

Воляр Р. Н.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО НА ВЕЛИЧИНУ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

В работе исследуется влияние содержащихся в монокристаллическом кремнии таких примесей, как кислород, углерод, бор, а также скорости охлаждения выращиваемого монокристалла на время жизни неравновесных носителей заряда. Установлено, что повышение концентрации кислорода и бора способствует увеличению времени жизни неравновесных носителей заряда, а увеличение концентрации углерода и скорости охлаждения монокристалла кремния ведет к уменьшению времени жизни неравновесных носителей заряда.

Ключевые слова: кремний, монокристалл, полупроводник, выращивание, метод Чохральского, примесь, скорость охлаждения.

1. Введение

Исследования, рассматриваемые в данной работе относятся к металлургии полупроводниковых материалов, в частности выращиванию монокристаллов кремния методом Чохральского. В настоящее время основная часть солнечных элементов, которые используются в качестве альтернативных источников электрической энергии изготавливаются из монокристаллического кремния. Одним из важных параметров такого кремния, который влияет на коэффициент полезного действия солнечного элемента, является время жизни неравновесных носителей заряда и должно быть не менее 20...30 мкс. Проблема регулирования величины этого параметра в процессе выращивания монокристалла и влияние различных технологических факторов на него, на сегодняшний день практически не изучена. Актуальность работы обусловлена необходимостью получения монокристаллов кремния во время выращивания с заданной величиной времени жизни неравновесных носителей заряда для производств солнечных элементов с высоким коэффициентом полезного действия.

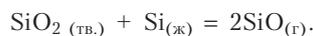
2. Анализ литературных данных

Эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую фотоэлектрическим преобразователем на основе кремния в первую очередь зависит от концентрации дефектов. Дефекты условно делят две группы: структурные дефекты и примесные дефекты [1].

К структурным дефектам относят дислокации, возникающие, как правило, при затравливании монокристалла, и микродефекты, тип которых определяется условиями выращивания, прежде всего скоростью выращивания монокристалла и режимом охлаждения монокристалла (осевым градиентом температуры) [2]. В зависимости от соотношения скорости выращивания монокристалла к его скорости охлаждения в объеме монокристалла мо-

гут возникать микродефекты А-, В-, С- или D-типа [3]. Примеси могут быть инородными атомами внедрения или замещения, их электрическая активность в качестве донора, акцептора, или рекомбинационного центра определяется положением энергетического уровня в запрещенной зоне полупроводника. Помимо легирующих примесей в монокристаллах кремния находятся и другие (случайные) примеси или их еще называют фоновые примеси, которые не удается удалить или которые непреднамеренно ввели в процессе выращивания монокристалла кремния, основными такими примесями являются кислород и углерод [4].

Источником загрязнения монокристалла кремния кислородом является кварцевый тигель, стенки которого реагируют с расплавом кремния в процессе выращивания с образованием атомарно свободного кислорода, который переходит 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 [5]. Растворение кварца в расплаве кремния происходит с образованием SiO, по реакции:



Источником поступления углерода в монокристалл кремния является элементы графитового нагревателя и графитовой экранировки, которая используется для создания оптимальных тепловых условий выращивания. Кроме этого, примесь углерода содержит и исходное сырье [6, 7].

3. Объект, цель и задачи исследования

Объект исследования — кремний монокристаллический.

Цель исследования — изучить влияние факторов на величину времени жизни неравновесных носителей заряда в монокристаллах кремния, которые выращиваются методом Чохральского.

Для достижения поставленной цели необходимо:

1. Изучить влияние содержащихся в монокристаллическом кремнии примесей (кислорода, углерода, бора) и скорости охлаждения монокристалла кремния на время жизни неравновесных носителей заряда.
2. Построить математическую модель, описывающую изучаемый процесс.

4. Результаты исследования содержащихся в монокристаллическом кремнии примесей и скорости охлаждения выращиваемого монокристалла

Для исследования влияния примесного состава на время жизни неравновесных носителей заряда выращивались монокристаллы кремния с заданной структурой и кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$, p -типа электропроводности, легированные бором с удельным электрическим сопротивлением $0,5 \dots 1,7$ Ом·см (концентрация бора от $7 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ до $3 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$), диаметром 150 мм и длиной до 1000 мм. Выращивание монокристаллов производилось в промышленных условиях по методу Чохральского в установках типа «Редмет-30» в вакууме при проток инертного газа аргона. Выращивание монокристаллов кремния осуществляли при следующих технологических режимах: скорость выращивания составляла 1,8 мм/мин в начале процесса и 0,7 мм/мин в конце процесса выращивания, скорость вращения тигля 5 мин $^{-1}$, скорость вращения монокристалла 15 мин $^{-1}$, расход инертного газа аргона составлял 30 л/мин. Масса загрузки составляла 45 кг, диаметр кварцевого тигля 356 мм (14 дюймов). Выращивание монокристаллов кремния осуществлялось в вакууме в протоке аргона при остаточном давлении газа менее $133,3 \cdot 10^{-4}$ Па.

