МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
КОМП'ЮТЕРНОЇ ФІЗИКИ ТА ЕНЕРГЕТИКИ

Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології

Пояснювальна записка

до дипломної роботи
за освітньо-кваліфікаційним рівнем «бакалавр»

на тему: «Вплив фазових перетворень на формування досконалої монокристалічної структури та властивості напівпровідників кремнію»

Виконав : студент 4 курсу, групи НФ-41
Олексій ДОНСЬКИХ
Спеціальність: 105 Прикладна фізика та наноматеріали
Освітня програма: прикладна фізика енергетичних систем
Керівник: канд. фіз.-мат. наук, доц.
Володимир СЕМЕНЕНКО

Рецензент:

Харків - 2021 рік

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна

Навчально-науковий інститут комп'ютерної фізики та енергетики
Кафедра фізики нетрадиційних енерготехнологій та екології____
Рівень вищої освіти (освітньо-кваліфікаційний рівень) __бакалавр
Напрям підготовки 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»____

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ В.І.Ткаченко
підпис

"____"_____2021_року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ)

Донських Олексію Дмитровичу

1. Тема роботи «Вплив фазових перетворень на формування досконалої монокристалічної структури та властивості напівпровідників кремнію»

керівник роботи Семененко Володимир Єгорович, к. ф.-м. н, доцент

затверджені наказом по університету від "__" _____20__р. №_____

2. Строк подання студентом роботи _____ 2021 р.

3. Перелік питань, які потрібно розробити:

Виявити вплив умов вирощування методами контрольованих фазових перетворень рідина-тверде тіло. Вплив домішок на структурно фазовий стан легованого монокристалу кремнію. Виявлення мікроструктури шляхом анодного травлення вирощених зразків. Залежність вмісту лінійних і точкових дефектів – центрів захоплення та розсіювання, від параметрів структуроутворення(R, G, відсоток домішок

4. План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Умови вирощування монокристалів, методами контрольованих фазових перетворень.
2	Виявити вплив домішок на структурно фазовий стан легованого монокристалу кремнію.
3	З’ясування мікроструктури шляхом анодного травлення вирощених кристалів.
4	Проаналізувати параметри структуроутворення (R, G, відсоток домішок) на вміст лінійних та точкових дефектів - центрів захоплення і розсіяння.

5. Дата видачі завдання _____

Студент _____ О.Д. Донських

Керівник роботи _____ В.Є. Семененко

РЕФЕРАТ

Донських Олексій Дмитрович «Вплив фазових перетворень на формування досконалої монокристалічної структури та властивості напівпровідників кремнію» (випускна робота бакалавра), - Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2021.- __ с.

Робота складається з вступу, трьох розділів, висновків; містить 18 рисунків, 3 таблиці, список використаних джерел з 10 найменувань.

Проведено аналіз впливу акцепторних та донорних домішок, утворюючих тверді розчини втілення та заміщення в кремній, лінійних і точкових дефектів, границь зерен – центрів захоплення та рекомбінації в напівпровідниках, створених у процесі напрямленої кристалізації сплавів – контрольоване фазове перетворення рідина – тверде тіло.

ABSTRACT

Donskikh Alexey "Influence of phase transformations on the formation of a perfect single - crystal structure and properties of silicon semiconductors" (bachelor's thesis), - Kharkov: KhNU named after V.N. Karazina, 2021.- __ p.

The work consists of an introduction, three sections, conclusions; it contains 18 Figures, 3 tables, and a list of sources used with 10 titles.

The influence of acceptor and donor impurities forming solid solutions of embodiment and substitution in Silicon, linear and point defects, grain boundaries – capture and recombination centers in semiconductors created in the process of directed crystallization of alloys – controlled liquid – solid phase transformation is analyzed.

Зміст

Вступ 7
РОЗДІЛ 1. Основні типи напівпровідників. 8
1.1. Кремній. 8
1.2. Сплави кремнію з германієм. 10
1.3. Карбід кремнію. 12
РОЗДІЛ 2. Напівпровідникові матеріали. 14
2.1. Домішки у напівпровіднику. 14
2.2. Основні типи напівпровідникових матеріалів. 19
2.3. Функція Фермі-Дірака 22
2.4. Матеріали сонячної енергетики. 27
2.5. Легуючі домішки. 29
РОЗДІЛ 3. Методи одержання. 34
3.1. Кремнію. 34
3.2. Способи одержання SiC. 36
3.3. Метод Чохральського. 38
3.4. Отримання кремнію методом зонної плавки. 41
Висновки 45
Список використаних джерел 46

Вступ

Актуальність теми. Науковий технічний прогрес обумовлює необхідність пошуку нових матеріалів і альтернативних джерел енергії. Постає проблема економного використання природних ресурсів. Серед нетрадиційних методів отримання енергії, перспективне використання перетворення сонячної енергії в електрику за допомогою напівпровідникових матеріалів. Такий вид енергії є суттєвою альтернативою традиційній: паливній, атомній і іншим видам енергетики.

