

PACS numbers: 88.40

Комплексні дослідження кристалічного матеріалу для сонячної енергетики

В. Г. Литовченко, Б. М. Романюк, В. Г. Попов, В. П. Мельник,
О. С. Оберемок, В. П. Кладько, І. П. Лісовський, В. В. Стрельчук,
В. В. Черненко, В. О. Шаповалов*

*Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41,
03218 Київ, Україна*

**Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Боженка, 11,
03680 Київ, Україна*

Наведено дані комплексного дослідження кристалічного матеріалу для сонячної енергетики від різних виробників, яке включає використання таких методів: рентгенівська дифрактометрія (вивчення типу та кількості дефектів), мас-спектроскопія (визначення концентрації легуючих та рекомбінаційно-активних домішок), інфрачервона спектроскопія (визначення типу та зв'язаного стану кисню), спектроскопія поверхневої фото-е.р.с. та інші фотоефекти (для визначення характеристик fotocутливості сонячного матеріалу), а також локальна спектроскопія комбінаційного розсіяння (визначення механічних напружень та їх просторовий розподіл). Встановлено, що кристалічні зразки матеріалів для сонячної енергетики різних виробників можуть відрізнятися по fotocутливості на порядки величин, попри те, що їх домішковий склад відрізняється незначно. Обговорюються можливі причини, які приводять до деградації часу життя нерівноважних носіїв заряду.

Приведены результаты комплексных исследований кристаллического материала для солнечной энергетики разных производителей, включающие использование следующих методов: рентгеновская дифрактометрия (изучение типа и концентрации дефектов), масс-спектроскопия (определение концентрации легирующих и рекомбинационно-активных примесей), инфракрасная спектроскопия (определение типа и связанного состояния кислорода), спектроскопия поверхностной фото-э.д.с. и другие фотоэффекты (для определения характеристик fotocувствительности солнечного материала), а также локальная спектроскопия комбинационного рассеивания (определение механических напряжений и их про-

странственного распределения). Установлено, что образцы солнечного кремния разных производителей могут отличаться по фоточувствительности на порядки величин, несмотря на то, что их примесный состав отличается незначительно. Обсуждаются возможные причины, приводящие к деградации времени жизни неравновесных носителей заряда.

Data of complex investigation of the crystalline material for solar energetics of various manufacturers are presented, including use of X-ray diffractometry (investigation of the defect type and concentration), mass-spectrometry (obtaining of doping and recombination-active impurity concentration), infrared spectrometry (detecting of the type and oxygen bonding state), surface photovoltage spectroscopy and other photo-effects (to determine the characteristics of solar material photo-sensitivity), as well as the local Raman spectroscopy (determination of mechanical stresses). It was determined that the samples of solar silicon of various manufacturers may differ by photo-sensitivity by orders of the value, though the impurity content differ insignificantly. Probable reasons of this effect are discussed.

Ключові слова: матеріали для сонячної енергетики, сонячний фотоперетворювач, діагностика, електрофізичні параметри, механічні напруження.

(Отримано 10 лютого 2011 р.)

1. ВСТУП

Вирішення енергетичних проблем, що стоять перед людством, можливе при умові розвитку екологічно-чистих, відновлюваних джерел енергії. На одному з перших місць стоїть використання сонячної енергії. Зараз використовується як пряме перетворення сонячної енергії в тепло, так і перетворення її в електричну енергію. Понад 92% сучасних фотоперетворювачів використовують кремнійовий матеріал: монокристалічний, полікристалічний або аморфний. За рахунок фотоперетворення сонячної енергії в світі виробляється біля 9 ГВт електроенергії, що складає 0,15% всієї світової енергетики. Ця цифра в найближчі роки може досягти 10%, що складе біля 100 ГВт. Виробництво кремнію для сонячної енергетики складає біля 30000 тон на рік, і з кожним роком зростає [1, 2].

Основною проблемою, яку слід вирішити для ефективного використання фотоперетворювачів сонячної енергії, є зменшення вартості одного ватту енергії за рахунок збільшення ефективності фотоперетворення та зменшення вартості матеріалів і технологій виготовлення сонячних батарей. Вартість сонячних фотоперетворювачів ціна матеріалу складає понад 30%, так що зменшення вартості кремнію, поліпшення його параметрів, зменшення частки вартості матеріалу у загальній вартості сонячних модулів дасть змогу досягти поставлених задач.

В даній роботі ми наводимо результати комплексного дослідження кристалічного матеріалу для сонячної енергетики від різних виробників, яке включає використання методів, чутливих до домішкових, структурних та рекомбінаційних параметрів. Аналізуються виявлені закономірності та особливості впливу домішкового складу на основні параметри досліджуваного матеріалу.

2. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЇ СОНЯЧНОГО КРЕМНІЮ

В даний час найбільш розповсюдженим є метод виробництва полікристалічного кремнію (первинна сировина для подальшої очистки та отримання зливків) з використанням процесу хімічного осадження полікремнію з газової фази SiCl_3 (Сіменс-процес) [3]. В цьому процесі зливки полікремнію отримують водневим відновленням трихлорсиланів (ТХС) при високій температурі. При цьому полікремній осаджується на стрижні-затравки, розміщені в реакторі. Необхідно зазначити, що, незважаючи на свою розповсюдженість і відлагодженість, Сіменс-процес є дуже енергозатратною технологією. Крім того, використання ТХС пов'язано зі значними екологічними ризиками. В зв'язку з цим існують певні обмеження по розташуванню таких підприємств і їх віддаленості від населених пунктів.

Останнім часом активно розвиваються альтернативні методи отримання кремнію, які направлені на зменшення його вартості і поліпшення екологічної безпеки технологічного процесу [4, 5, 6]. На схемі рис. 1 зображено основні напрямки виробництва сонячного кремнію, які відрізняються як вихідною сировиною, так і методами очистки сировини і кремнію від домішок. Особлива увага приділяється розвитку процесів отримання кремнію безпосередньо з чистого кварцу. Для керування процесами преципітації кисню, зменшення концентрації точкових дефектів, збільшення механічної міцності кремнійових пластин активно розвиваються технологічні процеси, в яких в кремній вводиться домішка азоту [7, 8].

При розробці технологічного процесу отримання кремнійового матеріалу, який максимально задовольняє вимогам сонячної енергетики по електрофізичним параметрам і по вартості, необхідно використовувати комплекс вимірювальних методів. Ряд методів включено в міжнародні стандарти (ASTM) і забезпечують вимірювання основних параметрів кремнію. До таких методів слід віднести:

- інфрачервону (ІЧ) спектроскопію;
- рентгенівську дифрактометрію;
- вимірювання часу життя нерівноважних носіїв заряду;
- спектроскопію глибоких рівнів;

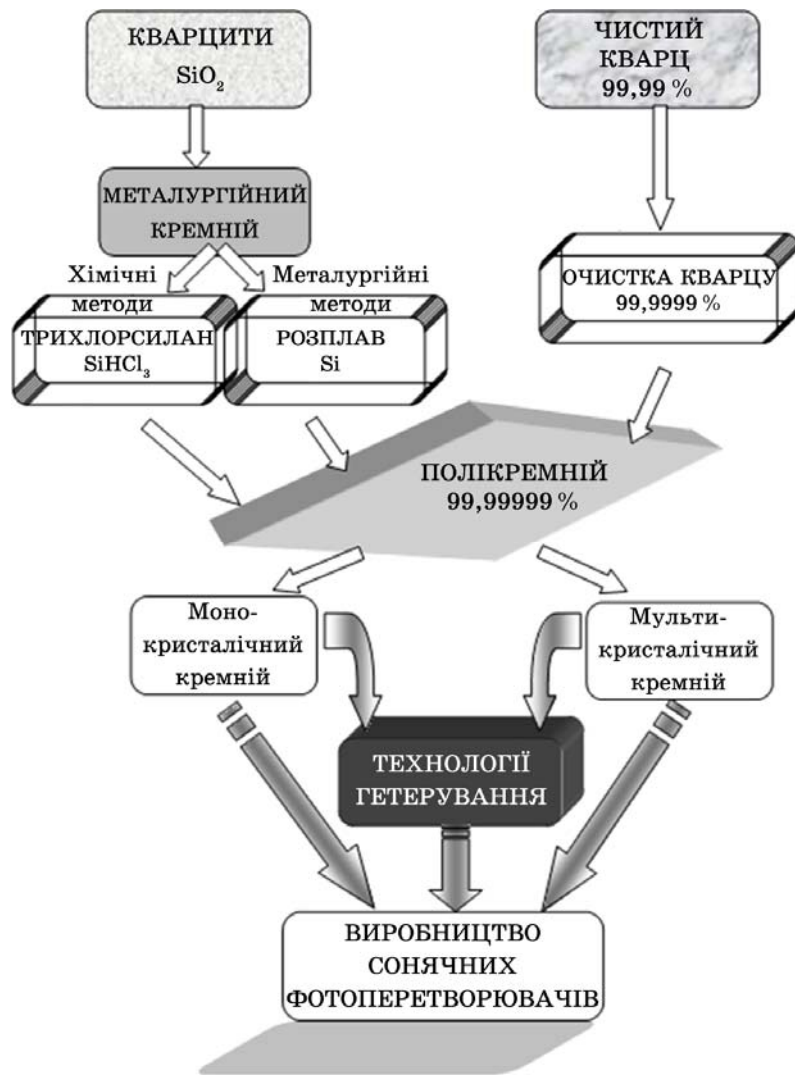


Рис. 1. Схематичне зображення основних технологічних етапів отримання чистого кремнію для сонячної енергетики.

