Министерство общего и высшего образования

Российской Федерации

Иркутский Государственный Университет

Физический факультет

### Кафедра электроники твердого тела

# Курсовая работа

Исследование взаимосвязи электрофизических параметров кремния полученного методом карботермического восстановления от технологии его получения.

Работу выполнил: студент группы 1431

## **Ширяев Дмитрий Анатольевич**

Научный руководитель: кандидат ф-м наук,

доцент кафедры электроники твердого тела

## **Синицкий Владимир Васильевич**

 Иркутск 1998г.

**Оглавление:**

 Введение………………………………………………………..3

1 Технология получения столбчатого мультикремния из кремния полученного методом карботермического восстановления……………………….5

2Электрофизические параметры и зависимость их от технологий производства…………………………………………………….6

3 Диффузионная длина, фотопроводимость, время жизни…………..7

3.1 Понятие времени жизни…………………………………...8

3.2 Фотопроводимость………………………………………....9

3.3 Многозарядные ловушки в полупроводниках……….…..11

4. Установка для измерения жизни неравновесных носителей заряда в полупроводниках…………………………………………….13

 Заключение…………………………………………………….14

 Использованные источники…………………………………..15

 Приложение……………………………………………………16

**Введение.**

Технология получения чистого полупроводникого кремния на данный момент отработана достаточно хорошо. Наиболее чистые материалы получают путем синтеза кремния в газовую фазу (SiCl3), последующую очистку и восстановления чистого кремния.

Данный метод достаточно дорог для солнечной энергетики, так как в солнечных элементах, где основную стоимость составляет именно используемый кремний и применение кремния восстановленного из газовой фазы приведет к такой цене, что преимущество солнечной (альтернативной) энергетики перед традиционными источниками энергии, будет можно сказать с обратным знаком.

В связи с этим, рядом научных и производственных объединений Иркутской области ведутся работы по получению более дешевых технологий получения солнечного кремния. Технология предусматривает карботермическое восстановление из чистых природных кварцитов, имеющихся в Прибайкалье, и последующую его очистку путем отмывания в различных кислотах и перекристаллизацию при различных технологических параметрах.

Возникает необходимость исследования дефектности структур, а также одержания в нем примесей и связи этих параметров с характеристиками технологических процессов.

В прошлой курсовой работе нами были поставлены и апробированы на получаемых образцах методики, позволяющие получать информацию о типе полупроводника, его электропроводности, о концентрации носителей заряда и их подвижности. Для чего использовались две методики измерения это: 1.Измерение удельной электропроводности четырехзондовым методом 2.Измерение ЭДС Холла. Полученные нами данные хорошо согласовались с табличными данными, что говорило о хорошей применимости данных методов контроля для предъявляемых требований. Прошлогодние результаты говорили о следующих особенностях первых полученных образцов: низкая подвижность меньше на два порядка табличных данных, что приводило к выводу о высоком содержании электронейтральной примесей.

 Институтом Геохимии СО РАН проводились работы по совершенствованию методик получения чистого кремния, было использовано другое сырье, которое синтезировалось в других условиях, очистка кремния методом рафинирования ; что позитивно отразилось на данных полученных нами. Так же ими получены данные химического анализа исследуемых нами образцов.

Задача настоящей курсовой работы, заключалась в дальнейшем исследовании зависимости электрофизических параметров кремния полученного методом карботермического восстановления и разработка методики, позволяющей получать данные о кинетических процессах происходящих в исследуемом кремнии.

1**. Технология получения столбчатого мультикремния из кремния полученного методом карботермического восстановления**.

В этом году институтом Геохимии СО РАН проводились работы по совершенствованию методик очистки кремния. Было использовано:

1)Другое сырье, синтезировалось в других условиях (Ирказ), где установлена специализированная печь для получения поликристаллического кремния. 2)Институт применял метод рафинирования (двойная перекристаллизация методом Стокбаргера).

3)Получены данные химического анализа как для сырья, так и для полученных образцов, что позволяет говорить о степени очистки и судить о примесях которые определяют происходящие процессы и механизмы рассеяния в полупроводнике.

