

© 2000р. Б.М. Романюк, В.Г. Попов, В.П. Мельник, М.І. Клюй,  
В.І. Горбулик\*, О.С. Оберемок

Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ,  
\*ОКБ "Рута", Чернівці

## ВПЛИВ ТЕРМІЧНИХ ОБРОБОК НА ЧАС ЖИТТЯ НЕРІВНОВАЖНИХ НОСІЇВ ЗАРЯДУ В Cz-Si

У роботі вивчено еволюцію рекомбінаційно-чутливих параметрів: часу життя і довжини дифузії нерівноважних носіїв струму у кремнієвих зразках, які піддавались гетеруючим і термічним обробкам, що суттєво впливають на процеси преципітації кисню. На основі отриманих даних розроблено фізичні моделі.

Evolution of recombination-sensitive parameters such as lifetime and diffusion length of non-equilibrium carriers in silicon wafers subjected to gettering and thermal treatments have been studied. It has been shown that the treatments substantially influence processes of oxygen precipitation in silicon. The obtained results were used to develop the physical models of the processes.

### Стан проблеми

Для кремнію, вирощеного за методом Чохральського (Cz-Si), характерна висока концентрація кисню (у межах  $(0,6 \div 1,2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), можливий неоднорідний його розподіл, а також різний стан. У процесі термообробок кремнію стан кисню може змінюватись від чисто міжвузлового стану у містковому положенні Si-O-Si до преципітованого типу  $\text{SiO}_x$ - або  $\text{SiO}_2$ -включень. Процес преципітації кисню залежить від наявності зародків, присутності атомів вуглецю, температури і часу відпалу. Динамічний процес преципітації кисню супроводжується виникненням механічних напружень, генерацією міжвузлових атомів  $\text{Si}_i$  і дислокаційних петель [1]. Ці процеси пов'язані з різницею у молекулярному об'ємі Si і  $\text{SiO}_2$ .

Кремній – основний матеріал для сонячної енергетики, а тому важливим параметром, який характеризує придатність матеріалу для виготовлення ефективних сонячних фотovoltaїчних перетворювачів, є час життя нерівноважних носіїв струму  $\tau$  [2] і пов'язана з ним довжина дифузії  $L_d = (D\tau)^{1/2}$ , де  $D$  – коефіцієнт дифузії неосновних носіїв.

У кремнієвих сонячних елементах проходять різні рекомбінаційні процеси, які включають поверхневу рекомбінацію, рекомбінацію в областях поблизу контактів, Оже-рекомбінацію і об'ємну рекомбінацію на центрах (рис.1). Об'ємний час життя нерівноважних носіїв струму залежить від

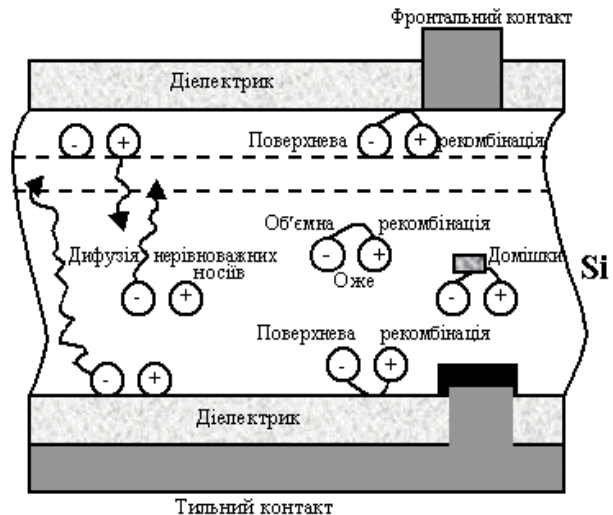


Рис.1. Рекомбінаційні процеси у сонячному фотovoltaїчному перетворювачі.