В переважаючий більшості робіт вказується на деградацію властивостей матеріалів сонячної енергетики, практично відсутній аналіз впливу структури, термообробки, радіації на ККД сонячної енергетики, представляється, що використання нових напівпровідникових матеріалів у різних сферах нетрадиційної енергетики обумовлює необхідність їх отримання у монокристалічному вигляді зі структурою близько досконалої, що складає основну ціль даної роботи.

Мета. Метою роботи є вивчення впливу умов вирощування методами котрольованих фазових перетворень рідини в тверде тіло.

Об'єкт дослідження. Леговані напівпровідникові монокристали кремнію n- та p-типу.

Особистий внесок. Виявлено, що використання методу "пережиму" (змін R, G, відсотку домішок), полегшує вихід дислокацій на поверхню кристала. Встановлено, що в досконалих легованих монокристалах ($\rho_D<10^2$ см$^{-2}$). Час життя неосновних носіїв струму практично не змінюється при термообробці.

На основі аналізу рівняння Фермі-Дірака, показано характер зміни рівня Фермі в легованих напівпровідниках, вплив на електроно-діркові переходи і відповідно, роботу сонячних батарей.

РОЗДІЛ 1. Основні типи напівпровідників.

1.1. Кремній.

Кристал кремнію твердий і крихкий; у відполірованому вигляді відзначається високим дзеркальним відбиванням і синюватим блиском. Вихідним продуктом для одержання елементарного кремнію і усіх його сполук служить SiO2, у вигляді звичайного кварцового піску. Кремній можна одержати відновленням SiO2 при високій температурі вуглецем або металами, як наприклад, магнієм або алюмінієм. Дуже тонко подрібнені магній і пісок змішують і підпалюють. Реакція екзотермічна, іде за рівнянням: SiO2+2Mg=2MgO+Si+Q

Для очищення одержаного кремнію від домішок SiO2 і MgO продукт реакції обробляють соляною та плавиковою кислотами; кремній залишається у вигляді аморфного бурого порошку. Кремній добре розчиняється в деяких розплавлених металах: Zn, Al, Sn, Pb, Au, Ag та інших, хімічно з ними не взаємодіючи. Цю його властивість можна використати для перекристалізації.

Кристали, одержані перекристалізацією, добре огранені, сірого, графітоподібного кольору, крихкі. В останні роки набув деякого поширення метод одержання кремнію з тетрайодиду SiI_4 при його термічній дисоціації за високої температури - так званому йодидному процесі. Йодидний процес складається з синтезу тетрайодиду кремнію, його очистки і термічного розкладу (дисоціації).

Зазвичай для синтезу тетрайодиду кремнію використовують подрібнений і очищений кислотною відмивкою технічний кремній або найменш чисту частину кремнію, одержану за методом Бекетова (Дюпона). Йод повинен бути спектрально чистим. Такої чистоти йоду досягають багаторазовою сублімацією його у вакуумі. Синтез тетрайодиду слід проводити або у високому вакуумі або в потоці чистого інертного газу. Принципова схема апаратури для синтезу тетрайодиду кремнію у вакуумі наведена на мал. 1.1.