4) Необходимое дробление материла можно осуществлять разными методами, но неизбежно одно, что при использовании, скажем стального молотка, в образце растет концентрация Fe. В связи с этим, для дробления был использован молибденовая насадка для пресса, молибдена мало в исходном материале, то есть его появление можно обосновать используемой в технологическом процессе насадкой.

5) Очистка кремния методом вакуумной сублимации. В атмосфере 10-3 Тор осуществляется нагрев в ростовой печи происходит испарение примесей t плав. которых меньше t плав. кремния. ≅ 1450°С. Дальше доводят температуру в печи до температуры плавления и выдерживают некоторое время для испарения более тугоплавких примесей. Затем температуру поднимают на отметку 50-70°С выше температуры плавления для испарения еще более тугоплавких примесей и выдерживают в этом режиме некоторое время. Скорость роста при этом лежит около 0.8 см/час.

 Рис.1

После роста, получаем кремний, который имеет области монокристалличности схематично изображенные на рис.1. Это так называемый, столбчатый мультикремний.

**2. Электрофизические параметры и зависимость их от технологий производства.**

Электрофизические параметры образцов приведены в таблице 1.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N | Типпровод. | ρОм⋅ см | σОм-1 ⋅ см-1 | Rсм3к | nсм-3 | μсм3в⋅ с | dсм |
| 7-1 | N | 0.145 | 6.850 | 58.140 | 1.17\*1017 | 355.04 | 0.20 |
| 7-2 | N | 0.077 | 13.04 | 50.250 | 1.24\*1017 | 655.26 | 0.19 |
| 8-1 | N | 5.260 | 0.190 | 566.60 | 1.10\*1016 | 107.65 | 0.20 |
| 8-2 | N | 1.205 | 0.830 | 27.320 | 2.28\*1017 | 22.680 | 0.20 |
| 9-1 | N | 0.470 | 2.320 | 25.600 | 2.44\*1017 | 59.400 | 0.18 |
| 9-2 | N | 1.588 | 0.630 | 26.325 | 2.37\*1017 | 16.580 | 0.28 |
| 10-1 | N | 1.240 | 0.800 | 13.050 | 4.79\*1017 | 10.450 | 0.17 |
| 10-2 | N | 0.670 | 1.490 | 31.410 | 1.99\*1017 | 46.700 | 0.20 |
| 10-3 | P | 1.920 | 0.520 | 17.360 | 3.60\*1017 | 10.450 | 0.17 |
| 11-1 | P | 1.390 | 0.735 | 31.000 | 2.00\*1017 | 22.300 | 0.30 |
| 11-2 | P | 0.670 | 1.500 | 22.300 | 2.80\*1017 | 33.800 | 0.29 |
| 13-1\* | P | 0.274 | 3.650 | 13.890 | 4.50\*1017 | 51.000 | 0.20 |
| 13-2\* | P | 0.255 | 3.920 | 25.000 | 2.50\*1017 | 98.000 | 0.17 |
| 14-1 | P | 0.192 | 5.200 | 9.8750 | 6.30\*1017 | 51.350 | 0.14 |
| 14-2 | P | 0.165 | 6.060 | 6.3900 | 9.78\*1017 | 38.720 | 0.16 |
| 15-1 | P | 0.181 | 5.525 | 4.5400 | 1.38\*1018 | 25.080 | 0.15 |
| 15-2 | P | 0.260 | 3.846 | 4.6800 | 1.34\*1018 | 18.000 | 0.12 |
| 16-1\* | P | 0.094 | 10.70 | 6.2000 | 1.00\*1018 | 66.340 | 0.26 |
| 16-2\* | P | 0.104 | 9.590 | 7.4500 | 8.39\*1017 | 71.440 | 0.24 |
| 21-1\* | P | 0.094 | 10.64 | 8.4700 | 7.38\*1017 | 90.100 | 0.20 |
| 21-2\* | P | 0.089 | 11.24 | 8.8100 | 7.10\*1017 | 99.000 | 0.20 |
| 21-4\* | P | 0.093 | 10.72 | 8.1300 | 7.69\*1017 | 87.200 | 0.20 |

 Таблица 1 \*-образец перекристаллизован два раза

Анализ результатов позволяет сделать некоторые выводы о зависимости от параметров:

1. В образцах, которые были перекристаллизованы два раза ощутимо меньше удельная электропроводность ρ, по сравнению с предыдущими образцами.