наявності, типу і концентрації рекомбінаційних центрів, у якості яких можуть бути домішки металів: Cu, Ag, Au, Ni, Ti, а також різні дефекти, у тому числі дефекти, пов'язані з кисневими преципітатами.

До цього часу питання про безпосередній вплив кисневих преципітатів на рекомбінацію носіїв струму – дискусійне. Частина дослідників вважає, що за рекомбінацію відповідають структурні дефекти, які виникають при преципітації кисню і генерації міжвузлових атомів [3].

Роль кисню у кремнії – досить складна, адже у процесі термічного відпалу відбувається постій-

на трансформація дефектів і, відповідно, змінюється їх рекомбінаційна активність. Зазначимо, що великі преципітати виступають як внутрішні гетерні центри для рекомбінаційно-активних швидко дифундуючих домішок металів, що, у свою чергу, впливає на розподіл часу життя по пластині Si [4].

Понад 20 останніх років проводиться інтенсивне дослідження дефектів, пов'язаних з киснем у Si: термодонорів, термоакцепторів і структурних порушень, стрижнеподібних дефектів, пластинчастих утворень та ін. [5]. Як показує аналіз різних досліджень, концентрація великих преципітатів при довготривалих відпалах досягає величини  $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ , малих преципітатів  $\sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , мілких дислокаційних петель  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ , а електрично активних термодонорів  $\sim (3 \div 5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  і термоакцепторів  $\sim 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . Наведені величини отримано різними методами: електронна мікроскопія, DLTS і ін.

Щодо рекомбінаційної активності цих дефектів, то вона менш досліджена. Рекомбінаційну активність може мати центр, який не ідентифікується структурно-чутливими методами, що утруднює пошук кореляції між структурою кристала і часом життя носіїв на мікрорівні.

Обірвані зв'язки або  $P_b$ -центри, як їх називають у ЕПР-дослідженнях, – характерні дефекти на границях поділу фаз  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ . Їх концентрація залежить від температури відпалу. На границі поділу "тонка плівка  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ " концентрація  $P_b$  дефектів невелика: приблизно один обірваний зв'язок на 100 замкнених, але на внутрішніх границях преципітатів їх концентрація може бути значно більшою. Обірвані зв'язки відповідають за швидкі стани на границях поділу фаз. Для пасивації таких дефектів ефективно використовувати водень.

Важливе значення мають заряджені дефекти, які виникають при захопленні електрона або дірки на нейтральний акцептор або донор. Пастка знаходиться в окислі, тому носій струму проходить через границю розділу. Спостерігаються також ефекти, пов'язані з локалізацією заряду в результаті порушень ґратки, що має місце при створенні преципітатів кисню.

Метою даної роботи було вивчення еволюції рекомбінаційно-чутливого параметра  $L_d$  у кремнієвих зразках, які піддавались гетеруючим і термічним обробкам, що суттєво впливали на процес преципітації кисню. На основі отриманих даних розроблено відповідні фізичні моделі.

Таблиця 1. Режими відпалів зразків Si.

Номер зразка	$T_{\text{відп.}}/t_{\text{відп.}}, \text{ } ^\circ\text{C}/\text{год}$
8	–
1	450/96
4	450/96 + 560/24
3	450/96 + 650/96
5	650/96
2	450/96 + 1050/24
6	725/96
7	450/96 + 650/96 + 1050/24

### Експеримент

Нами проведені експерименти по вивченню впливу тривалих відпалів при характерних температурах, що приводять до генерації і розпаду термодонорів, на величину довжини дифузії нерівноважних носіїв струму. Режими термообробок наведено у таблиці 1.

На рис.2 наведено відповідні дані, з яких видно, що залежність  $L_d$  від температури відпалу – складна. Величина  $L_d$  змінюється у процесі росту/розпаду преципітатів.

