оновременное с ростом ρ увеличение времени жизни неравновесных носителей заряда свидетельствует о том, что возрастание степени компенсации происходит преимущественно за счет уменьшения концентрации акцепторов, а не за счет повышения концентрации доноров. Отметим, что в спектрах ФЛ образца с Yb, измеренных ближе к „вершине“ слитка, наблюдается появление длинноволновой ФЛ, обусловленной рекомбинацией через центры с глубокими уровнями, связанные дефектами и/или комплексами дефектов и фоновых примесей. Мы полагаем, что появление этих дефектов ответственно за различный характер зависимостей ρ и τ в образцах, легированных Sc и Yb. Природа дефектов в настоящее время неизвестна и для ее определения необходимы дальнейшие исследования.

Итак, сравнение электрофизических и люминесцентных параметров, измеренных в различных точках образцов, позволяет сделать вывод о том, что в нелегированном образце наблюдается равномерное распределение примесей, а добавление Sc и Yb приводит к монотонному уменьшению концентрации акцепторов от „дна“ к „вершине“ слитка. Мы полагаем, что перераспределение примеси в легированных образцах объясняется образованием в расплаве кремния комплексов примесь–Sc и примесь–Yb, таких, что коэффициенты распределения K этих комплексов отличаются от единицы существенно сильнее, чем значения K для фоновых примесей.

Таким образом, в работе изучено влияние легирования Sc и Yb на электрофизические и люминесцентные свойства кремния, выращенного методом Стокбаргера. Показано, что легирование приводит к монотонному

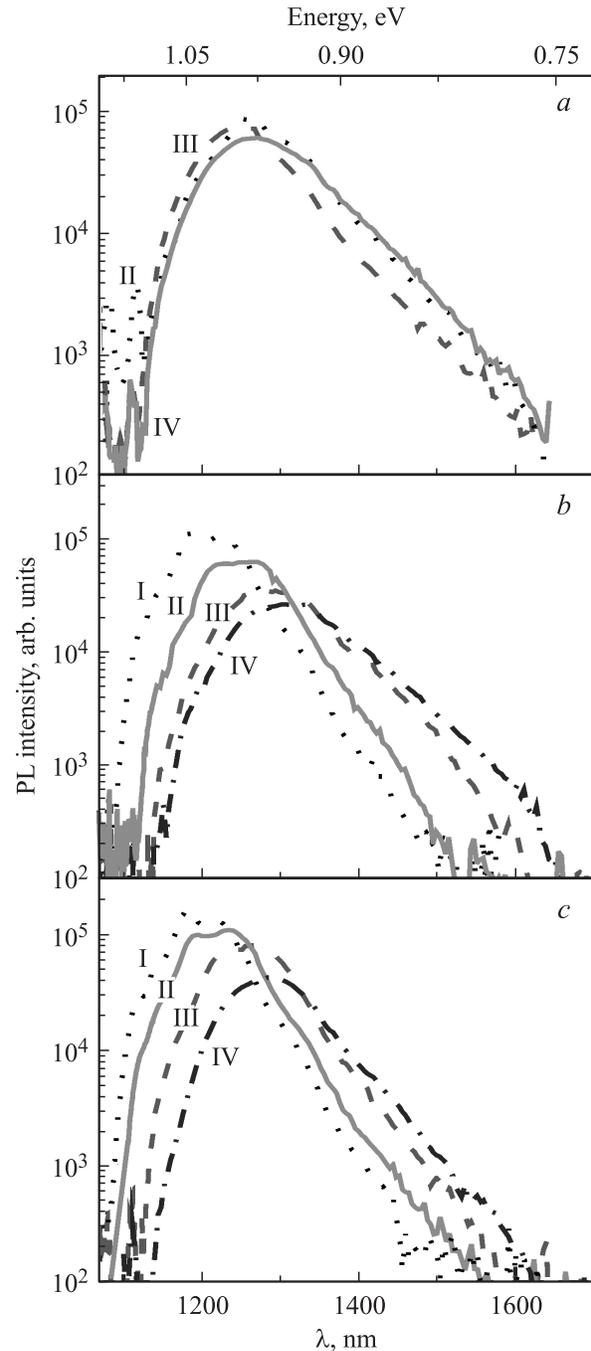


Рис. 3. Спектры ФЛ нелегированного (*a*), легированного Yb (*b*) и Sc (*c*) кремния, измеренные в различных точках вдоль направления роста слитка. $T = 5$ K. Спектры измерены в точках, лежащих на расстоянии от „дна“ слитка, мм: I — 10, II — 20, III — 30, IV — 40.

изменению удельного сопротивления и времени жизни неосновных носителей заряда вдоль направления роста слитка, причем у „дна“ слитка значения ρ и τ в несколько раз больше, а у „вершины“ — в несколько раз меньше, чем в нелегированном материале. Наблюдаемые изменения параметров материала объясняются перераспределением концентрации фоновых акцепторов вдоль

направления роста слитка за счет образования соединенной фоновой примеси – легирующая примесь, обладающих значениями коэффициентов распределения в расплаве кремния, существенно отличающимися от единицы.

Список литературы

- [1] А.И. Непомнящих, В.П. Еремин, Б.А. Красин, И.Е. Васильева, И.А. Елисеев, А.В. Золотайко, С.И. Попов, В.В. Синицкий. Изв. вузов. Материалы электрон. техники **4**, 16 (2002).
- [2] Н.Т. Баграев, Л.С. Власенко, К.А. Гацоев, А.Т. Гореленок, А.В. Каманин, В.В. Мамутин, Б.В. Пушный, В.К. Тибиллов, Ю.П. Толпаров, А.Е. Шубин. ФТП **18**, 83 (1984).
- [3] В.А. Касаткин, А.В. Любченко, В.Г. Макаренко, А. Аннаев, А.В. Любченко. УФЖ **32**, 1721 (1987).
- [4] В.А. Беспалов, А.Г. Елкин, Б.Г. Журкин, А.В. Квит, С.Р. Октябрьский, Г.А. Перегожин. Краткие сообщения по физике (ФИАН) **9**, 32 (1987).
- [5] Т.И. Воронина, Т.С. Лагунова, Б.Е. Саморуков, Н.А. Стругов. ФТП **22**, 147 (1988).
- [6] В.Ф. Мастеров, Л.Ф. Захаренков. ФТП **24**, 610 (1990).
- [7] К.С. Журавлев, Н.А. Якушева, Т.С. Шамирзаев, В.Г. Погадаев, О.А. Шегай. ФТП **27**, 1473 (1993).
- [8] Б.А. Красин, А.И. Непомнящих, А.С. Токарев, Т.С. Шамирзаев, Р.В. Пресняков, А.П. Максиков. Изв. вузов. Материалы электрон. техники. **1**, 28 (2005).
- [9] П.А. Бородовский, А.Ф. Булдыгин, А.С. Токарев. ФТП **38**, 1043 (2004).
- [10] G. Davies. Phys. Rep. **176**, 83 (1989).
- [11] M. Levy, P.Y. Yu, Y. Zhang, M.P. Sarachik. Phys. Rev. B **49**, 1677 (1994).