В выращенных монокристаллах кремния производили измерение времени жизни неравновесных носителей заряда методом модуляции проводимости в точечном контакте на установке ТАУ-102. Концентрацию кислорода и углерода в монокристаллах кремния измеряли методом ИК-поглощения с использованием инфракрасного спектрофотометра типа ВЕКТОР 22 [8].

По результатам измерений параметров монокристаллов крем-

ния были построены кривые зависимости времени жизни неравновесных носителей заряда ($\tau_{\text{ннз}}$) от содержания соответствующей примеси.

На рис. 1 представлена зависимость величины времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации кислорода, на котором видно, что с увеличением концентрации кислорода происходит увеличение величины времени жизни неравновесных носителей заряда.

Из выше изложенного можно предположить, что примесь кислород способствует увеличению величины времени жизни неравновесных носителей заряда в выращиваемых монокристаллах кремния.

Зависимость величины времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации углерода в монокристаллах кремния представлена на рис. 2. Рассматривая результаты исследования можно предположить, что с увеличением концентрации углерода в выращиваемых монокристаллах кремния происходит уменьшение величины времени жизни неравновесных носителей заряда. Следует отметить и совместное влияние примесей кислорода и углерода из-за образования кислород-углеродных комплексов при кристаллизации кремния, чем можно объяснить пропорциональное уменьшение величины времени жизни неравновесных носителей заряда с величиной концентрации кислорода в начальной части монокристалла.

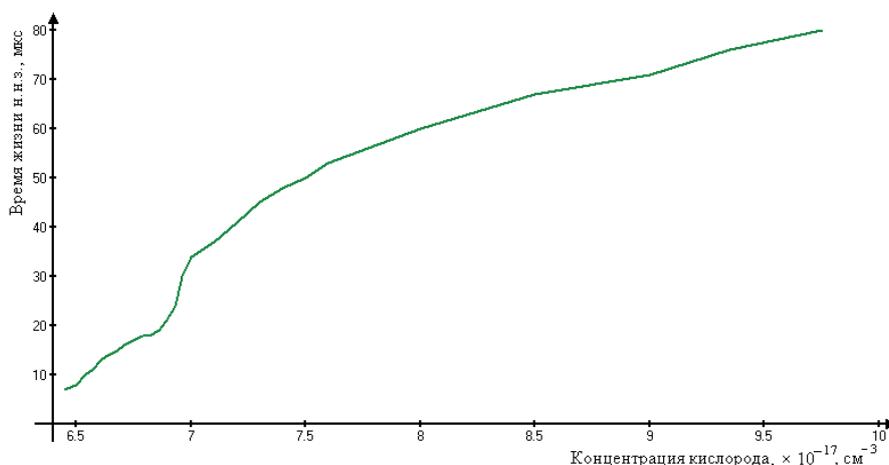


Рис. 1. Зависимость величины времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации кислорода

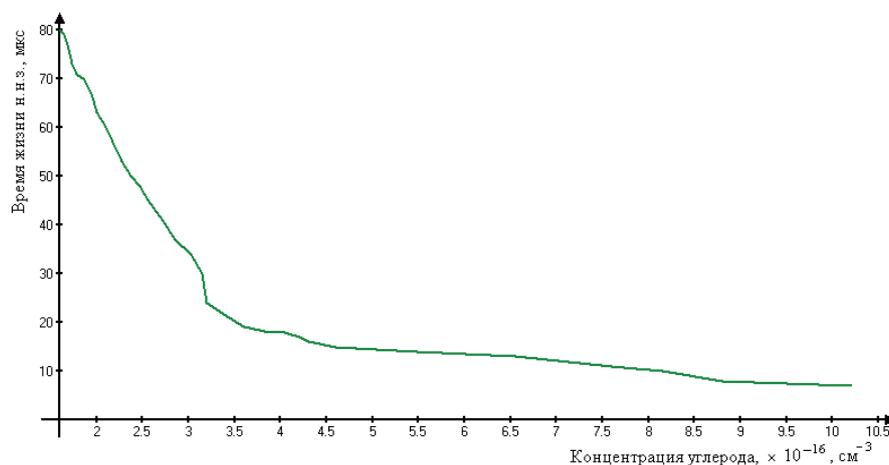


Рис. 2. Зависимость величины времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации углерода

С увеличением концентрации бора в выращиваемом монокристалле кремния, время жизни неравновесных носителей заряда уменьшается по длине монокристалла от верхней его части к нижней, что показано на рис. 3.