- вимірювання електропровідності;
- мас-спектрометрію.

Інші методи (зокрема, електронна і тунельна мікроскопія, електронний і ядерний парамагнітний резонанс, фотолюмінесценція, нейтронно-активаційний аналіз, фотоелектронна спектроскопія та деякі інші) доцільно використовувати для встановлення детальних механізмів взаємодії дефектів, домішково-дефектних комплексів, природи центрів розсіювання носіїв заряду та ін.

Звичайно висока якість вихідного кремнію є необхідною, але недостатньою умовою отримання високоефективних фотоперетворювачів. На стадії виготовлення сонячних елементів (СЕ), а також в процесі їх експлуатації відбуваються деградаційні процеси, які залежать від внутрішнього дефектно-домішкового стану кремнію. Зокрема, в процесі формування *p-n*-переходу, контактів, просвітлюючих покриттів в кремній вносяться додаткові домішки, а при високотемпературних обробках змінюється структура внутрішніх дефектних центрів (мікропреципітатів кисню, вакансій, міжвузлових атомів), що також сприяє зниженню ефективності фотоперетворювачів і деградації їх параметрів. В зв'язку з цим необхідно використовувати гетерні процедури, які забезпечують додаткову очистку пластин від домішок та дефектів [9].

В даній роботі було вибрано зразки монокристалічного та мульткристалічного кремнію, який використовується для виробництва сонячних елементів і виробляється на різних підприємствах (як в Україні, так і за кордоном), а також зразки кремнію, що використовується для виробництва інтегральних схем (пластини діаметром 300 мм). Зразки були пронумеровані без зазначення фірми-виробника. Ідеєю роботи було використання комплексу методик для характеристики кремнію з метою пошуку взаємозв'язку різних параметрів і їх еволюції в процесі активних технологічних обробок.

В роботі досліджувались зразки *p*-типу провідності (легуюча домішка — бор) з питомим опором 1–2 Ом·см, товщиною ~ 150 мкм (використовуються для виготовлення фотовольтаїчних перетворювачів сонячної енергії) і з товщиною 800 мкм (кремній для виробництва інтегральних схем). Деякі зразки вирізались з різних час-

ТАБЛИЦЯ 1. Перелік досліджуваних зразків.

№ зразка	Тип зразка	Виробник	Орієнтація	Питомий опір, Ом·см
1	Монокристалічний	A	100	1–2
2	Монокристалічний	B	100	1–2
3	Монокристалічний	C	100	2–3
4	Монокристалічний (для ІС)	D	100	10
5	Мульткристалічний	E		0,5–2,0
6	Монокристалічний	F	100	2–3
7	Монокристалічний	F	100	2–3

тин зливка, проводилась їх двостороння поліровка для вимірювання спектрів інфрачервоного (ІЧ) поглинання. Для вимірів ІЧ поглинання товщина зразків складала 2 мм. Також проводились вимірювання параметрів після термічних обробок в діапазоні температур 450–900°C, а також після термічної дифузії фосфору при температурі 900°C. В таблиці 1 приведено перелік зразків, які досліджувались при виконанні цієї роботи.

Комплексні дослідження проводились з залученням ряду методик: мас-спектрометрії, інфрачервоної спектроскопії, комбінаційного розсіювання світла, спектральних залежностей поверхневої фото-е.р.с. Більш детальний опис методик наведено в наступних розділах.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Мас-спектрометричні методи дослідження кремнію (дослідження домішкового складу кремнію)

Розглянемо результати експериментів, отримані за допомогою різних методів.

Відомо, що домішки металів, які потрапляють в кремнієвий матеріал як в процесі вирощування, так і в технологічному процесі виготовлення СЕ, істотно зменшують час життя нерівноважних носіїв заряду. З рис. 2 видно, що до сильної деградації ефективності СЕ призводять такі рекомбінаційно-активні домішки, як Мо, Nb, Zr, W, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co вже починаючи з концентрацій порядку $10^{12} \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В той же час такі домішки як Al, Ni та Cu починають помітно впливати на СЕ лише при концентраціях $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Найбільш «проблемними» домішками для видалення з кремнію є домішки з великою розчинністю, зокрема бору та фосфору. Проте, якщо сумарна концентрація всіх домішок в сонячному кремнії не перевищує 1 ppm, то це не призводить до суттєвого зменшення ефективності сонячних елементів.

Як відомо, найбільш чутливими методами визначення домішкового складу в кремнії є мас-спектрометричні методи: мас-спектрометрія вторинних іонів (SIMS), мас-спектрометрія вторинних пост-іонізованих нейтральних часток (SNMS), мас-спектрометрія тліючого розряду (GDMS), мас-спектрометрія індуктивно-зв'язаної плазми (ICPMS) та нейтронно-активаційний аналіз (NAA). Ідентифікація тієї чи іншої домішки та визначення її концентрації в кремнії пов'язана з конструктивною реалізацією методу аналізу в окремо взятому приладі. Принциповою відмінністю мас-спектрометричних методів аналізу є спосіб утворення іонів досліджуваних елементів.

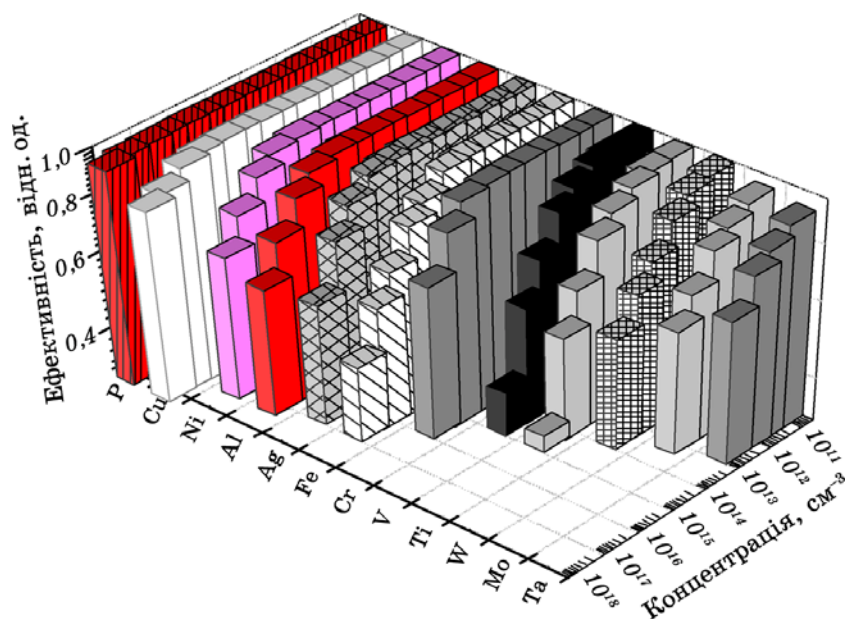


Рис. 2. Залежності ефективності сонячних елементів від концентрації забруднюючих домішок.

Утворення іонів, що аналізуються в методі SIMS відбувається внаслідок одночасного вибивання і іонізації атомів зразка пучком первинних іонів. Досить висока локальність та латеральна роздільна здатність SIMS-приладів дозволяють створювати елементні карти домішок на досліджуваних поверхнях кремнію. Також прилади SIMS забезпечують ефективний контроль розподілу домішок в кремнієвих пластинах на всіх етапах створення сонячних елементів. В динамічному режимі аналізу домішкового складу кремнію чутливість SIMS-приладів досягає 10^{12} см^{-3} для багатьох елементів.

