

Шукуров У.Ш., Акчалов Ш.А., Медетбеков М.Т., Рыскулов Р.Р.

**КРЕМНИЙ МОНОКРИСТАЛЛЫНЫН
САПАТЫНА ӨСТҮРҮҮ ШАРТТАРЫНЫН ЖАНА
КОШУЛМАЛАРДЫН ТААСИР ЭТИШИ**

Шукуров У.Ш., Акчалов Ш.А., Медетбеков М.Т., Рыскулов Р.Р.

**ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ И
ПРИМЕСЕЙ НА КАЧЕСТВО МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
КРЕМНИЯ**

U.Sh. Shukurov, Sh.A. Akchalov, M.T. Medetbekov, R.R. Ryskulov

**INFLUENCE OF CONDITIONS
OF CULTIVATION AND IMPURITIES ON THE
QUALITY OF SINGLE CRYSTAL SILICON**

УДК:621.315:592.201

Бул макалада материалды бөтөн кошулмалардан тазалоодо жана кристаллдын туура түзүлүшүнө жетишүүдө кристаллдашуунун ролу каралат. Өстүрүү шарттарынын монокристаллдардын түзүлүшүнө, өсүү ылдамдыгына жана аз дислокациялуу же болбосо дислокациясыз болушуна тийгизген таасири изилденип, Гравитациялык, электрдик талаалардын кристалл түзүү процессине тийгизген таасири изилденип, алардын оң жана терс жактары ачык көрсөтүлдү. Монокристаллдарды өстүрүү ыкмаларын салыштыруу аркылуу монокристаллдарды эритиндинден тартуу ыкмасынын, башкача айтканда, Чохральскийдин ыкмасынын артыкчылыгы, бул ыкманын жардамы менен каалагандай өлчөмдөгү монокристалл өстүрүүгө, анын кесилиши аянтын өстүрүп жатканда өсүү ылдамдыгын өзгөртүү жолу менен кичирейтип же чоңойтууга мүмкүн экениги айкындалды. Булардан сырткары монокристаллдын структурасын булганууга алып келген кошулмалар кычкыл тек менен көмүр тектин булактары көрсөтүлдү.

Негизги сөздөр: кристаллдын түзүлүшү, кристаллдын өсүшү, өсүү ылдамдыгы, дислокация, кошулма, кремний, жашоо убактысы, монокристалл, технология, электр талаасы.

В этой статье рассматриваются роль кристаллизации для очистки материала от посторонних примесей и достижения совершенства структуры кристалла. Изучено влияние условий выращивания на образование, скорость роста и получения мало дислокационных и без дислокационных монокристаллов. Исследовано влияние гравитационных, электрических полей на процесс кристаллообразования, раскрыты их положительные и отрицательные факторы. Рассмотрено время жизни неосновных носителей заряда в монокристаллическом кремнии и влияние на него преднамеренно добавленных (легирующих) примесей. Изучены методы выращивания монокристаллов и показаны преимущества метода выращивания

монокристаллов из расплава вытягиванием, т.е. метода Чохральского, что данный метод позволяет вырастить монокристалл любого размера, изменять площадь поперечного сечения монокристалла в процессе роста варьированием скорости вытягивания. Показаны также возможные источники кислорода и углерода, загрязняющие выращиваемого монокристалла кремния,

Ключевые слова: образование кристаллов, рост кристаллов, скорость роста, дислокация, примесь, кремний, время жизни, монокристалл, электрическое поле.

This article discusses the role of crystallization to clean the material from foreign impurities and achieve perfection of the crystal structure is considered. The impact of growing conditions on education, growth rate and receipt of low dislocation and non-dislocation monocrystals has been studied. The influence of gravitational electric fields on the crystal formation process has been investigated, and their positive and negative factors have been revealed. The life time of non-essential charge carriers in monocrystalline silicon and the effect of intentionally added (doping) impurities are considered. The methods of growing monocrystals have been studied and the advantages of the method of growing monocrystals from the melt by pulling, i.e. the Chochral method, are studied, that this method allows to grow a monocrystal of any size, to change the area of the transverse cross-sections of the monocrystal in the process of growth by varying the pull rate. Possible sources of oxygen and carbon that pollute the grown silicon monocrystal are also shown.