2) У этих образцов выше подвижность, что позволяет говорить о меньшем количестве примесей; о более глубокой очистке при данном методе.

В данных химического анализа [[1]](#footnote-1), можно видеть:

1. Содержание всех элементов, кроме бора и фосфора, в сырье выше, чем в образцах очищенных кристаллизацией.
2. Бор и фосфор не изменяют свой концентрации при росте кристалла из сырья, и эта концентрация составляет приблизительно 1017 см-3, этот порядок совпадает с порядком величины концентрации носителей заряда в образцах. Это позволяет сделать вывод, что тип полупроводника и концентрацию носителей заряда в нашем случае определяет именно бор и фосфора.

**3. Диффузионная длина, фотопроводимость,**

 **время жизни.**

Для полного исследования образцов кремния на предмет применимости их в качестве солнечных элементов, недостаточно всех вышеупомянутых методов, позволяющих контролировать основные электрофизические параметры. Необходимо представлять кинетику происходящих в полупроводнике процессов. Основой кинетической характеристикой (7) полупроводниковых материалов является диффузионная длина пробега: длина L на которой δp или δn уменьшаться в e раз в отсутствии внешнего поля. Прямым методом это измерить в нашем случае затруднительно из-за большого количества примесей. Поэтому наша задача измерить время жизни неравновесных носителей заряда τ.

**3.1 Понятие времени жизни неравновесных носителей заряда.**

В полупроводнике (5,7) под влиянием внешнего воздействия концентрации электронов и дырок могут изменяться на много порядков. При термодинамическом равновесии действует принцип детального равновесия, который говорит:

 ϑ12=ϑ21 (1.1)

При внешних воздействиях этот принцип нарушается и появляется компонента ϑ12’. При этом в зонах появляются неравновесные носители заряда с концентрациями:

 δn=n-n0 δp=p-p0 (1.2)

Если в полупроводнике нет электрического тока, то изменение концентрации электронов и дырок, при внешнем воздействии, выглядит так:

 dδn/dt = Gn-Rn dδp/dt = Gp-Rp (1.3)

 Gn , Gp – означает темп генерации

 Rn , Rp – соответственно темп рекомбинации

Для количественного описания приводится схема кинетики неравновесных электронных процессов применяется понятие среднего времени жизни неравновесных электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне:

 Rn=(n-n0)/τn Rp=(p-p0)/τp (1.4)

Иначе говоря, 1/τ есть вероятность исчезновения одного избыточного заряда из одной зоны в единицу времени в следствии рекомбинации

 dδn/dt = Gn-δn/τn dδp/dt = Gp-δp/τp (1.5)

Стационарные концентрации неравновесных носителей заряда, устанавливающиеся после длительного воздействия внешней генерации, равны

 (δn)s =Gnτn (δp)s = Gpτp (1.6)

Величины τn τp зависят от физических особенностей элементарных актов рекомбинации электронов и дырок. При этом τn и τp , вообще говоря, могут сами зависеть от неравновесных концентраций δn и δp , а также от температуры. Поэтому τn и τp не являются характеристиками данного полупроводника , но зависят еще от условий опыта. Если δn=δp, то и времена τn τp равны, и мы имеем единое время жизни электронно-дырочных пар τ=τn=τp.