В GDMS методі іони розпиленіх елементів кремнієвого зразка утворюються при зіткненні нейтральних атомів з метастабільними іонами аргону в тліючому розряді (тиск $\sim 10^{-1} - 10^0$ мбар) внаслідок пенінгівської іонізації. Розпилення зразка відбувається іонами аргону, породженими сильним електричним полем поблизу поверхні, внаслідок ударної електронної іонізації (катодне розпилення). Іони потрапляють в аналітично-реєстраційний тракт внаслідок дії на них зовнішніх електростатичних полів і сил, зумовлених газодинамічними потоками. Чутливість методу сягає 10^{12} см^{-3} . Формування іонів, які аналізуються, практично не залежить від параметрів матриці. Існує можливість проводити кількісний мультиелементний аналіз при наявності стандартів.

В даній роботі проводився порівняльний аналіз кількості домішок в сонячному кремнії різних виробників методом мас-спектрометрії тліючого розряду. Виміри виконувались за допомогою приладу «Element GD» (Thermo Fisher Scientific, Німеччина, Бремен). Прилад налаштовувався таким чином, щоб отримати максимальну чутливість до сигналу кремнійової матриці та сигналів від інших досліджуваних елементів. Забруднення поверхневих шарів видалялося попереднім 10-хвилинним розпиленням поверхні.

ТАБЛИЦЯ 2. Результати вимірювань домішкового складу кремнію.

Елемент	A	B	C	D	E	F6	F7
	Концентрація, ppm						
B	0,5632	1,3070	0,7249	0,1665	0,7909	1,2379	1,5661
F	0,0361	0,0301	0,0338	0,0363	0,0674	0,0757	0,0640
Na	1,0810	0,2184	0,1771	0,1556	0,0534	0,9700	0,6377
Mg	0,0012	0,0014	0,0013	0,0020	0,0016	0,0019	0,0215
Al	0,0056	0,0033	0,0033	0,0056	0,0032	0,0054	0,0674
P	0,0445	0,0269	0,0120	0,0167	0,0196	0,0554	0,1491
Ti	0,0000	0,0002	0,0001	0,0001	0,0000	0,0002	0,0031
V	0,0003	0,0001	0,0001	0,0003	0,0003	0,0000	0,0004
Cr	0,0168	0,0069	0,0064	0,0063	0,0038	0,0005	0,0158
Mn	0,0266	0,0181	0,0181	0,0138	0,0159	0,0382	0,0579
Fe	0,5177	0,3895	0,2977	0,2539	0,0540	0,0631	8,6756
Co	0,0003	0,0003	0,0009	0,0016	0,0009	0,0000	0,0019
Ni	0,0037	0,0017	0,0025	0,0123	0,0048	0,0285	0,0272
Cu	0,4440	0,3693	0,3124	0,3010	0,0291	0,4237	47,4101
Zn	0,3668	0,2182	0,1158	0,1140	0,0544	2,4662	0,9574
Ag	0,0133	0,0134	0,0105	0,0087	0,0110	0,0147	0,0066
Au	0,0024	0,0014	0,0026	0,0011	0,0019	0,0031	0,0000
Pb	0,5169	0,2610	0,1620	0,1020	0,0787	1,6586	0,5766
Σ без бора	3,0772	1,5602	1,1566	1,0313	0,4000	5,8052	58,5232

Середня швидкість розпилення кремнію складала 20 нм/с.

В таблиці 2 наведено результати вимірювань домішкового складу кремнію. Як видно з таблиці, сумарна концентрація домішок в пластинах серій *B*, *C*, *E* приблизно однакова. Концентрація домішок в кремнії (серії *D*), що використовується для виробництва інтегральних схем, є значно (в 2–10 разів) меншою, ніж у кремнії для сонячної енергетики. Пластини серії *A* і *F6* мають значно вищий показник сумарного рівня домішок (3,1 і 5,8 ppm відповідно). Ці пластини мають більший вміст: Na — в 15–18 разів, Al — в 2 рази, Cu — в 1,5 рази, Pb — в 2–6 раз (в порівнянні з зразками *B*, *C*, *E*). Особливо значною є концентрація Zn в зразках серії *F6*.

Слід зазначити що проведення технологічних процедур на пластинах серії *F6* при формуванні *p-n*-переходу призводить до різкого збільшення концентрації заліза (8,7 ppm) та міді (47,4 ppm). Такий вміст домішок суттєво перевищує допустимий рівень для отримання фотоперетворювачів з високою ефективністю (рис. 2).

Дослідження рівня поверхневих забруднень (аналіз поверхневого шару товщиною близько 3 нм) домішками було проведено для пластин серій *B*, *C* і *D* після видалення поверхневого порушеного шару товщиною 20 мкм. Для дослідження використовувався метод часопротіної мас-спектроскопії вторинних іонів (установка ION-TOF V, ФРН).

На рисунку 3 наведено гістограми поверхневої концентрації домішок. Рівень поверхневих забруднень в пластині *D* (електронний кремній) на 1–3 порядки величини нижчий, ніж в пластинах «сонячного кремнію». Слід також відмітити, що пластини серії *B* ма-

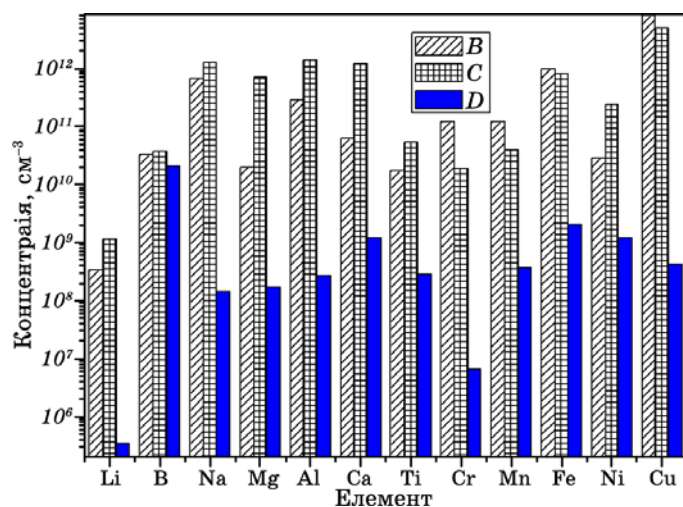


Рис. 3. Гістограми поверхневої концентрації актуальних для сонячного кремнію домішок на пластинах серій *B*, *C*, *D*.

ють менший вміст домішок, особливо це стосується дуже шкідливих домішок Ti, Mg, Na.

3.2. Аналіз даних по вимірюванню часу життя нерівноважних носіїв заряду

Як відомо, кремній має відносно малі значення коефіцієнту поглинання світла, тому при застосуванні кремнієвого матеріалу в сонячній енергетиці для реалізації ефективного збирання фотогенерованих носіїв заряду необхідно забезпечити відносно великі значення дифузійної довжини L_d неосновних нерівноважних носіїв заряду в цьому матеріалі. З довжиною дифузії також пов'язаний інший важливий параметр — час життя неосновних нерівноважних носіїв заряду в об'ємі напівпровідника $\tau_v = L_d^2/D$, де D — коефіцієнт дифузії неосновних носіїв.

Відомо декілька методів визначення параметра L_d :

- метод спектральних залежностей поверхневої фото-е.р.с. V_{ph} ;
- методи кінетики спаду фотовідгуку (фотопровідність, поглинання на нерівноважних носіях струму) в різних модифікаціях;
- метод координатних залежностей фотоструму при локальному збудженні (метод скануючого світлового зонду та його модифікації).

Проведення надійних вимірювань довжини дифузії (часу життя) неосновних нерівноважних носіїв заряду в кремнії і структурах на його основі вимагає врахування ряду особливостей. Серед них важливими є такі: 1) використання достатньо товстих зразків ($d > L_d$, d — товщина зразка); 2) проведення вимірювань на лінійній ділянці люкс-вольтової залежності, або при постійній кількості квантів збуджуючого світла в усьому спектральному діапазоні вимірювань; 3) використання коректної спектральної залежності коефіцієнта поглинання світла в Si [10].

Метод фотопровідності в його різних модифікаціях є простим, але чутливим до поверхневої рекомбінації та поверхневого прилипання нерівноважних носіїв [11].

За нашими даними, а також даними літератури (наприклад, [12]), порівняння результатів вимірювання τ_v методами спектральних характеристик поверхневої фото-е.р.с. і релаксації НВЧ-фотопровідності на різних зразках може дати різницю в значеннях τ_v , що сягають порядку величини. Метод вимірювання τ_v по поглинанню вільними носіями заряду, як показано в [12], ще більш чутливий до стану поверхні.

В оглядовій роботі [13] розглянуто ряд експериментальних результатів по визначенню τ_v в кремнії, отриманих різними методами для матеріалів з різним станом об'єму (легування різними домішками) та поверхні. Підкреслюється, що отримане в експерименті

значення τ_v завжди являє собою ефективний параметр, який включає як об'ємну, так і поверхневу компоненти. В сучасних автоматизованих установках для вимірів τ_v завжди враховуються певні параметри матеріалу (об'ємні і поверхневі), які вводяться в комп'ютерну програму розрахунку τ_v .