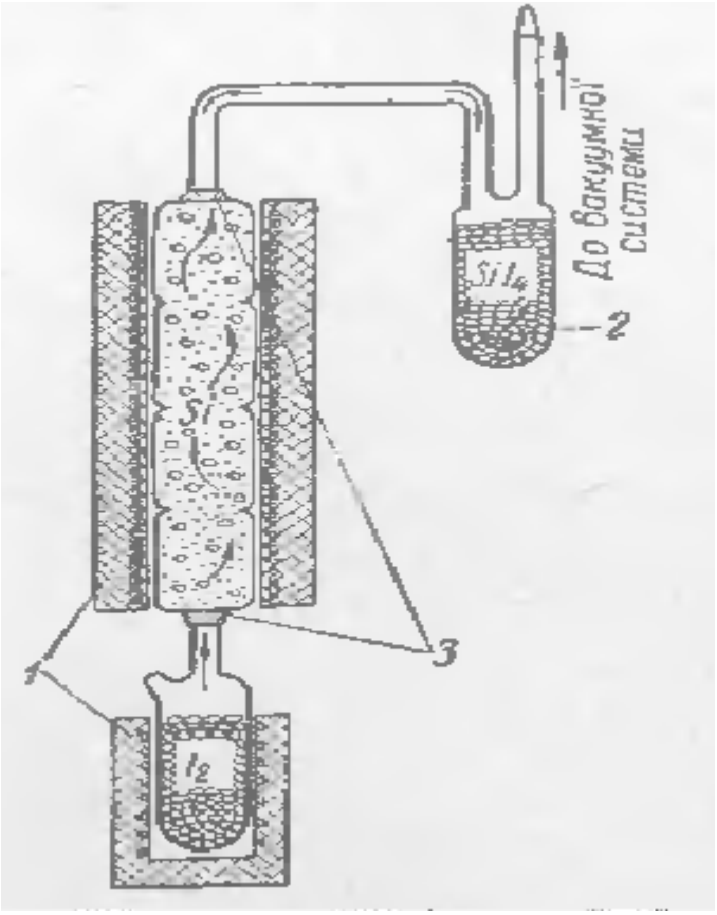


Рис. 1.1 Схема апарату для синтезу тетрайодиду
1-печі, 2-колектор, 3-пористі перегородки

Апаратура розділена на три зони двома пористими кварцовими перегородками 3, щоб утворити в реакційній камері надлишковий тиск пари йоду. Кожна зона працює в своєму температурному режимі. Кремній спочатку знегажується разом з реакційною кварцовою камерою при температурі 850°С у високому вакуумі. Після знегажування апаратура відключається від вакуумної установки і починається сублімація йоду при температурі 250°С.

Йод, надходячи через перегородку у реакційний простір, вступає в реакцію з нагрітим до 850°С кремнієм і утворює тетрайодид, який проходить крізь другу перегородку і конденсується в колекторі при кімнатній температурі. Ця апаратура дозволяє одержувати тетрайодид кремнію без домішок йоду у вигляді безбарвних кристалів.

Спектральний аналіз виявляє в ньому сліди магнію, іноді алюмінію і міді. Одержаний тетрайодид очищають фракційною дистиляцією. Апаратура для розкладу тетрайодиду кремнію складається із випарника тетрайодиду, реактора, де відбувається розклад тетрайодиду і відкладання чистого кремнію, та конденсатора, в якому збирається йод і залишки нерозкладеного тетрайодиду.

1.2. Сплави кремнію з германієм.

Кремній з германієм взаємно розчиняються один в одному, утворюючи безперервний ряд твердих розчинів, бо мають однакового типу решітку, близькі ковалентні радіуси і подібну хімічну природу. Сплави SiGe сполучають у собі позитивні напівпровідникові властивості обох компонентів. Залежно від складу лінійно змінюються: стала решітки, густина, ширина забороненої зони, рухливість носіїв і інше. Ці закономірності можна використати для створення матеріалів з певними потрібними параметрами. Діаграма стану системи SiGe була вперше досліджена Штором і Климом, вона показана на рис. 1.2.

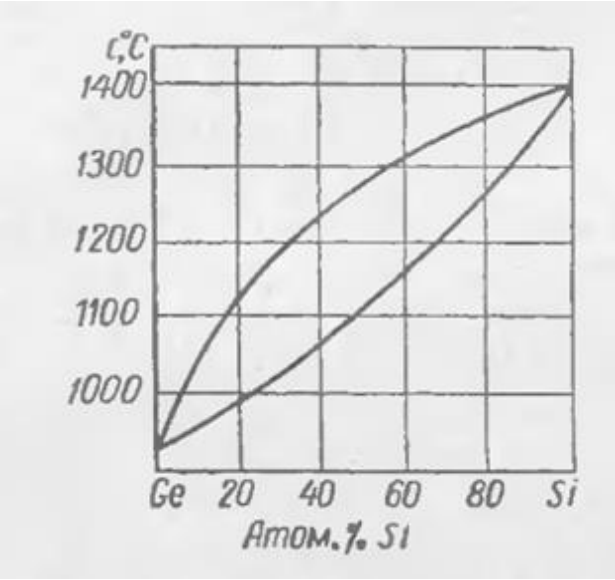


Рис. 1.2 Діаграма стану системи Ge- Si

Сплавам SiGe, внаслідок малої взаємної дифузії Si і Ge у твердому стані, властиве яскраво виявлене явище внутрішньо кристалічної ліквації, яке проявляється в неоднорідній кристалізації під час твердіння сплаву. Кристали, які виділилися на початку і в кінці процесу твердіння розплаву, відрізняються вмістом компонентів, густиною, хімічною активністю тощо. Виявити неоднорідність складу можна хімічним аналізом, дослідженням травлених (травник – суміш H_2O_2 і NH_4) шліфів під мікроскопом або рентгеноструктурним аналізом.