Подальші експерименти проводились у напрямку розробки і дослідження методів гетерування, які б дозволили збільшити час життя носіїв струму і визначити основні механізми впливу різного стану кисню у пластинах Si на процес рекомбінації нерівноважних носіїв. Досліджувались пластини Cz-Si КДБ-10 (100). Після стандартних обробок поверхні, що включали шліфовку, полірування і хімічні обробки, пластини розділяли на 2 партії по 20 пластин у кожній. Перша партія

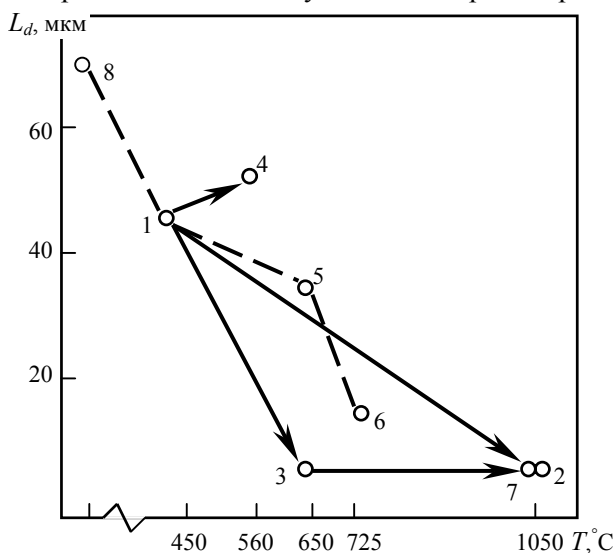


Рис.2. Залежність параметрів  $L_d$  і  $\tau$  від режимів термообробок (див. таблицю 1). Штриховими лініями з'єднано точки, що відповідають одностадійному відпалу, суцільними – дво- і тристадійним. Цифри біля точок – номери зразків.

була контрольною, а друга проходила цикл попередніх термічних обробок, які імітували технологічний процес виготовлення біполярних інтегральних схем. Проводились виміри параметра  $L_d$  методом спектральних залежностей поверхневої фото-е.р.с. Результати для вихідних пластин і цих пластин після гетеруючих обробок наведено на рис.3.

Нами вибрано дві гетеруючі процедури: перша включала імплантацію йонів водню, друга – нанесення плівки германію та йонно-променевого перемішування на границі поділу Ge-Si. Гетеруючі обробки виконувались з тильної сторони пластин. Після нанесення гетера проводився термічний відпал при  $T=900^\circ\text{C}$  в атмосфері аргону протягом 30 хвилин.

Вибір цих методів гетерування зумовлений різними механізмами їх дії на рекомбінаційні центри. Водень пасивує обірвані зв'язки, що можуть бути рекомбінаційно-активними, а плівка Ge ефективно гетерує металеві домішки і впливає на стан преципітатів  $\text{SiO}_2$ .

На контрольних зразках довжина дифузії близько 100 мкм, тоді як після термічних відпалів вона суттєво знижується, що зумовлено як преципітацією кисню, так і введенням додаткових домішок у процесі термообробок. Для контрольних пластин дія обох гетерних обробок є ефективною, і довжина дифузії збільшується до 190 мкм ( $\text{H}^+$ ) і 210 мкм ( $\text{Ge}+\text{Ag}^+$ ). У термооброблених пластинах гетеруючий ефект водню незнач-