Наведемо наші дані по порівнянню значень довжини дифузії нерівноважних носіїв заряду L_d , на мультикристалічному кремнії (зразки серії E). Область вимірювання вибиралась на різних ділянках пластин (поблизу границь кристалітів та всередині їх). Використовувались методи спектральних залежностей поверхневої фото-е.р.с., релаксації фотопровідності (при цьому додатково використовувалась підсвітка різної інтенсивності для нейтралізації центрів прилипання), та координатної залежності фотовідгуку при збудженні локальним світловим зондом (LBIC). Результати подано в табл. 3.

З таблиці бачимо, що значення часу релаксації фотопровідності не узгоджується з даними по часу життя неосновних нерівноважних носіїв, вирахованого з даних по $V_{ph}(\lambda)$, а є вище за нього. Причиною цього ефекту є наявність аномально високого захоплення носіїв заряду на пастки, що існують в матеріалі (найбільш ймовірно — на границях зерен). В той же час, як видно з таблиці, прослідковується загальна кореляція між часом релаксації фотопровідності і часом життя носіїв: зростання одного з параметрів відповідає зростанню і другого. Оскільки відомо, що центри захоплення (пастки), як правило, пов'язані з наявністю в матеріалі структурних дефектів (границі зерен, дислокації), а останні мають також і рекомбінаційну активність (тобто, крім мілких центрів в забороненій зоні формуються і глибокі центри), то така кореляція є очікуваною.

Проведено також LBIC виміри на зразках монокристалічного Si. Показано, що форма сигналу апроксимується експонентою. Отримані значення L_d з точністю $\pm 3...5\%$ співпадають з величинами L_d ,

ТАБЛИЦЯ 3. Часи релаксації фотопровідності на зразках мульти-Si при використанні підсвітки з потужністю 70 мВт/см², в порівнянні з даними, отриманими з вимірів фото-е.р.с.

Зразок	Час релаксації фотопровідності, мкс	Час життя за даними фото-е.р.с., мкс
E1	22	4,4
E2	15,5	3,0
E3	13	3,0
E4	24	5,0

отриманими методами кінетичних залежностей фотопровідності та спектральних залежностей поверхневої фото-е.р.с. При збудженні світлом, що поглинається поблизу поверхні ($\lambda_m = 8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$), результати не змінюються.

Також проводились виміри на вихідних зразках мультикристалічного Si з малою (~30 мкм) та великою (~100 мкм) довжинами дифузії, гетерованих зразках, та зразках, оброблених в водневій плазмі. Значення L_d на вихідних зразках мульти-Si з малими довжинами дифузії, отримані за методом LBIC, значно вищі (в декілька раз), в порівнянні з даними, отриманими за методом фото-е.р.с. На експериментальних залежностях проявляються перегини, які посилюються при освітленні світлом, яке поглинається поблизу поверхні.

Таким чином, метод LBIC дає результати, що повністю відповідають даним інших методик, при його використанні на монокристалічному кремнії. Метод LBIC дає результати, що задовільно відповідають даним інших методик, при його використанні на зразках мульти-Si з великими та помірними L_d ($\geq 60-80$ мкм). При менших значеннях L_d метод LBIC дає значно завищені результати. Можливою причиною цього є вплив області просторового заряду (еквіпотенціальна поверхня границі розділу). При наявності збіднення або інверсії на поверхні (що типово для зразків p -типу з реальною поверхнею), об'ємний заряд і поле зворотно включеного бар'єру Шоткі можуть поширюватись по поверхні і приводити до появи дрейфової складової руху неосновних носіїв, що сильно завищує вимірюване L_d . Крім того, збільшується площа колекторного контакту, а це призводить до додаткових похибок при розрахунках.

Як показує аналіз наукової літератури, основним стандартизованим методом, що дозволяє отримувати надійні результати в вихідному кремнії та після різних технологічних обробок є метод спектральних залежностей поверхневої фото-е.р.с. (див. стандарт ASTM F 391-96 [14]), коли L_d входить в залежність $V_{ph}(\lambda)$ як параметр:

$$V_{ph} = V_{phm} \alpha L_d (1 + \alpha L_d)^{-1}, \quad (1)$$

де V_{phm} — значення фото-е.р.с. в області поверхневого поглинання світла, коли вона виходить на насичення і не залежить від λ , $\alpha(\lambda)$ — спектральна залежність коефіцієнта поглинання світла в кремнії (відома з літератури).

В атестованому органами Держспоживстандарту України Центрі випробувань фотоперетворювачів та батарей фотоелектричних Інституту фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова НАН України діє автоматизована установка для визначення відносних спектральних характеристик напівпровідникових матеріалів, яка дозволяє вимірювати зазначені характеристики в режимі автоматичної

ТАБЛИЦЯ 4. Значення параметрів L_d та τ_v для досліджуваних серій зразків.

Серія зразків	A	B	C	D	E	F6	F7
τ_v , мкс	1,12– 1,24	74,3– 87,2	2,39– 2,73	25,3– 33,0	3–5	1,49– 1,67	0,87– 0,94
L_d , мкм	59–62	480–520	86–92	280–320	95–124	68–72	52–54

підтримки постійного рівня енергетичної освітленості в діапазоні довжин хвиль $\Delta\lambda = 200 \div 1200$ нм з похибкою в межах $\pm 5\%$. При визначенні спектральних характеристик використовується комірка з напівпрозорим електродом, нанесеним на зйомну діелектричну підкладинку.

Результати вимірів параметрів L_d та τ_v методом спектральних залежностей поверхневої фото-е.р.с. наведено в табл. 4.

Як видно з таблиці, зразки різних виробників суттєво відрізняються за величиною довжини дифузії неосновних нерівноважних носіїв заряду, яка може досягати порядків величин. При цьому відмінність по вмісту основних домішок, що фіксувалась високочутливими мас-спектрометричними та ІЧ-спектроскопічними системами, була незначною або й зовсім відсутня. Це вказує на те, що підходи, які забезпечили високі L_d , використовують деяку важливу технологічну процедуру («ноу-хау»).

3.3. Інфрачервона спектроскопія (аналіз кисневих преципітатів та їх впливу на параметри кремнію)

Важливою «власною» домішкою в кристалах кремнію, які вирощені за методом Чохральського (Cz-Si), є кисень. Він може займати як міжвузловий стан (O_i) з концентрацією до 2×10^{18} см⁻², так і входити до складу кисневих молекулярних комплексів (O_p), зокрема створювати кремній-кисневі преципітати (SiO_2). Преципітати утворюються при вирощуванні кристалів, або в процесі технологічного циклу виготовлення приладів. Вони мають різну структуру, яка залежить від режимів термічних обробок кристалу, а також від концентрації O_i , точкових дефектів і домішок, серед яких важливу роль грають вуглець та азот. Поява преципітатів SiO_2 , як правило, призводить до виникнення локальних механічних напружень (головним чином, через різницю питомих об'ємів кремнію та кремній-кисневої фази), що, в свою чергу, може продукувати структурні дефекти в кремнійовій матриці (в тому числі і рекомбінаційно- та електро-активні) [15]. Усі ці фактори суттєво впливають на структурні та електрофізичні характеристики кремнію, механічні на-

пруження, стабільність параметрів. Тому визначення концентрації та структурного стану кисню в кристалах Cz–Si є принципово важливими, і відповідним дослідженням приділяється досить багато уваги.

Однією з методик, яка широко використовується для аналізу стану кисню та вуглецю в кремнії, є коливна ІЧ-спектроскопія. Міжнародним стандартом ASTM вона рекомендована як головний інструмент для прямого визначення концентрації міжвузлового кисню (за інтенсивністю смуги поглинання 1107 см^{-1}) та міжвузлового вуглецю (за інтенсивністю смуги поглинання 606 см^{-1}) [16]. При цьому, за даними ІЧ-спектроскопії визначається коефіцієнт поглинання α для кисню — при частоті 1107 см^{-1} і для вуглецю — 606 см^{-1} , відповідно концентрація міжвузлового кисню визначається як

$$C_o \approx 3,03\alpha \times 10^{17}, \text{ см}^{-3}, \quad (2)$$

а концентрація міжвузлового вуглецю як

$$C_c \approx 0,83\alpha \times 10^{17}, \text{ см}^{-3}. \quad (3)$$

Деякі автори у виразі (2) використовують коефіцієнт 2,45, але коефіцієнт 3,03 вважається більш реалістичним, і саме він рекомендований стандартом ASTM.