Key words: formation of crystals, growth of crystals, growth rate, dislocation, impurity, silicon, life time, monocrystal, technology, electric field.

Введение. Явление кристаллизации было уже известно с древности и применялось для выделения веществ. Кристаллизация представляет собой фазовое превращение первого рода, в процессе которой происходит переход атомов или молекул вещества

из жидкого, частично неупорядоченного состояния в строго упорядоченное твердое состояние.

Движущей силой кристаллизации является стремление системы к уменьшению своей свободной энергии и происходит только в системах находящихся в метастабильном состоянии (переохлажденном).

Кристаллизацию широко используют для очистки полупроводниковых и диэлектрических материалов, для получения их монокристаллов. При кристаллизации наряду с очисткой материала от примесей достигается и необходимое совершенство структуры кристалла [1].

Роль условий выращивания и примесей на качество монокристаллов. Выращивание кристаллов в основном производят в гравитационном поле Земли. В последнее время с развитием освоения космоса были предприняты выращивать кристаллы и там.

Показано, что при выращивании монокристаллов полупроводников в гравитационном поле (в условиях Земли) происходит очистка и разделение смеси по плотностям, удаление газов, интенсивное перемешивание расплава, в результате которого происходит выравнивание состава и температур, необходимые в технологических процессах.

Космическую технологию (действие микрогравитационного поля) от земной отличают следующие факторы: сверхглубокий вакуум, мощное радиационное излучение, низкая по сравнению с земными условиями сила тяжести и др.

В условиях невесомости возможны:

- создание многофазных структур;
- получение сплавов из компонентов, сильно отличающимися плотностями, не смешивающимися в земных условиях.

Однако пониженная гравитация (микрогравитация) приводит к потере эффектов, используемых в технологических процессах на Земле:

- отсутствует перемешивание и очистка расплава, выравнивание температур (барботажа);
- отсутствие всплывания легких составляющих для разделения смеси;
- проблема дегазации (удаление пузырьков пара или газа).

Из вышеизложенного следует, что технологические процессы в условиях невесомости должны быть продуманными и целенаправленными.

Для интенсификации процесса роста кристаллов применяют различные внешние воздействия,

такие как электромагнитные излучения, электрические и магнитные поля и др.

Электрическое поле стимулирует рост кристаллов за счет интенсификации переноса вещества и активации процессов на границе расплав-кристалл. При этом, по-видимому, происходит также и поляризация молекул, которая стимулирует процесс массопереноса. Так как внешнее электрическое поле сильнее действует на молекулы более высоким дипольным моментом и вследствие этого также может сильно влиять на коэффициент распределения легирующей примеси.

Выращивание монокристаллов из расплава является наиболее распространенным процессом в научных лабораториях и промышленности [2], обладает высокой производительностью и позволяет получить достаточно крупные и чистые составом монокристаллы.

Методы вытягивание кристаллов из расплава по сравнению с другими методами имеют следующие преимущества:

- кристалл растет свободно, не испытывая механические воздействия со стороны тигля;
- можно визуально наблюдать за процессом роста кристалла;
- можно выращивать кристалл в вакууме, в инертной среде, в восстановительной или окислительной атмосфере;
- можно изменять размеры растущего кристалла в пределах конструкции установки.

Отрицательным фактором метода является непостоянство скорости выращивания, связанный с изменением теплообмена по мере роста монокристалла. Поэтому в настоящее время проводятся исследования по автоматизации управления процессом роста монокристаллов кремния из расплава [3].

В реальных монокристаллах, наряду с равновесными дефектами структуры, всегда существуют и неравновесные дефекты, связанные с неидеальными условиями происхождения и жизни кристалла. Поскольку все «структурночувствительные» свойства монокристаллических материалов определяются наличием в них равновесных и неравновесных дефектов решетки, плотность неравновесных дефектов решетки можно значительно снизить путем усовершенствования методов получения и обработки кристаллов.

Условия полной чистоты при экспериментах достигается с большим трудом и лишь на время. В общем случае в окружении растущего кристалла

всегда находятся примеси, которые концентрируются преимущественно на поверхности кристалла и влияющие на форму равновесия, а также на процессы роста и растворения.