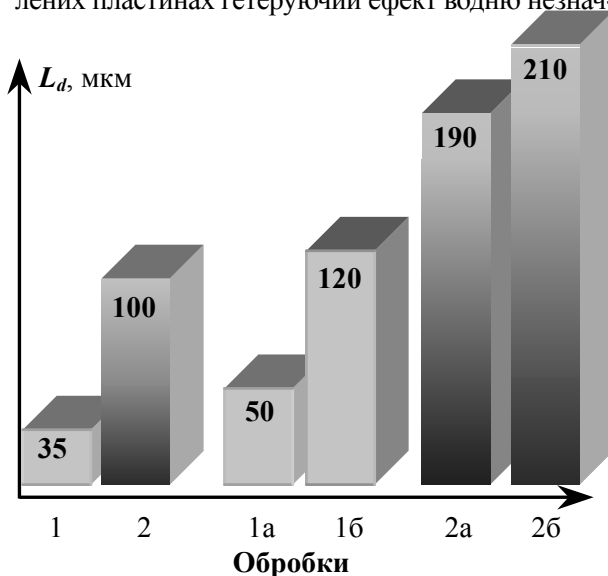


Рис.3. Значення  $L_d$  для вихідних пластин Si з високим (1) і низьким (2) вмістом кисневих преципітатів і його еволюція після гетерування імплантацією йонів  $\text{H}^+$  (1а, 2а) і плівкою Ge з йонним перемішуванням (1б, 2б). Цифри на колонках – величини  $L_d$ .

ний, тоді як плівка германію з йонним перемішуванням дозволяє істотно (у 3 рази) збільшити довжину дифузії неосновних нерівноважних носіїв струму.

### Обговорення результатів

У пластинах Si зі значною кількістю преципітатів, які діють як внутрішні гетерні центри, процеси рекомбінації визначаються захопленням і звільненням рекомбінаційно-активних домішок на преципітати. Внесок у рекомбінацію самих преципітатів незначний, що може бути пов'язано з вигином енергетичних зон на границях поділу  $\text{SiO}_2$ -Si. Наявність вбудованого у  $\text{SiO}_2$ -преципітат позитивного заряду створює енергетичний бар'єр для дірок так, що вони не в змозі взяти участь у рекомбінації поблизу преципітату. Цей ефект буде впливати по-різному на рекомбінацію у  $n$ - і  $p$ -типі матеріалу, а також зумовить залежність часу життя носіїв від рівня легування [6].

Розглянемо Cz-Si з різним станом кисню.

1. Пластини Si, які не проходили додаткову термообробку. Кисень знаходиться у міжвузловому положенні, преципітати великого розміру відсутні. Час життя визначається типом і концентрацією рекомбінаційно-активних домішок. При термообробках таких пластин створюються мікропреципітати кисню, збільшується концентрація міжвузлових дефектів, що приводить до зниження часу життя нерівноважних носіїв струму. Суттєвий вклад у рекомбінацію вносять  $\text{SiO}_x$ -включення, скупчення міжвузлових атомів з обірваними зв'язками. Збільшення часу життя можливо досягнути шляхом пасивації рекомбінаційних центрів воднем.

Нами показано, що вуглецеві алмазоподібні плівки  $a\text{-C:H}$  з високою концентрацією водню, нанесені на поверхню Si, збільшують час життя нерівноважних носіїв струму. Така плівка є резервуаром водню, який у процесі гетеруючого відпалу дифундує в об'єм Si і бере участь у пасивації рекомбінаційних центрів. Алмазоподібні плівки, які містять азот, не дають гетеруючого ефекту. Гетеруючий ефект залежить від температури відпалу і максимальний при  $T=900^\circ\text{C}$ .

Енергія зв'язку Si-H – досить значна ( $\sim 3,3$  eV) і навіть більшою за енергію зв'язку ( $\sim 2,0$  eV). При відпалах з температурою понад  $500^\circ\text{C}$  силанові зв'язки руйнуються з утворенням дуже стабільних молекул H-H ( $E\sim 4,4$  eV). При малій концентрації водню у кристалі Si термодинаміка процесів пасивації рекомбінаційних центрів буде відрізнятися.