Явище ліквації посилюється, якщо сплав охолоджувати повільно. Запобігти внутрішньокристалічній ліквації і одержати цілком гомогенний (однорідний) сплав SiGe можна, якщо проводити кристалізацію в рівноважних умовах при постійній температурі. Найкраще це здійснюється багаторазовим проходженням розплавленої зони вздовж зливка в протилежних напрямках з малою швидкістю при постійній концентрації компонентів розплаву у зоні. Вихідний сплав одержують сплавленням суміші порошків компонентів в евакуйованих кварцових ампулах.

Кремній у германію добре і повністю розчиняється, навіть тоді, коли температура нагріву менше його точки плавлення; досить, щоб вона була градусів на 50 вище від температури плавлення сплаву даного складу згідно з діаграмою стану (рис. 36). Сплав SiGe не реагує з графітом, тому в роботі з ним можна користуватися графітовими тиглями і човниками, що набагато полегшує багаторазове проходження зоною по зливку (сплав SiGe прилипає до кварцу і при охолодженні руйнує човники, а сам зливок розтріскується).

Щоб одержати незабруднену, гомогенного складу заготовку-зливок з GeSi вдаються до швидкого витягуванню його з розплаву. Монокристали GeSi одержують, хоч і з великими утрудненнями, в результаті багаторазового проходження зоною по зливку при безтигельному плавленні. Залежність ширини забороненої зони від процентного складу сплаву GeSi зображена на рис. 1.3.

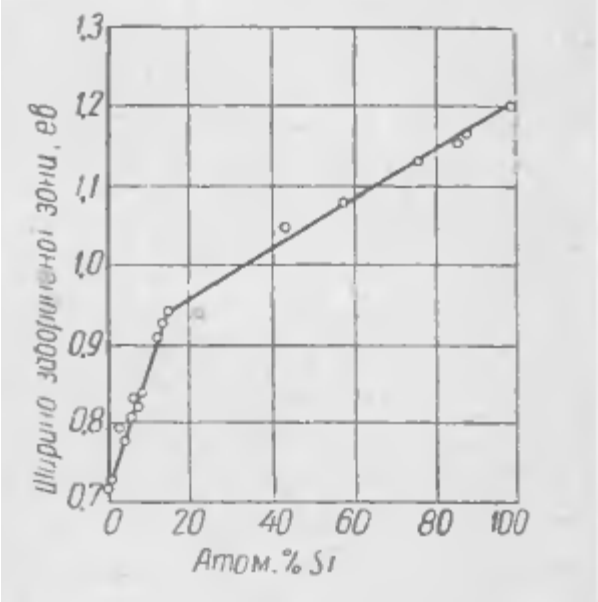


Рис. 1.3 Залежність ширини забороненої зони в системі Ge- Si від процентного співвідношення компонентів

Для сплавів, які містять від 0 до 15 молярних процентів кремнію в германію, ширина забороненої зони лінійно зростає від 0,72 до 0,94 ев; після цього збільшення вмісту кремнію викликає більш повільне, але теж лінійне зростання ширини зони аж до значення 1,20, що відповідає чистому кремнію. Теоретично це пояснюється тим, що в залежності від складу сплаву змінюється відносне розташування мінімумів зон провідності - від напрямку [100] для Si до напрямку [111] для Ge. Сплави германію з кремнієм в першу чергу можуть бути використані як матеріал для діодів і транзисторів, здатних працювати при вищих температурах, ніж германійові.

1.3. Карбід кремнію.

Загальні відомості. Карбід кремнію SiC стехіометричного складу містить по вазі 70,045% Si і 29,955% C . Молекулярна вага його 40,1. Карбід кремнію в природних умовах на землі не зустрічається, проте був знайдений Муасаном в метеоритах. Виготовляють SiC штучним шляхом, синтезуючи його при високій температурі з вуглецю та кремнію або матеріалів, що складаються з них.

Відомі аморфна та α- і β-кристалічні модифікації. α-SiC утворюється при температурах $1950 - 2200\,℃$ і має біля 15 різних кристалічних форм, які відрізняються між собою упорядкованістю шарів атомів в структурі, проміжній від кубічної структури цинкової обманки - сфалериту - до гексагональної - вурциту.