Широко применяемыми методами выращивания монокристаллов из расплава [4], выращивают монокристаллы из веществ, которые не разлагаются на простые элементы при расплавлении.

Монокристалл выращивают на затравке, которая прикреплена на конце охлаждаемого проточной водой штока. Шток опускается и при соприкосновении с расплавом в результате теплового удара в затравке появляются дополнительные количества дислокаций. Для того, чтобы получить мало дислокационных или без дислокационных монокристаллов, сначала увеличивают диаметр растущего монокристалла, затем увеличивая скорость вытягивания его уменьшают. В результате чего почти вся дислокация выходит на боковую стенку монокристалла в месте образования шейки, т.е. покидают монокристалл. В дальнейшем уменьшив скорость вытягивания доводят до необходимого диаметра и продолжают выращивание. Плотность дислокаций в них незначительна, потому что новые дислокации не зарождаются [5,6]. Для выращивания монокристаллов из расплава с вышеуказанным способом необходимо разработать программы для регулирования скорости вытягивания, температурного режима и др. т.е. автоматизировать процесс.

Необходимо отметить, что на скорость роста монокристалла влияют скорость образования, зарождение кристалла и скорость отвода тепла от фронта кристаллизации чтобы температура фронта не превышала температуры плавления растущего зародыша кристалла. На скорость роста влияют также примеси, содержащиеся в веществе, из которого выращивают монокристалл. Распределение и изменение концентрации примеси в объеме выращенного монокристалла имеют важные значения [7,8].

В настоящее время широко используемым в электронике и электротехнике полупроводниковым материалом является аморфный, поликристаллический и монокристаллический кремний, из которых изготавливаются различные приборы (диоды, транзисторы, интегральные микросхемы, солнечные элементы и др). Такие приборы применяются в устройствах для усиления сигналов, регулирования величин напряжений и силы электрического тока, хранения и обработки информации, преобразования энергии из одного вида в другой и многое другое. Это связано с одной стороны большой шириной запрещенной зоны, а с другой стороны неограниченными

запасами кремния в природе.

Для выращивания монокристаллического кремния, который применяется для преобразования солнечной энергии в электрическую из-за большого чем других видов кремния коэффициента полезного действия, используется поликристаллический кремний. Последний получается из диоксида кремния (SiO_2), который распространен в природе в виде кварцевого песка и глины, из которых с помощью карботермического восстановления кремния при $t=1800^\circ\text{C}$ в электродуговой печи. Полученного металлургического кремния очищают от примесей физическими (прямые) и химическими (через хлорсилан) методами.

На коэффициент полезного действия преобразователя солнечной энергии в электрическую существенное влияние оказывает время жизни неравновесных носителей заряда, числовое значение которого должно быть более 20 мкс. Продвигаясь в глубь кремния неосновные носители заряда- электроны и дырки рекомбинируются и их количества с глубиной будут убывать. Поэтому пластины монокристаллического кремния, применяемые в качестве солнечных элементов должны иметь очень малую толщину.

Для придания кремнию необходимого физического свойства, его при выращивании легируют. Однако в составе выращенного монокристалла кремния кроме легирующих могут присутствовать и случайные примеси, от которых невозможно избавиться. Подобными примесями могут являться кислород, углерод, тяжелые металлы и другие.

Кислород поступает в монокристалл из остаточной атмосферы камеры выращивания и из кварцевого тигля в результате его растворения. Содержание кислорода в выращенных монокристаллах кремния около 10^{17}см^{-3} . Поэтому для уменьшения концентрации кислорода в выращенном монокристаллическом кремнии методом Чохральского применяют тигли из нитрида кремния и очищают остаточную атмосферу камеры от кислородосодержащих веществ [9]. Влияние кислорода на время жизни неосновных носителей заряда представлено на рисунке 1.

Углерод оказывает ощутимое воздействие на электрические и другие свойства кремния (рис. 2). Концентрация углерода в выращенном монокристалле кремния примерно 10^{16}см^{-3} . Источниками углерода могут быть исходный поликристаллический кремний, детали камеры выращивания монокристаллов кремния, изготовленные из графита, которые реагируют с кислородом атмосферы в камере выращивания и другие [10].