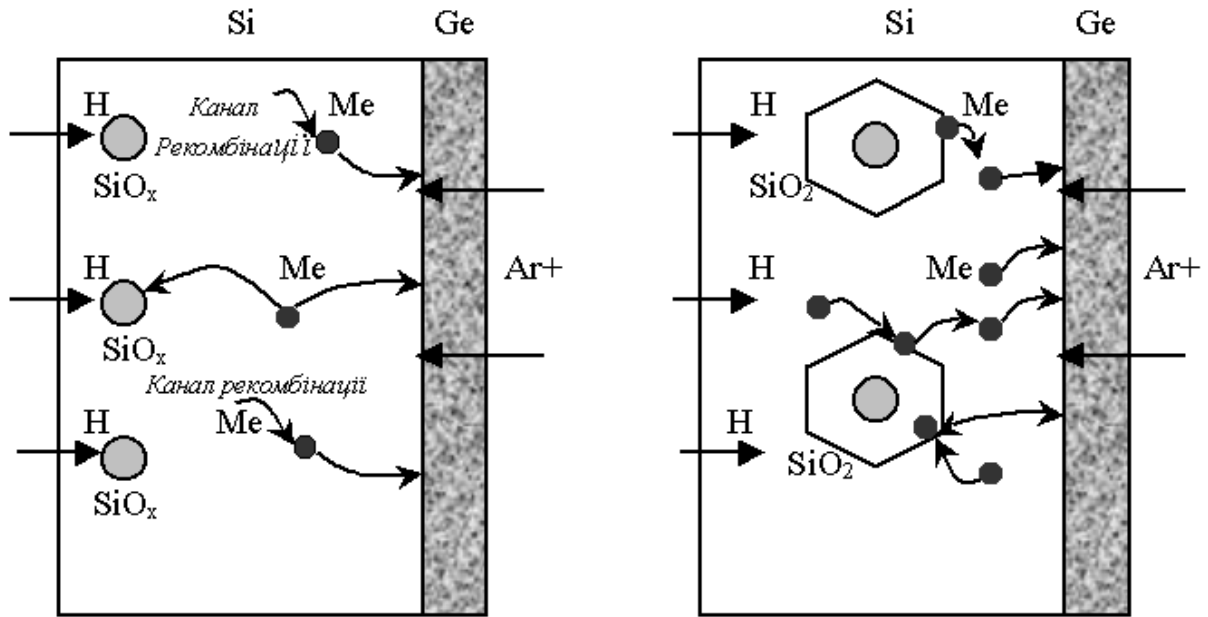
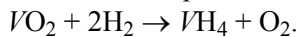


Рис.4. Модель гетерування рекомбінаційно-активних центрів за допомогою імплантації водню і плівкою Ge після йонно-променевого перемішування: пластини без внутрішніх преципітатів SiO<sub>2</sub> (а), пластини з внутрішніми преципітатами SiO<sub>2</sub> і з більшою концентрацією металевих домішок (б).

При взаємодії водню з дефектами можливе утворення ряду комплексів:

- гідрогенізована вакансія з  $E \sim 3,15$  еВ/атом;
- комплекси Н з міжвузловим атомом ( $E \sim 1,3$  еВ/атом);
- комплекси Н з акцепторними домішками ( $E \sim 2,14$  еВ/атом);
- комплекси з донорними домішками,  $E \sim 2,14$  еВ/атом.

Особливу увагу необхідно приділити комплексам водню з киснем, що знаходиться у кремнію. Міжвузловий кисень є ефективним центром для захоплення водню, що пов'язане з великим негативним зарядом місткового кисню. Розрахунки дають велику енергію ( $\sim 8$  еВ) для комплексу (H<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>O. Водень також сприяє швидкій дифузії кисню шляхом взаємодії водню з окисленою дивакансією за реакцією



Отже, дія водню не обмежується тільки пасивацією рекомбінаційно-активних дефектів, а водень може впливати і на кінетику преципітації кисню, прискорюючи його дифузію.