При уменьшении удельного электрического сопротивления, а, соответственно, увеличении концентрации легирующей примеси бора, происходит уменьшение величины времени жизни неравновесных носителей заряда. Одной из возможных причин, объясняющих это, является образование бор-кислородных комплексов [9].

Для оценки скорости охлаждения монокристалла кремния был разделен на участки длиной 50 мм. На каждом участке, в соответствии с результатами измерения температуры, рассчитывалось среднее значение температуры. Скорость выращивания монокристалла различна и убывает по длине по специальной программе от 1,8 мм/мин в начальной до 0,8 мм/мин в конечной частях монокристалла. В соответствии с изменяющимся режимом было рассчитано время перемещения каждого участка монокристалла в процессе его выращивания. Приняв начальную температуру участков монокристалла кремния за температуру кристаллизации, рассчитали скорость охлаждения каждого участка до момента окончания процесса выращивания монокристалла. Установлено, что различные участки монокристалла в процессе выращивания охлаждаются с различной скоростью. Начальная часть монокристалла охлаждается со скоростью 1,88...1,94 К/мин, а конечная часть монокристалла со скоростью 2,55...3,47 К/мин.

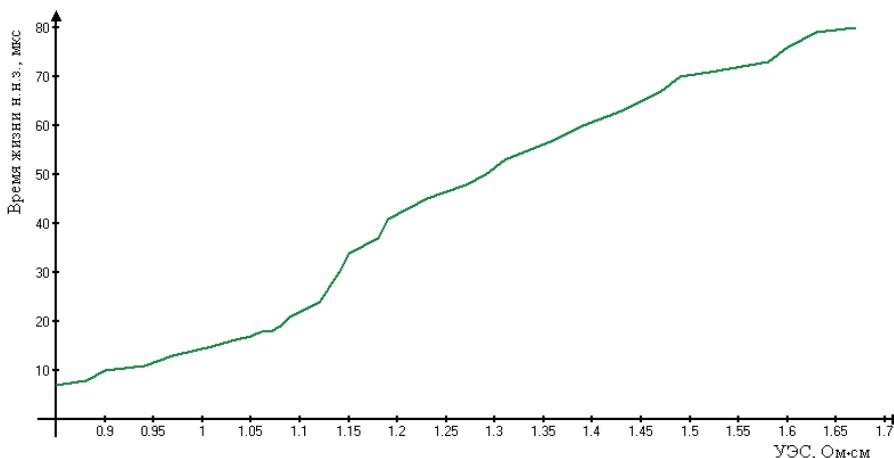


Рис. 3. Зависимость величины времени жизни неравновесных носителей заряда от величины удельного электрического сопротивления

На рис. 4 приведено распределения величины времени жизни неравновесных носителей заряда и скорости охлаждения монокристалла на различных участках его охлаждения.

Из рис. 4 видно, что скорость охлаждения монокристалла кремния от начальной его части к конечной

увеличивается, а величина времени жизни неравновесных носителей заряда уменьшается. Так, на 2/3 длины монокристалла от начальной его части скорость охлаждения возрастает, а величина времени жизни неравновесных носителей заряда на этом же участке убывает. В конечной части монокристалла скорость охлаждения увеличивается примерно в 2 раза по сравнению с начальной частью, а величина времени жизни неравновесных носителей заряда в конечной части монокристалла уменьшается с 23 мкс до 9 мкс, т. е. тоже примерно в 2 раза.