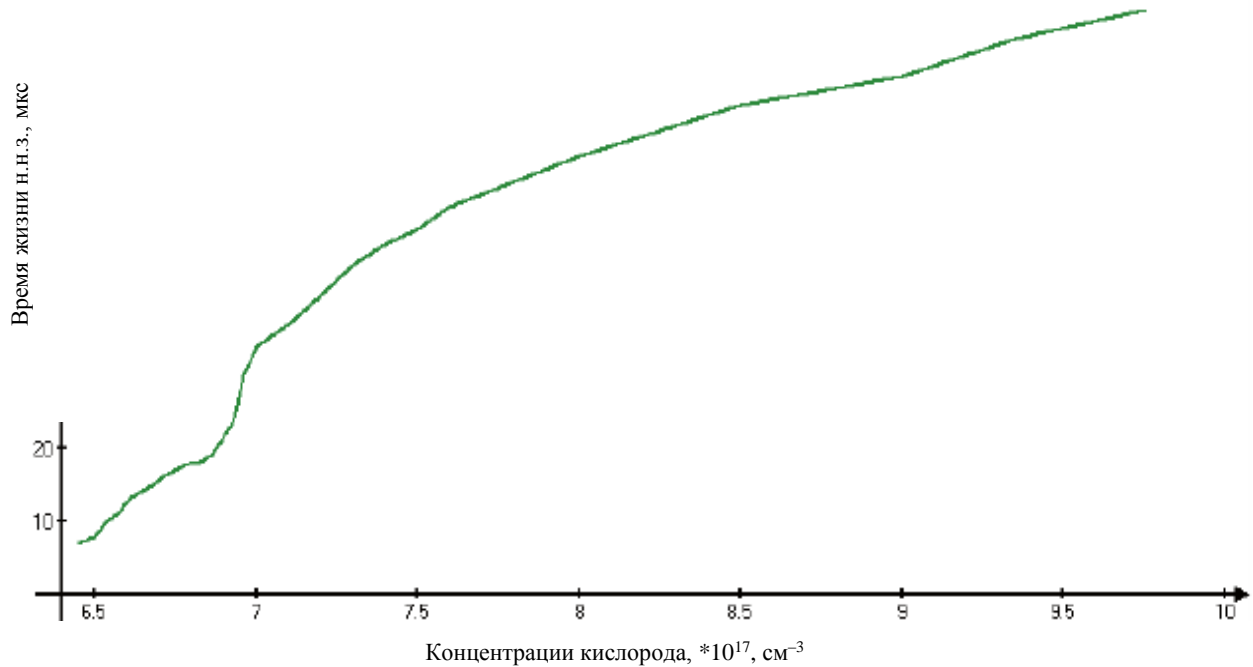


Рис. 1. Зависимость величины времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации кислорода.

Для того, чтобы уменьшить содержание углерода в монокристаллах кремния необходимо уменьшить количество графитовых узлов, деталей в камере для выращивания или покрывать их термостойким и трудно растворимым составом.