За даними ІЧ-спектроскопії можна зробити також певні висновки щодо наявності преципітатних включень та висунути гіпотези щодо їх складу та структури. Відомо, зокрема, що різні структурні типи преципітатів мають характерні смуги поглинання, які або виразно проявляються у коливному спектрі (наприклад, смуга 1225 см^{-1}), або потрапляють в область смуги поглинання міжвузлового кисню і можуть призводити до спотворення її форми (смуга 1058 см^{-1}) [17].

Для електронного кремнію стандарт ASTM рекомендує визначати концентрацію преципітованого кисню за зміною концентрації міжвузлового кисню після спеціально проведених високотемпературних обробок кристалу. Але це не дозволяє визначати концентрацію преципітованого кисню безпосередньо на певному конкретному зразку. Проблема прямого визначення концентрації преципітованого кисню може бути вирішена, якщо використовувати запропонований нами аналіз форми смуги поглинання в кремнії на валентних коливаннях Si–O зв'язку. Цей підхід був розроблений нами для випадку плівок оксидів кремнію змінного складу (SiO_x) або плівок термічного діоксиду кремнію (SiO_2) [18]. Суть підходу полягає у комп'ютерному розкладанні смуги поглинання на елементарні складові гаусової форми і подальший аналіз їх положення в

рамках моделі випадкового зв'язку, що дозволяє приписати складовим певну природу, пов'язану з фундаментальними структурними компонентами склоподібної кремній-кисневої фази — кільцями тетраедрів SiO_4 визначеної конфігурації або молекулярними кластерами $\text{Si-O}_y\text{-Si}_{4-y}$ ($1 \leq y \leq 4$). Ця ідея може бути використана і у випадку кремній-кисневої фази, преципітованої в кремнієвих кристалах, причому слід мати на увазі, що кількість і положення гаусових складових визначить кількість структурних компонентів, до яких входять атоми кисню, а інтенсивність складових визначить концентрацію кисню у певній структурній конфігурації.

Процедура математичного розкладу смуги поглинання на Si-O зв'язках в кремнії спрощується, якщо врахувати, що при кімнатній температурі смуга поглинання O_i з високим ступенем точності може бути описана гаусовим профілем з положенням максимуму $W_0 = 1107,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ та напівшириною $H_0 = 33 \pm 1 \text{ см}^{-1}$. Таким чином, при проведенні комп'ютерного розкладання смуг поглинання гаусів профіль з параметрами W_0 та H_0 задається з самого початку, і знаходяться лише додаткові складові, які потрібні для більш точного опису спектральної кривої. Спектральне положення додаткових складових і дає інформацію про структурний стан кисню в преципітованій фазі. Проведені нами дослідження зразків електронного кремнію різних виробників, в тому числі і кристалів, підданих довготривалим високотемпературним обробкам, показав [19], що у випадку присутності в кристалі кремнію розвиненої кремній-кисневої фази, остання має певну мікроструктуру — кисень входить до складу або 4- та 6-членних кілець тетраедрів SiO_4 , або слабкоокиснених комплексів SiO_2Si_2 . Відповідні дані наведені у табл. 5.

Таким чином, отримані дані по математичному розкладу смуги поглинання O_i на елементарні складові дозволяють зробити конкретні висновки про структуру кремній-кисневої фази преципітатів.

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри елементарних смуг поглинання кисню в кремнії.

Смуга	Положення максимуму, см^{-1}	Напівширина, см^{-1}	Кут зв'язку Si-O-Si	Основна структурна компонента
O	$1107,5 \pm 0,5$	33 ± 1	162°	Міжвузловий кисень
P1	1080 ± 5	26 ± 3	140°	6-членні кільця тетраедрів SiO_4
P2	1060 ± 5	23 ± 3	132°	4-членні кільця тетраедрів SiO_4
P3	1035 ± 3	25 ± 3	126°	Молекулярні кластери SiO_2Si_2

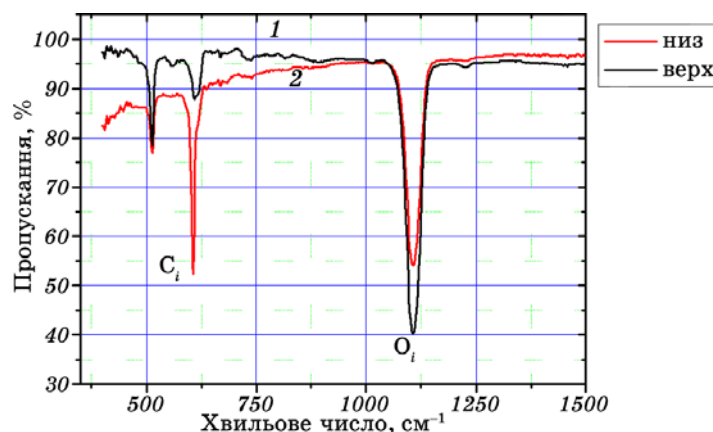


Рис. 4. Спектри пропускання зразків сонячного кремнію, вирізаних з верхньої (1) та нижньої (2) частин зливку.

В даній роботі були досліджені зразки сонячного кремнію різних виробників. Виміри зразків двосторонньо полірованого Cz–Si товщиною 0,21 см здійснювались за допомогою Фур'є спектрометра Spectrum BXII PerkinElmer. Відмінність ІЧ-спектрів для зразків різних виробників була незначною. На рис. 4 наведений типовий спектр пропускання зразків сонячного кремнію, вирізаних з верхньої (1) та нижньої (2) частин зливку.

Виявилось, що атоми міжвузлового кисню та вуглецю достатньо рівномірно розподілені в радіальному напрямку — їх концентрація по пластині однакова вздовж 5 см (розмір зразків). Концентрація як міжвузлового кисню, так і міжвузлового вуглецю в пластинах кремнію, вирізаних з верхньої і нижньої частин зливку відрізняється. Концентрація O_i — у верхній частині зливку більша (в межах $\sim 20\%$) і складає величину $\sim 1,25 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а концентрація вуглецю C_i , навпаки — у верхній частині зливку значно менша (в 5,5 разів) і становить величину $3,9 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Концентрація преципітованого кисню, визначена за (2), була досить малою — близько $1,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При цьому кремній-киснева фаза преципітатів переважно складалась з 6-членних кілець тетраєдрів SiO_4 .

Використання комп'ютерного моделювання на базі даних ІЧ-спектроскопії дозволило нам отримати геометричну картину структури кисневого преципітату в вихідних зразках (рис. 5) та зразках після технологічних відпалів (рис. 6).

Таким чином, у вихідних зразках спостерігаються області мало-напруженої фази SiO_2 (рис. 5), тоді як у відпалених зразках (рис. 6) структура кремній-кисневої фази є більш складною, що призводить

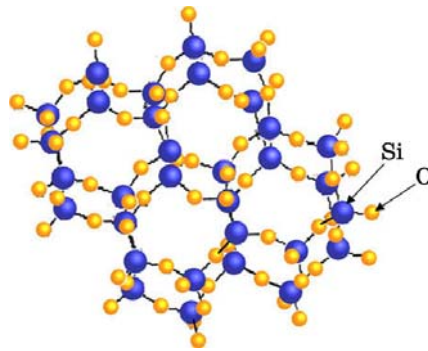


Рис. 5. Структура кисневого преципітату у вихідних зразках сонячного кремнію.

до збільшення механічних напружень і генерації точкових дефектів міжвузлового типу.

Збільшення часу відпалу як правило приводить до конденсації цих дефектів в кластери і генерації дислокаційних петель. В свою чергу, це погіршує рекомбінаційні властивості матеріалу, що корелює зі зменшенням часу життя нерівноважних носіїв заряду.

3.4. Рентгенівська дифрактометрія (аналіз структурної досконалості об'єму та поверхневого порушеного шару)

Вивчення розсіювання випромінювань різного роду (рентгенівських променів, електронів, нейтронів та ін.) є одним із найбільш інформативних методів дослідження дефектів кристалічної структури. Серед найбільш розповсюджених методів діагностики структурної досконалості кристалів кремнію є рентгенодифракційні мето-

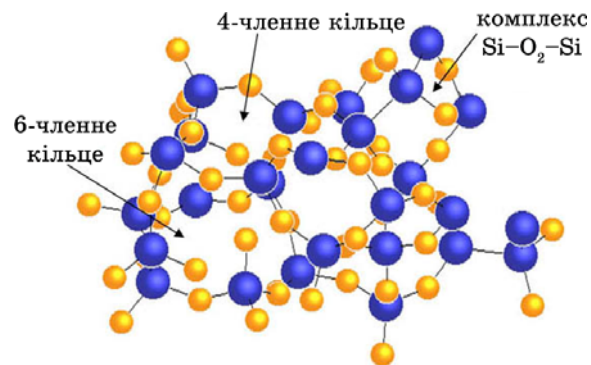


Рис. 6. Структура кисневого преципітату в електронному кремнії, підданому тривалім термообробкам [19].