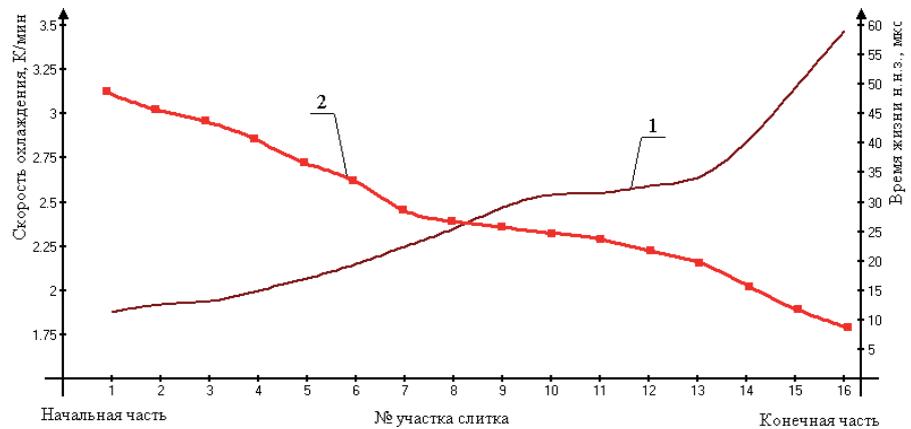


Рис. 4. Скорость охлаждения и распределение величины времени жизни неравновесных носителей заряда на различных участках монокристалла: 1 — скорость охлаждения, 2 — распределение величины времени жизни неравновесных носителей заряда

5. Построение математической модели на основе полученных результатов исследования

Для построения математической модели, описывающей влияние содержания примесей в монокристаллах кремни и скорости охлаждения на время жизни неравновесных носителей заряда, применялось планирование эксперимента с использованием программы для статистического анализа STATISTICA 6.1. В программе был выбран стандартный план $2^{(4-1)}$, содержащий 4 независимых (X_i) и 1 зависимую (Y) переменные и 8 опытов в эксперименте. Характеристика факторов представлена в табл. 1, а матрица планирования и результаты проведенных экспериментов — в табл. 2. В качестве параметра оптимизации (зависимой переменной) Y было выбрано время жизни неравновесных носителей заряда.

В ходе расчета были определены величины коэффициентов уравнения регрессии (рис. 5), на основе которых можно построить следующее уравнение регрессии:

$$Y = 45,625 - 11,875 \cdot X_1 + 16,125 \cdot X_2 - 0,375 \cdot X_3 + 3,625 \cdot X_4.$$

Таблица 1

Уровни факторов и интервал варьирования

Фактор	Уровни		Интервал варьирования
	-1	+1	
Скорость охлаждения (X_1), К/мин	1,88	3,60	0,86
Концентрация углерода (X_2), см ⁻³	$1,60 \cdot 10^{16}$	$10,20 \cdot 10^{16}$	$4,30 \cdot 10^{16}$
Концентрация кислорода (X_3), см ⁻³	$6,45 \cdot 10^{17}$	$9,75 \cdot 10^{17}$	$1,65 \cdot 10^{17}$
Концентрация бора (X_4), см ⁻³	$1,18 \cdot 10^{16}$	$1,7 \cdot 10^{16}$	$0,26 \cdot 10^{16}$

Таблица 2

Матрица планирования и результаты экспериментов

Номер опыта в матрице	Фактор				Среднее значение \bar{Y} , мкс
	X_1	X_2	X_3	X_4	
1	-1	+1	+1	-1	47
2	-1	-1	+1	+1	23
3	+1	+1	-1	-1	75
4	+1	-1	-1	+1	39
5	+1	+1	+1	+1	37
6	-1	-1	-1	-1	11
7	+1	-1	+1	-1	71
8	-1	+1	-1	+1	62

Фактор	Регресс. Коэф.	Ст. Ош.	t(3)	p	-95 % Дов Пред	+95 % Дов Пред
Сред/Св.член	45.6250	3.484340	13.09430	0.000962	34.5363	56.71372
(1) Скорость охлаждения	-11.8750	3.484340	-3.40811	0.042209	-22.9637	-0.78628
(2) Конц-ия Углерода	16.1250	3.484340	4.62785	0.019000	5.0363	27.21372
(3) Конц-ия Кислорода	-0.3750	3.484340	-0.10762	0.921088	-11.4637	10.71372
(4) Конц-ия Бора	3.6250	3.484340	1.04037	0.374644	-7.4637	14.71372

Рис. 5. Результаты работы программы STATISTICA 6.1

Оценка значимости полученных коэффициентов уравнения регрессии проводилась по величине t -критерия Стьюдента (графа $t(3)$). Табличное значение t -критерия с уровнем значимости $p = 0,05$ (принятым в расчетах) и числом степеней свободы $ss = 3$ составляет $t_T = 3,182$ [10]. В ходе сравнения рассчитанных величин (t_i) с табличным значением t_T было установлено, что коэффициенты b_3 и b_4 являются статистически незначимыми, им свойственен случайный характер (рис. 5).