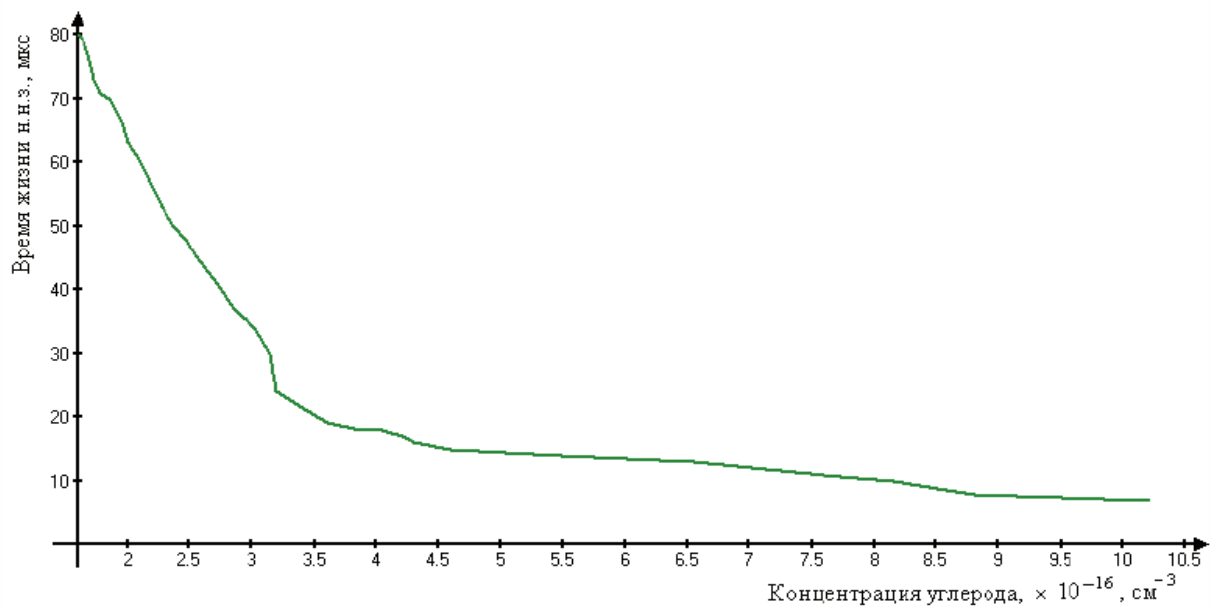


Рис. 2. Зависимость величины времени жизни неравновесных носителей заряда от концентрации углерода.

В Кыргызской Республике монокристаллов кремния для солнечных элементов выращивают в ОсОО «Астра Солар Технолоджис» г. Орловка.

По их данным в монокристаллах кремния легированных бором время жизни неравновесных носителей заряда составила $50 \div 100$ мкс, а в легированном фосфором -1000 и более мкс, что вполне отвечает требованиям, предъявляемым к монокремнию для гелиоэнергетики.

Заключение. При выращивании монокристаллов в условиях невесомости позволяют осуществлять некоторые процессы, не протекающие в земных условиях, однако теряются многие эффекты, используемые в технологических процессах. Электрическое поле стимулирует рост кристаллов за счет интенсификации переноса вещества и активации процессов на границе расплав-кристалл. Варьируя температуры расплава, скорости выращивания и изменяя геометрическую форму кристалла можно получить малодислокационные или бездислокационные кристаллы. Подбирая легирующей примеси в монокристаллах кремния можно на порядок увеличить время жизни неравновесных носителей заряда, которое влияет на коэффициент полезного действия солнечного элемента изготовленного из такого монокремния.

Литература:

1. Вайнштейн Б.К. Главный редактор. / Современная кристаллография, 3, Образование кристаллов. - М.: «Наука», 1980. - 394 с.
2. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов. - Ленинград: «Недра», 1968. - 421 с.
3. Шаршеналиев Ж.Ш., Миркин Е.Л. Синтез модифицированных алгоритмов адаптивного управления процессом роста монокристаллов кремния // Мехатроника, автоматизация, управление. - 2012. - №3(132) - С. 37-44.
4. Шукуров У.Ш., Акчалов Ш.А., Калысбеков Ш.К., Турусбеков С.К. Некоторые аспекты выращивания монокристаллов полупроводников, используемых в альтернативной энергетике. // Проблемы автоматизации и управления. - 2018. - №1(34). - С. 70-76.
5. Dash W.C. The growth of silicon crystals free from dislocations. // J.Apple. Phys., 1959. - V. 30. - №4. - P.459-475.
6. Алыбаков А.А., Добржанский Г.Ф., Губанова В.А. Выращивание ионных кристаллов с малой плотностью дислокацией. // Кристаллография, 1964. - 9. - С. 940-942.
7. Шашков Ю.М. Выращивание монокристаллов методом вытягивания. // Металлургия. - Москва, 1982. - 312 с.
8. Романенко В.Н. Управление составом полупроводниковых кристаллов. - М.: Металлургия, 1976. - 368 с.
9. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. // Интерпрес ЛТД, 1997. - 239 с.
10. Фалькевич Э.С. Технология полупроводникового кремния. - М.: Металлургия, 1992. - 407 с.