ди. Згідно стандартів ASTM, головними параметрами, які визначаються рентгенівськими методами, є орієнтація кристалографічних площин, тестові значення параметрів ґратки різних матеріалів та кривизна пластин. Але можливості дифракційних методів є значно ширшими [20].

Серед найбільш розповсюджених параметрів, які характеризують структурну досконалість пластини кремнію є значення напівширини максимуму лінії відбиття рентгенівських променів. Цей параметр є інтегральною характеристикою кристалічної якості, і його зміна в порівнянні з теоретичним значенням є свідченням зміни структурної досконалості зразків, [21]. Було встановлено, що існує якісний зв'язок між механічними, фізичними, хімічними характеристиками речовини і шириною дифракційних ліній.

Додаткова інформація може бути отримана із зсуву положення брегівського відбиття внаслідок наведених дефектами атомного зміщення. Це відбивається на зміні постійної кристалічної ґратки. Зміна постійної кристалічної ґратки пов'язана з n_{cl} — середнім числом дефектів в кластері, і v_c — об'ємом елементарної комірки:

$$\frac{\Delta a}{a} = C n_{cl} \frac{(\pi / 3)^{1/2}}{v_c (c_{11} + 2c_{12})}, \quad (4)$$

де a — параметр ґратки, c_{ij} — коефіцієнти пружності матеріалу, C — концентрація дефектів.

Таким чином, за зміною параметра ґратки (деформації) можна оцінити концентрацію скупчень точкових дефектів.

Так, наприклад, при вивченні механізмів гетерування кисню в пластинах Cz-Si з неоднорідним розподілом внутрішніх механічних напружень (ВМН) (які досягають 0,2 ГПа), що створюються імплантацією вуглецю, показано [22], що коефіцієнт дифузії кисню сягає аномально високих значень $\sim 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при 720 К (типове значення його величини для вказаної температури складає $\sim 10^{-20} \text{ см}^2/\text{с}$). Ця обставина вказує на визначальний вплив ВМН на дифузійні процеси.

Наступним кроком в розвитку теорії дифракції було узагальнення її на випадок кристалів, що містять статистично розподілені точкові дефекти. Найбільш повно основні фізичні принципи дифракції рентгенівських променів і інших випромінювань представлені в рамках динамічної теорії розсіяння випромінювань реальними кристалами [21].

Вимірювання інтегральних інтенсивностей брегівських рефлексів, вимірювання дифузного фону і інтерференційних коефіцієнтів поглинання при певних умовах можуть давати велику інформацію про дефекти кристалічної ґратки, їх кількість, тип і розподіл в кристалі. Сукупність цих дифракційних методів отримала назву мето-

ду інтегральних характеристик, чи просто інтегральних методів дослідження дефектів в кристалах.

Більш повну інформацію про тип дефектів можна отримати при вивченні дифузного розсіяння в просторі оберненої ґратки в рамках динамічного наближення [23]. Для цього необхідно мати відповідні програми розрахунку ізодифузних ліній дифузного розсіяння для великого числа різних типових дефектів. Як показали дослідження останніх років, кожному типу дефектів відповідають характерні узори ізодифузних поверхонь поблизу вузлів оберненої ґратки. Співставлення експериментально знайдених розподілів дифузного розсіяння з розрахованим дозволяє відносно надійно визначити тип і параметри дефектів кристалічної ґратки, глибини механічно-порушених шарів кристала.

Для одержання інформації про тип, розміри та концентрацію структурних дефектів в досліджених зразках кремнію використовувалися методики вимірювання напівширини кривих дифракційного відбиття (КДВ) і метод дифузного розсіяння рентгенівських променів (ДРРП). Використовувалося випромінювання $\text{CuK}_{\alpha 1}$ (довжина хвилі $\lambda = 0,15406$ нм), симетричні відбиття 004. Дифузне розсіювання і КДВ вимірювали за допомогою високороздільного рентгенівського дифрактометра X'Pert PRO MRD. Виміри проводилися навколо вузла 004. Метод ДРРП дозволяє виявляти не тільки такі мікродефекти (МД), як виділення нової фази й преципітати, але й кластери точкових дефектів, що не визначаються електронною мікроскопією, які когерентні з матрицею і мають розмиту границю та малі градієнти полів зсувів. Цей метод дозволяє не тільки виявляти ці МД, але й розрізняти їхній тип (вакансійний або міжвузловий), оскільки асиметрична частина ДРРП зміщує розсіяння від різних типів дефектів у різні сторони від вузла оберненої ґратки [19]. Таким чином, ми могли не лише спостерігати дефекти, але й класифікувати їх за типом та розмірами.

На рисунку 7 наведені КДВ для двох зразків різних виробників (зразки *B* та *C*) у вихідному стані (1, 3) та після стравлювання порушеного шару (2, 4). Як видно з рис. 7, найбільша напівширина КДВ (33,8 кут. с) зафіксована для зразка *B* (1, вихідний стан). Подальший аналіз структурної досконалості в пластинах показав, що зразки *B* містять значний порушений шар.

Це особливо яскраво видно на картах оберненого простору (КОП) (рис. 8). Розподіл інтенсивності навколо вузла оберненої ґратки 004 для вихідного зразка *B* має симетрію, характерну для порушеного шару (рис. 8, *a*). Подальше хімічне травлення порушеного шару приводить як до зменшення області розподілу дифузної компоненти розсіяння на КОП (рис. 8, *b*), так і напівширини КДВ до значення 11 кут. с для зразка *B*, в той час як для зразка *C* вона зменшується лише від величини ~ 30 кут. с до 19,8 кут. с.

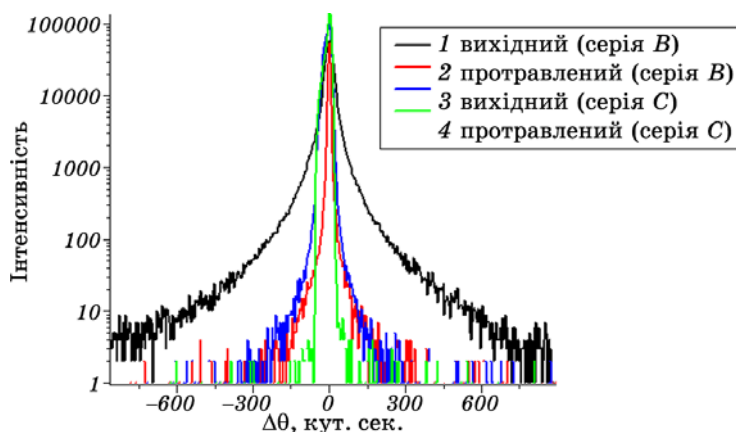


Рис. 7. Криві дифракційного відбиття для зразків серії B і C у вихідному стані (1, 3) та після стравлювання порушеного шару (2, 4).

Концентрація точкових дефектів в різних пластинах також відрізняється і є меншою в зразках кремнію B першого виробника. Про це свідчить поведінка розподілу дифузної компоненти інтенсивності на «хвостах» КДВ. Вона є значно вищою для пластин B серії до хімічної обробки поверхні. З аналізу закону спадання інтенсивності на цих хвостах були визначені і розміри основних мікрodefektів в пластинах. Пластини серій B і C різних виробників відрізняються і величиною внутрішніх напружень, що відображається у відносній зміні параметра ґратки (деформації). Величина деформації стиску для зразків серії B у вихідному стані (до видалення порушеного шару) складає $\Delta a/a \sim -3,241 \cdot 10^{-5}$. Для серії C спостерігається деформація розтягу $\Delta a/a \sim 6,23 \cdot 10^{-6}$. Після стравлювання для обох

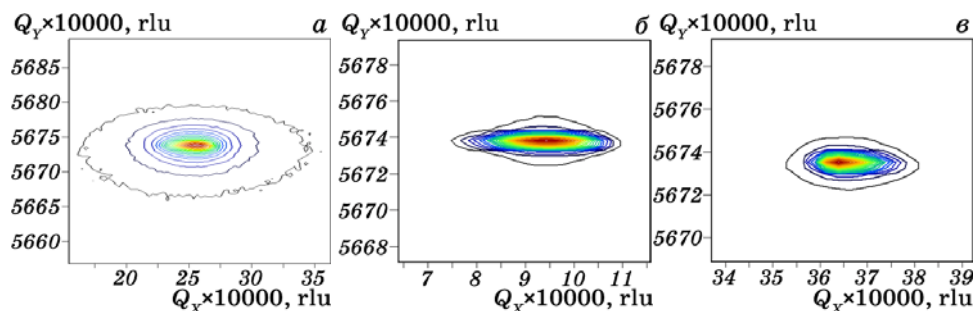


Рис. 8. Карти оберненого простору в околі вузла 004 для зразка B у вихідному стані (a) та після стравлювання порушеного шару (б) і зразка C у вихідному стані (в). Q_x і Q_y — координати оберненого простору, відповідно у напрямках, паралельному і перпендикулярному поверхні зразка.