Таким образом, большая часть дисперсии времени жизни неравновесных носителей заряда (Y) объясняется факторами X_1 (скорость охлаждения) и X_2 (концентрация углерода). Оставшиеся факторы кажутся весьма незначимыми.

Расчитанные величины нескорректированного коэффициента множественной детерминации (R -кв = 0,919) и скорректированного коэффициента множественной детерминации ($C_{кор.} = 0,812$) свидетельствуют о весьма высокой связи факторных признаков с результативным и позволяют сделать вывод о высокой детерминированности результативного признака Y в модели факторными признаками X_1, X_2, X_3, X_4 .

Статистическую надежность полученного уравнения множественной регрессии проверяли с помощью общего F -критерия, проверяющего нулевую гипотезу о статистической незначимости параметров построенного регрессионного уравнения и показателя тесноты связи. Рассчитанное значение F -критерия Фишера $F_p = 5,7$. Табличное значение F -критерия при уровне значимости $p = 0,05$ и числе степеней свободы ($ss_1 = 3$ и $ss_2 = 8$): $F_T = 8,2$. Так как $F_p > F_T$, то гипотеза о статистической незначимости параметров построенного регрессионного уравнения отвергается. С вероятностью 95 % признается статистическая значимость построенного уравнения регрессии, выражающего зависимость времени жизни неравновесных носителей заряда от скорости охлаждения монокристалла и концентрации углерода, кислорода и бора в монокристалле.

6. Выводы

В ходе исследований было установлено, что повышение концентрации кислорода и бора способствует увеличению времени жизни неравновесных носителей заряда, а увеличение концентрации углерода и скорости охлаждения монокристалла кремния ведет к уменьшению времени жизни.

Для выявления факторов, в наибольшей степени влияющих на время жизни неравновесных носителей заряда, была построена математическая модель в виде уравнения регрессии. Анализ математической модели показал, что в изучаемых диапазонах изменения факторов, наибольшее влияние на время жизни неравновесных носителей заряда оказывает концентрация углерода и скорость охлаждения монокристалла кремния.

Литература

- Ференбрух, А. Солнечные элементы: Теория и эксперимент [Текст] / А. Ференбрух, Р. Бьюб; пер.: И. П. Гаврилова, А. С. Даревский; ред. М. М. Колтун. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 280 с.
- Voronkov, V. V. The mechanism of swirl defects formation in silicon [Text] / V. V. Voronkov // Journal of Crystal Growth. — 1982. — Vol. 59, № 3. — P. 625–643. doi:10.1016/0022-0248(82)90386-4
- Рейви, К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии [Текст]: монография / К. Рейви; пер. В. В. Высоцкая и др.; ред. С. Н. Горин; науч. ред. В. С. Соболев. — М.: Мир, 1984. — 472 с.
- Нашельский, А. Я. Производство полупроводниковых материалов [Текст]: учебное пособие / А. Я. Нашельский. — М.: Металлургия, 1989. — 272 с.
- Бабич, В. М. Кислород в монокристаллах кремния [Текст] / В. М. Бабич, Н. И. Блецкан, Е. Ф. Венгер. — К.: Интерпрес ЛТД, 1997. — 239 с.
- Фалькевич, Э. С. Технология полупроводникового кремния [Текст]: монография / Э. С. Фалькевич, Э. О. Пульнер, И. Ф. Червонный, Л. Я. Шварцман, В. Н. Яркин, И. В. Салли; под ред. Э. С. Фалькевича. — М.: Металлургия, 1992. — 407 с.

7. Червоний, І. Ф. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва [Текст]: монографія / І. Ф. Червоний, В. З. Куцова, В. І. Пожув, Є. Я. Швець, О. А. Носко, С. Г. Єгоров, Р. М. Воляр; під заг. ред. І. Ф. Червоного. — Вид. 2-е, допр. і перер. — Запоріжжя: ЗДІА, 2009. — 488 с.
8. ГОСТ 19658-81 Кремний монокристаллический в слитках. Технические условия [Текст]. — Переизд. Июль 1987. — Действ. с 01.01.83 до 01.01.93. — М.: Издательство стандартов, 1990. — 72 с.
9. Критская, Т. В. Исследование влияния кислорода и углерода на поведение бора и фосфора в кремнии [Текст]: тезисы докладов / Т. В. Критская, И. Ф. Червоный // Совещание по росту кристаллов, пленок и дефектам структуры кремния. «Кремний-2002», 9–12 июля 2002 г. — Новосибирск, 2002. — С. 30.
10. Адлер, Ю. П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий [Текст] / Ю. П. Адлер, Е. В. Маркова, Ю. В. Грановский. — Изд. 2-е перераб. и доп. — М.: Наука, 1976. — 280 с.