2. Пластини Si після термообробок, що характеризуються значною концентрацією преципітатів кисню, які можуть діяти як внутрішні гетерні центри. Також у процесі термообробок пластини додатково забруднюються рекомбінаційно-активними домішками. Отже, процеси рекомбінації пов'язані з домішками, границями поділу "преципітат SiO<sub>2</sub>-Si" і дефектами. Механізми процесів,

що протікають у таких пластинах при додаткових відпалах, дещо відрізняються від описаних вище. Більша частина кисню вже знаходиться у зв'язаному стані, і подальша зміна його стану можлива тільки при досить високих температурах ( $\geq 1200^\circ\text{C}$ ), коли розпадаються мілкі преципітати. При менших температурах потрібно враховувати тільки взаємодію преципітатів з домішками або їх розпад при дії додаткових факторів, таких, як інжекція міжвузлових атомів кремнію, або механічні напруження (стискуючі).

Керувати процесами рекомбінації у таких пластинах досить складно. Методи зовнішнього гетерування можуть бути неефективними через те, що значна кількість домішок знаходиться на внутрішніх гетерних центрах. При об'ємній концентрації великих преципітатів  $\sim 10^8$  см<sup>-3</sup> середня відстань між ними буде  $\sim 30$  мкм. Це значення і буде обмежувати довжину дифузії нерівноважних носіїв струму, що будуть рекомбінувати на таких макроцентрах. При нанесенні гетера на одну сторону пластини і подальшому відпалі домішки не можуть звільнитися з потенціальних ям поблизу внутрішніх гетерних центрів, і таке гетерування не буде ефективним. Для звільнення домішки необхідно включати додаткові фактори, які дозволять знизити потенціальні бар'єри поблизу преципітатів, або привести до їх розпаду, що звільнить домішки, які після цього можуть бути захоплені на зовнішній гетер. Рекомбінаційна активність преципітатів без домішок низька,

що зумовлене їх позитивним зарядом і наявністю вигину енергетичних зон на межах поділу Si-преципітат.

Наші експерименти показали, що ефективним методом для збільшення часу життя у термооброблених пластинах Si є нанесення плівки Ge на тильну сторону пластини з наступним перемішуванням йонами Ag<sup>+</sup>. Механізми дії такого гетера можуть бути пов'язані з двома факторами:

- механічними напруженнями, хоча при температурах гетеруючого відпалу ~900°C кремній уже пластичний. Разом з тим, наявність преципітатів приводить до зміцнення Si.
- інжекцією міжвузлових атомів кремнію, які впливають на процеси взаємодії преципітатів з рекомбінаційно-активними домішками.

Модельні уявлення про процеси, які відбуваються при гетеруванні розглянутими вище методами, узагальнено на рис.4.

#### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Borghesi A., Pivac B., Sassella A., Stella A.* Oxygen precipitation in silicon // *J. Appl. Phys.* - 1995. - **77**, No.2. - P.4169-4244.
2. *Romanyuk B.N., Popov V.G., Litovchenko V.G. et al.* Evolution of recombination parameters of "solar" monocrystalline silicon due to thermal treatments // *Functional Materials.* - 1998. - **5**, No.4. - P.555-560.
3. *Matlok J.H.* Silicon defects and their effect on integrated circuits // *Proc. Inter. Symp. "Defects in Silicon"*, May 8-13, 1983. - Pennington, USA, 1998. - P.3-28.
4. *Polignono M.L., Cerofolini G.F., Benderx H., Claeys C.* Gettering mechanisms in silicon // *J. Appl. Phys.* - 1988. - **64**, No.2. - P.869-876.
5. *Ponce F.A., Yamashita T.* Structure of thermally induced microdefects in Cz silicon // *Proc. Inter. Symp. "Defects in Silicon"*, May 8-13, 1983. - Pennington, USA, 1998. - P.105-114.
6. *Borland J.O.* The homogenization of microdefects in the bulk of silicon wafers by a three-step heat treatment // *Proc. Inter. Symp. "Defects in Silicon"*, May 8-13, 1983. - Pennington, USA, 1998. - P.236-245.