зразків має місце деформація стиску, величина якої складає, відповідно, $\Delta a/a \sim -1,85 \cdot 10^{-5}$ для зразка *B* і $\Delta a/a \sim -2,5 \cdot 10^{-5}$ для зразка *C*. Слід зазначити, що всі значення параметрів, отриманих з рентгєнівських досліджень корелюють із значеннями часу життя та інших електрофізичних параметрів кристалів кремнію.

3.5. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання світла (КРС)

Комбінаційне розсіяння світла є неруйнівним методом діагностики якості кристалічної структури і пружних деформацій в напівпровідникових матеріалах.

Наявність механічних напружень в загальному випадку може призводити до зняття виродження фононних смуг та до їх частотного зсуву. Так, для кремнію величина деформації у *X*–*Y* площині структури пов'язана зі зсувом частоти фононної смуги співвідношенням [24]:

$$\Delta\omega(\text{см}^{-1}) = -4 \times 10^{-9} \left(\frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \right) (\text{Па}). \quad (5)$$

Для сильно поглинаючих матеріалів, до яких відноситься монокристалічний кремній, раманівський сигнал реєструється від об'єму, який обмежується глибиною проникнення збуджуючого випромінювання в досліджуваний матеріал. На рис. 9 показана залежність глибини зондування в раманівських експериментах від довжини хвилі збуджуючого випромінювання для кристалічного кремнію. Змінюючи довжину хвилі збуджуючого лазерного випромінювання від 457 нм до 647 нм ми можемо характеризувати різні товщини приповерх-

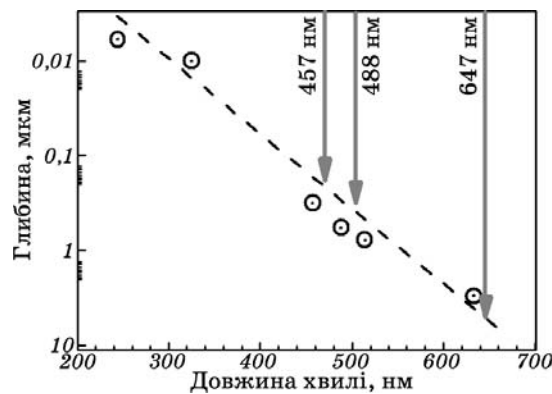


Рис. 9. Залежність глибини зондування приповерхневого шару монокристалічного кремнію проникнення від довжини хвилі збуджуючого лазерного випромінювання.

невого шару від ~ 300 нм до 6000 нм, відповідно.

Вимірювання спектрів мікро-КРС проводились в геометрії на відбивання при кімнатній температурі з допомогою потрібного Раманівського спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащеного охолоджуваним ССД детектором. Для збудження використовувались лінії Ar-Kr іонного лазера з довжиною хвилі $457,9$ нм, $488,0$ та $647,4$ нм. Випромінювання фокусувалось на зразку з допомогою об'єктиву Olympus $10\times/0.25$ при потужності випромінювання на зразку ~ 10 мВт. Сканування по поверхні зразка з кроком $0,1$ мкм проводилось з допомогою п'єзо-керованого ХУ скануючого столика. При цьому використовувалась конфокальна схема мікроскопу і збуджуюче випромінювання фокусувалось на зразку з допомогою об'єктиву Olympus $100\times/0.9$ при потужності випромінювання на зразку ~ 1 мВт. Потужність збуджуючого випромінювання в кожному випадку підбиралась таким, щоб унеможливити ефект лазерного нагрівання зразка.

В спектрах мікро-КРС досліджуваних структур спостерігалась характерна для монокристалічного кремнію фононна смуга тричі вироджених LO-TO-коливань. Для різних досліджуваних зразків Si спостерігалась зміна частотного положення та півширини фононної смуги Si (табл. 6). На рис. 10 показані спектри КРС для двох крайніх випадків зміни параметрів фононної смуги Si. Як відомо, збільшення півширини фононної смуги Si відповідає погіршенню якості кристалічної структури. Найменше значення півширини фононної смуги спостерігалось для зразка D, а найбільше — для зразка C (табл. 6).

Для того щоб дослідити характер зміни кристалічної структури по глибині приповерхневої області зразків, були отримані спектри

ТАБЛИЦЯ 6. Частота та напівширини фононної смуги Si LO-TO-коливань при збудженні з довжиною хвилі $457, 488, 647$ нм, та оцінка деформацій в приповерхневій області досліджуваних.

Зразок	457 нм		488 нм		647 нм		σ , ГПа
	ω_0 , см^{-1}	Γ , см^{-1}	ω_0 , см^{-1}	Γ , см^{-1}	ω_0 , см^{-1}	Γ , см^{-1}	
B	520,4	6,2	521,1	5,0	522,3	4,1	0,48
C	520,2	6,7	521,5	6,4	522,5	4,4	0,58
A	520,1	6,2	521,4	5,4	522,4	4,3	0,58
D	519,3	4,5	520,6	4,2	521,9	3,0	0,65
E	519,9	6,1	521,1	5,3	522,1	4,2	0,55
F7	519,8	4,6	520,9	4,5	522,0	3,1	0,55

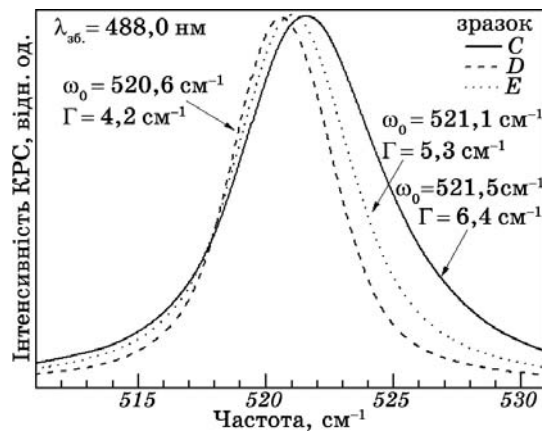


Рис. 10. Спектри комбінаційного розсіювання світла для зразків *C*, *D* та *E*, виміряні при довжині хвилі збудження 488 нм, $T = 300$ К.

КРС при різній довжині хвилі збуджуючого випромінювання (рис. 11). В спектрах КРС Si, отриманих при зміні збудження від $\lambda_{\text{аб.}} = 647$ нм до 457 нм має місце зміщення фононної Si смуги в низькочастотну область та поступове зростання її напівширини (табл. 6).

Аналіз отриманих даних (табл. 6) показав, що для більш приповерхневої області ($\lambda_{\text{аб.}} = 457$ нм) спостерігається збільшення напів-

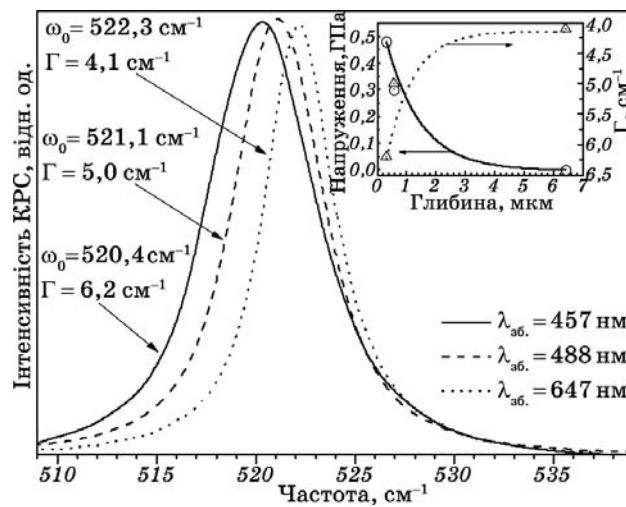


Рис. 11. Спектри КРС зразка *B*, виміряні при довжинах хвиль збудження 457, 488 та 647 нм. На вставці наведено залежність величини механічних напружень та півширини *LO-TO*-фононної смуги Si від глибини досліджуваного шару.