**3.2 Понятие фотопроводимости.**

 Простейший способ создания неравновесных носителей заряда состоит в освещении полупроводника. Возникновение неравновесных носителей проявляется в изменении электропроводности полупроводника (фотопроводимость). Электронные переходы при оптической генерации могут быть различными. Если энергия фотонов hω ≥ Eg , те неравновесные электроны и дырки образуются вследствие возбуждения электронов из валентной зоны в зону проводимости (собственная оптическая генерация, собственная фотопроводимость). Однако при наличии примесей фотопроводимость может возникать и при hω ≤ Eg . Оптическая генерация электронов и дырок обязательно сопровождается дополнительным поглощением света. Собственное поглощение света, наблюдается при hω ≥ Eg и связано с переходами зона-зона и образованием пар. Примесное поглощение, связанное с возбуждением электронов и дырок с примесных уровней в зоны. Поглощение в собственной полосе частот обычно на много порядков больше поглощения в примесной зоне.

 Темп оптической генерации связан с коэффициентом поглощения света

 G=υ(ω)γ(ω)I(x) (2.1)

υ(ω)-квантовый выход внутреннего фотоэффекта, равный числу носителей заряда, рождаемых в среднем одним поглощенным фотоном

I(x) - монохроматический световой поток, рассчитанный на единицу поверхности.

 γ(ω) - коэффициент поглощения света.

В общем случае g различно в разных точках полупроводника (неоднородная генерация). Изменение проводимости полупроводника обусловлено тем, что при освещении изменяется как концентрация электронов и дырок, так и их подвижность. Однако относительное влияние обоих этих причин может быть весьма различным. Действительно, возникающая в результате поглощения пара электрон-дырка получает некий квазиимпульс и энергию (hω-Eg).Пусть, для простоты, энергия передается только одному из фотоносителей, скажем электрону (что имеет место при сильном различии масс Mn и Mp). Эта избыточная энергия затем растрачивается вследствие взаимодействия фотоэлектрона с решеткой, и через некоторое время, порядка времени релаксации энергии τе, средняя энергия фотоэлектрона принимает значение, соответствующее температуре решетки. Аналогично, равновесное распределение квазиимпульса фотоэлектронов устанавливается за время порядка времени релаксации импульса τр. Если τе<<Tn, где Tn-время существования фотоэлектрона в зоне, то фотоэлектроны успевают “термализоваться”, т.е. приобрести такое же распределение по энергиям и квазиимпульсам, как и равновесные электроны. В этом случае подвижности не изменяются, а фотопроводимость обусловлена только изменением концентрации электронов и дырок и равна

 δσ = e(μpδp+μnδn) (2.2)

Если, напротив τе≥Тn, то за время своего существования фотоэлектроны не успевают термализоваться и при освещении изменяются и концентрации фотоносителей, и их подвижности.

 dδσ/dt = e(μp+μn)g-δσ/τфп. (2.3)

где τфп=(μpδp+μnσn)/(μpδp/τp+μpδp/τp) (2.4)

Из уравнения 2.3 видно, что характерное время τфп есть время релаксации фотопроводимости, которое определяет темп установления и затухания δσ.

В стационарном состоянии фотопроводимость (δσ),равна

 (δσ)s = e(μp+μn)gτфп (4.5)

Отсюда видно, что чем больше τфп, тем больше и (δσ)s,т.е. тем выше чувствительность фотопроводника. Однако при этом будет и больше время затухания (установления) фотопроводимости, т.е. будет больше инерционность

фотопроводника. С этим противоречием между чувствительностью и быстродействием приходиться считаться при разработке фотосопротивлений для технических целей.

**3.3 Многозарядные ловушки в полупроводнике.**

В случае многозарядных примесных атомов (или дефектов), создающих несколько энергетических уровней, результирующий темп рекомбинации будет равен сумме темпов рекомбинации через каждый из этих уровней (7). Если известны положения всех уровней и известны коэффициенты захвата электронов и, соответственно, дырок для каждого уровня, то можно определить неравновесные степени заполнения каждого уровня и найти результирующий темп рекомбинации (а, следовательно, и времена жизни электронов и дырок).

Существенной особенностью рекомбинации через многозарядные ловушки является то, что при изменении температуры или равновесной концентрации электронов может происходить изменение зарядового состояния ловушек, что равносильно изменению природы центров рекомбинации.