ВПЛИВ ДОМІШОК ТА УМОВ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСЬКОГО НА ВЕЛИЧИНУ ЧАСУ ЖИТТЯ НЕРІВНОВАЖНИХ НОСІВ ЗАРЯДУ

В роботі досліджується вплив таких домішок у монокристалічному кремнії, як кисень, вуглець, бор, а також швидкості

охолодження вирощуваного монокристала на час життя нерівноважних носіїв заряду. Встановлено, що підвищення концентрації кисню і бору сприяє збільшенню часу життя нерівноважних носіїв заряду, а збільшення концентрації вуглецю і швидкості охолодження монокристала кремнію веде до зменшення часу життя нерівноважних носіїв заряду.

Ключові слова: кремній, монокристал, напівпровідник, вирощування, метод Чохральського, домішка, швидкість охолодження.

Воляр Роман Николаевич, доцент, кафедра металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, Україна, e-mail: voron@meta.ua.

Воляр Роман Миколайович, доцент, кафедри металургії кольорових металів, Запорізька державна інженерна академія, Україна.

Volyar Roman, Zaporozhye State Engineering Academy, Ukraine, e-mail: voron@meta.ua.

УДК 621.871.89

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.38185

**Рудь В. Д.,
Самчук Л. М.,
Савюк І. В.,
Повстяна Ю. С.**

АНАЛІЗ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ САПОНІТОВОЇ ГЛИНИ

У статті проведено аналіз робіт, спрямованих на дослідження природного матеріалу — сапоніту. Проаналізовано властивості даного матеріалу. Проведено рентгеноструктурний та металографічний аналіз трьох шарів сапонітової глини. Визначено, що запропонований матеріал володіє хорошими сорбційними властивостями, що в подальшому зумовлює його використання для фільтрації питної та стічної води.

Ключові слова: сапоніт, глина, сорбція, структура, металографія, рентгенограма, мінерал, фільтр.

1. Вступ

Хмельницька область — це єдиний регіон України, де є поклади сапонітових глин, які складають цілу провінцію бентонітової сировини з унікальними властивостями [1]. Найбільш відомі Ташківське і Варварівське родовища сапонітових глин, які мають запаси близько 60 млн. т.

Назва сапоніт походить від лат. sapo, родовий відмінок saponis мило, мильний камінь. Це мінерал з підкласу шарових силікатів, групи монтморилонітів з високим вмістом оксиду магнію, в якому іони алюмінію практично повністю замінені на іони магнію, а іони кремнію частково замінені на іони алюмінію. Сапоніт у вигляді ізоморфної домішки містить іони заліза, нікелю, інколи хрому. Потреба України в сапонітовій сировині на початку ХХІ ст. становить 4 млн. т. на рік [1].

У зв'язку із великими запасами даного мінералу постає питання про розширення областей його застосування. Саме тому, подальше вивчення сапонітової глини є актуальним та вельми перспективним напрямком.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Вивченням властивостей сапонітової глини займалися такі вітчизняні вчені, як: Ганзюк А. Я. [1, 2], Гулієва Н. М. [3, 4], Луцюк І. В. [5], Погрідний В. Т. [6], Сорокіна К. Б. [7], Співак В. В. [8]. В попередніх роботах досліджено мікроелементарну складову сапоніту, сорбційні властивості. Вивчено фізико-хімічні процеси, що проходять в глинистих масах, встановлено хімічний склад трьох шарів сапоніту Ташківського родовища.

Природні мінерали, такі як сапоніт і його композити знаходять широке застосування в багатьох сферах народного господарства, використовуються в різних галузях відновлення земельних прошарків, виготовлення кормів для тварин, виробництві засобів захисту рослин, виготовленні аерозолів, виноробному виробництві, при консервації кормів, тощо. Однак як показує практика сапоніт можна використовувати як зв'язуюче з іншими матеріалами для виготовлення фільтрувальних елементів