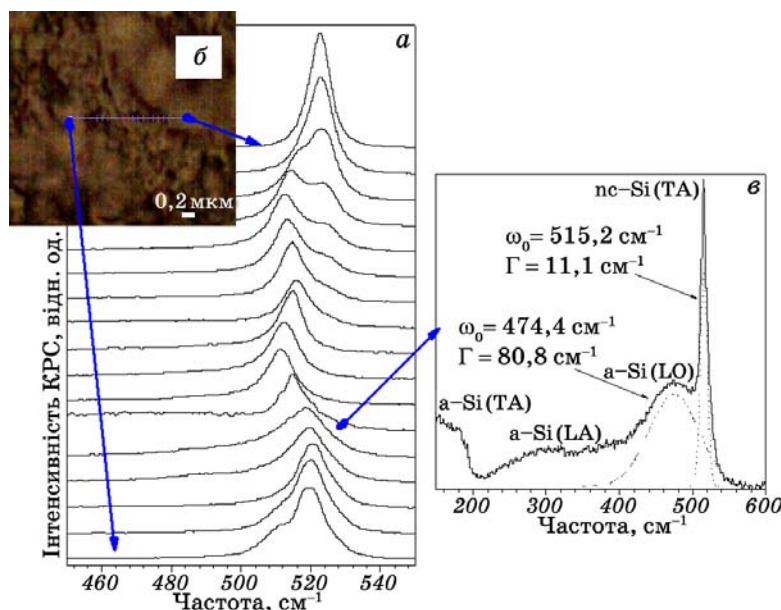


Рис. 12. Набір спектрів КРС, отриманих при скануванні по поверхні зразка *B*, виміряних при довжині хвилі збудження 488,0 нм (*a*); зображення поверхні зразка *B* (*б*); приклад розкладу фононних смуг в спектрі КРС на компоненти (*в*).

ширини фононної Si смуги, що обумовлено погіршенням кристалічної структури і її зміщення в сторону низьких частот, що вказує на наявність додаткових напружень розтягу в площині шару.

Оцінка величини деформацій для досліджуваних зразків за співвідношенням (5) свідчить про те, що залишкові деформації розтягу в приповерхневій області є найбільшими для зразків серії *D* і найменшими для зразків серії *B*.

Різниця частотного положення фононної смуги при зміні довжини хвилі збудження від 647 см^{-1} до 457 см^{-1} дозволяє оцінити величину деформацій в приповерхневій області структури.

Для зразків серії *B*, які характеризуються найменшими пружними напруженнями і найбільшим часом життя нерівноважних носіїв, проведені експерименти по конфокальному раманівському скануванню по поверхні досліджуваних зразків з кроком 0,1 мкм та локальністю $\sim 200 \text{ нм}$. З рис. 12, *a*, *б* видно, що для таких зразків є характерним наявність просторового розподілу локальних областей із значною структурною неоднорідністю. При цьому в спектрах мікро-КРС можуть спостерігатися фононні смуги зумовлені розсіянням в нанокристалічному nc-Si, аморфному a-Si та змішаній структурній фазі (рис. 12, *в*). Такий характер зміни фононних спек-

трів вказує на наявність в приповерхневій області досліджуваних зразків сильно неоднорідної кристалічної структури з локальними включеннями аморфної та нанокристалічної фаз кремнію. Аналіз спектрів мікро-КРС, отриманих при скануванні вздовж лінії на рис. 12, б для зразка В, показав, що в локальних приповерхневих областях субмікронних розмірів зразка присутні змішана аморфна і нанокристалічна структурна фаза Si. Із аналізу спектрів КРС ми визначили розмір нанокристалітів (~6 нм) та частку кристалічної структурної фази (~25%) [25].

4. ВИСНОВКИ

Результати комбінованих досліджень електричних, фотоелектричних та структурно-домішкових властивостей сонячного кремнію Cz-Si, отриманого різними виробниками, виявили як подібні, так і відмінні властивості. Спільними для сонячного Si, в порівнянні з електронним матеріалом є: підвищена концентрація неконтрольованих домішок, зокрема важких металів (Fe, Cu та ін.), та крупномасштабних структурних дефектів; наявність міжвузлового розчиненого кисню в кількості, близької до межі розчинності; значна неоднорідність параметрів по довжині та діаметру зливку, а також досить велика fotocутливість. Встановлено істотну відмінність матеріалу різних виробників за характеристиками fotocутливості, а саме, за довжиною дифузії неосновних нерівноважних носіїв заряду, яка може досягати порядків величин. При цьому відмінність по вмісту основних домішок, що фіксувалась високочутливими мас-спектрометричними та ІЧ-спектроскопічними системами, була незначною або й зовсім відсутня. Це вказує на те, що підходи, які забезпечили високу fotocутливість, використовують ще не встановлену важливу технологічну процедуру (так зване ноу-хау). Розробка такої, або подібної «протирекомбінаційної» технології складає важливу матеріалознавчу задачу.

Висловлено припущення, що причиною малих часів життя фотоносіїв можуть бути рекомбінаційно-активні комплекси важких металів з структурними дефектами міжвузлового типу ($M-Si_n$).

Ця робота була виконана в рамках проекту «Розробка та впровадження технології формування ненапруженого однорідного кремнієвого зливка» Державної цільової науково-технічної програми «Створення хіміко-металургійної галузі виробництва чистого кремнію протягом 2009–2012 років» та гранту МОН України № М/90-2010.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Н. Kawamoto and K. Okuwada, *Sci. Technol. Trends: Q. Rev.*, **24**: 38 (2007).

2. Фторидно-гидридная технология получения поликристаллического солнечного кремния, <http://news.metelloprokat.com.ua/?p=217>.
3. В. Райский. Кремний для солнечных батарей, <http://www.eprussia.ru/tech/articles/88.htm>.
4. Производство недорогого поликристаллического кремния по технологии восстановления в плазме СВЧ разряда, <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2009/proizvodstvo-nedorogogo-...>
5. W. F. Qu, Method for producing silicon wafer, US Patent, ISP Class AH01L21322F1, USPC Class: 438473.
6. Method for producing silicon wafer description/claims, USOTO Patent Application 20090197396, <http://www.freshpatents.com>.
7. Milind S. Kulkarni, *J. Crystal Growth*, **310**: 324 (2008).
8. T. Kilper, W. Beyer, G. Bräuer et al., *J. Appl. Phys.*, **105**: 074509 (2009).
9. Маркетинговое исследование рынка поликристаллического кремния, Исследовательская компания Research Techart., 20.04.2010, http://www.4p.ru/main/research_shop/detail.php?id=134433.
10. M. Saritas and H. D. McKell., *J. Appl. Phys.*, **63**, No. 9: 4561 (1988).
11. А. П. Дубчак, В. А. Зуев, В. С. Лисенко и др., *УФЖ*, **18**: 1689 (1973).
12. H. J. Schulze, A. Frohnmeyer, F.-J. Niedernostheide et al., *J. Electrochem. Soc.*, **148**: G655 (2001).
13. D. K. Schroder, *IEEE Transactions on Electron Devices*, **44**: 160 (1997).
14. ASTM standards. Designation: F 391 - 96. Standard Test Methods for Minority Carrier Diffusion Length in Extrinsic Semiconductors by Measurement of Steady-State Surface Photovoltage.
15. K. Tempelhoff, F. Spiegelberg, R. Gleichmann, and D. Wruck, *Phys. Status Solidi A*, **56**: 213 (1979).
16. Standard Test Method for interstitial Atomic Oxygen Content of Silicon by Infrared Absorption. F 1188-93a, Annual book of ASTM standards, 10.05, 395 (1997).
17. A. Sassella, A. Borghesi, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **145**: 1715 (1998).
18. I. P. Lisovskii, V. G. Litovchenko, V. B. Lozinskii et al., *J. Non-Cryst. Solids*, **187**: 91 (1995).
19. V. G. Litovchenko, I. P. Lisovskyy, C. Claeys et al., *Solid State Phenomena*, **131–133**: 405 (2008).
20. В. П. Кладько, В. Ф. Мачулін, Д. О. Григор'єв, І. В. Прокопенко, Рентгенооптичні ефекти в багатошарових періодичних квантових структурах (Київ: Наукова думка: 2006), с. 288.
21. Л. И. Даценко, *УФЖ*, **24**: 577 (1979).
22. Ю. А. Асніс, П. І. Баранський, В. М. Бабич и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**: 1229 (2008).
23. V. P. Klad'ko, L. I. Datsenko, J. Bak-Misiuk et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**: A87 (2001).
24. I. De Wolf, *Semicond. Sci. Technol.*, **11**: 139 (1996).
25. E. Bustarret, M. A. Hachicha and M. Brunel, *Appl. Phys. Lett.*, **52**: 1675 (1988).