 Рис.2 Рис.3

Уравнения, описывающие кинетику процесса:

dn/dt= kβI-γn n(M-n)+γnmNcm (3.1)

dm/dt= γn n (M-n)-γnmNcm-γpmp+γpPνm(M-m) (3.2)

dp/dt= kβI-γpmp+γp(M-m)Pνm (3.3)

Для полноты системы уравнений:

Δn+Δm=Δp (3.4)

В стационарном случае имеем:

dm/dt=0 γn[n(M-m)-mNcm]=γp[mp-(M-m)Pνm] (3.5)

**4. Установка для измерения жизни неравновесных носителей заряда в полупроводниках.**

В данной работе описана установка[[2]](#footnote-2) для определения времени жизни в низкоомных полупроводниках(5). Действие установки основано ни измерении частотной зависимости нестационарной фотопроводимости полупроводникового образца, возбуждаемой и.к. -светодиодами и измеряемый с использованием синхронного детектирования. Действие и.к-излучения, модулированного прямоугольными импульсами на полупроводниковый образец приводит к возникновению в нем фотопроводимости. Ее спад и нарастание будем считать экспоненциальными. Эффективное время спада фотопроводимости при этом можно считать равным эффективному времени жизни τ неравновесных носителей заряда.

  График 1

Зависимость постоянного выходного напряжения от частоты входного синусоидального напряжения имеет вид как на графике 1.

U(f) = U0[1-2τf th(2τf)-1 (4.1)

U(f0) = 0.8U0 (4.2)

τ = (10f0)-1 = T0 (4.3)

Таким образом, определив частоту входного сигнала f0, при котором U(f0) = 0.8U0, можно определить время жизни неравновесных носителей. Нужно отметить, на сложность, которая возникла в процессе работы. В связи с большой концентрацией примесей и образованием ловушек кинетика спада и нарастания фотопроводимости сильно замедлена по сравнению с ожидаемыми данными. В этом направлении автор и планирует работать в следующем году.

**Заключение.**

Итак, из всего вышесказанного видно:

1. Методики измерения, поставленные нами в прошлом году и используемые нами в этой курсовой работе, хорошо работают, и те данные, которые получаем по этим методикам, хорошо согласуются со справочными данными по кремнию.
2. Качество получаемого материала в сравнении с прошлогодними результатами заметно растет по многим важным для применимости этого материала параметрам. Что говорит, о хороших перспективах в направлении совершенствования технологий получения чистого солнечного кремния.

3) Предварительное испытание схемы позволяющей определять времена прошли успешно и можно сделать предположения о применимости ее в качестве метода контроля кинетических процессов происходящих в кремнии. В следующем году будет продолжена работа по отладки схемы и отладки ее усилительной части, а также постановки методики измерения времени жизни неравновесных носителей заряда.

**Использованные источники:**

*1.А.И.Непомнящих. Рост кристаллов. Курс лекции. ИГУ. 1997.*

*2.Л.П.Павлов. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов.Москва. «Высшая школа”. 1975.*

*3.Под редакцией К.В.Шалимов. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам. Москва.”Высшая школа”. 1968.*

*4.А.С.Стильбанс.Физика полупроводников. Москва.”Советское радио”. 1967.*

 *5. Под редакцией И.К.Кикоина.Справочник.Таблица физических величин. Москва.”Атомиздат”.1976.С.467-505.*

 *6. Постников В.С., Колокольников Б.М., Капустин Ю.А., Установка для измерения времени жизни неравновесных носителей заряда в полупроводниках-ПТЭ 1988 N2.*

 *7. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г., Физика полупроводников. М. "Наука" 1990 С. 246-258.*

1. См. приложение 1

 Результаты визуально полуколичественного атомно-эмиссионого анализа образцов Si

 Результаты масс-спектрометрического анализа P и B 10-4 % [↑](#footnote-ref-1)
2. См. приложение 2 Принципиальная схема устройства. [↑](#footnote-ref-2)