Кристалізується у вигляді правильних пластинок гексагональної форми. β -SiC утворюється при температурах нижче 1950°С і має структуру цинкової обманки, в якій кожний атом кремнію оточений тетраедром з чотирьох атомів вуглецю. Так само кожний атом вуглецю оточений чотирма атомами кремнію. Хімічний зв'язок між атомами ковалентний з домішкою 12%, іонного зв'язку. Загальний вміст домішок в технічному карбіді кремнію досягає 1%.

Спектральний аналіз показує, що чорні кристали містять до 0,2% Al і Ca та 0,1% Mg, зелені - до 0,05% Fe і Mg, жовті - до 0,01%, Fe і Mg. Зовсім чистий стехіометричний SiC - прозорий, безбарвний. Забарвлення кристалів створює також надлишок над стехіометричним складом одного з компонентів. SiC є амфотерний напівпровідник, тобто такий, у якого тип домішкової провідності може бути як електронний, так і дірковий. Домішки елементів V групи (P, As, Sb, Bi) і заліза створюють зелене забарвлення і провідність n-типу. Домішки елементів II(Ca, Mg) та III груп (B, AI, Ga, I) створюють блакитне забарвлення і провідність p-типу. Надлишок Si дає n-SiC, надлишок C - p-SiC. В дослідах Лайлі концентрацію домішок в кристалах вдавалося змінювати від 10^{-5} до 10^{-1} атомних відсотків.

Застосування карбіду кремнію. Із застосувань SiC найбільш важливі:

1) нелінійні опори - варистори;

2) вілітові розрядники для захисту електричної високовольтної мережі від перенапруг;

3) силітові нагрівні елементи для печей опору.

Силіт - матеріал, виготовлений із суміші карборунду, кремнію і гліцерину, випалений при температурі 1500° С в атмосфері N_2 або CO;

4) термокомпенсатори (використовується негативний температурний коефіцієнт опору SiC);

5) підпалювачі в ігнітронах (ігнітрон - ртутний випрямляч електричного струму з автоматичним запалюванням, яке здійснюється безперервним пропусканням пульсуючого струму між катодом і підпалювачем);

6) хвилеводні поглинаючі навантаження;

7) абразивний матеріал, який по твердості поступається лише перед алмазом (порошки, полотна, точильні круги і ін.);

8) вогнетривкий матеріал для виготовлення деяких типів реторт, муфелів, тиглів тощо.

РОЗДІЛ 2. Напівпровідникові матеріали.

2.1. Домішки у напівпровіднику.

Напівпровідник - матеріал, котрий за своєю питомою провідності займає проміжне місце між провідниками і діелектриками та відрізняється від провідників сильною залежністю питомої провідності від концентрації домішок, температури та дії різних видів випромінення. Напівпровідникові властивості є у сполук, до складу яких входить хоч один елемент з IV-VII груп періодичної системи. Згідно з критерію "напівпровідникового зв'язку" (Мозер, Пірсон), виконується співвідношення:

$$\frac{n_e}{n_a} + b = 8$$

де n_e- число валентних електронів на одну молекулу в кристалі; n_a - число атомів елементів IV-VII груп, які входять до складу молекули; b-число зв'язків, утворених одним з цих атомів з іншим таким же атомом (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

	n_e	n_a	b
Ge	4	1	4

As	5	1	3
Se	6	1	2
InSb	8	1	0
Mg_2SN	8	1	0
Li_3Bi	8	1	0
CdSb	7	1	1
Mg_3Sb_2	16	2	0
$AgInTe_2$	16	2	0
SiC	8	2	4
In_2Te_3	24	3	0
PbS	8	1	0
$BaTiO_3$	24	3	0

Значення n_e, n_a та b для різних напівпровідників

Таким чином відштовхуючись від валентності елементів і стехіометричної формули, критерій "напівпровідникового зв'язку" дозволяє чітко розмежувати напівпровідник та метали і металеві сплави. Особливо великий вплив домішок на електричні властивості напівпровідників. Тут впливає не тільки порушення періодичного рельєфу потенційної енергії кристалічної решітки, а головним чином, властивість домішкових атомів створювати джерела рухомих носіїв струму (донори, акцептори), центри захоплення та центри рекомбінації.

Тому введенням домішок вдається у широких межах змінювати електричні, фотоелектричні, термоелектричні та інші властивості напівпровідників, створювати у напівпровідникових кристалах специфічні неоднорідності (електронно-діркові переходи), які є основою дії сучасних напівпровідникових приладів. Для напівпровідників з ковалентним характером зв'язку домішкові атоми з валентністю на одиницю більше

валентності атомів основної речовини є донорами, а з меншою валентністю - акцепторами.

Домішкові атоми, валентність яких відрізняється від валентності атомів основної речовини більше ніж на одиницю; як правило, утворюють у напівпровідниках з ковалентним характером зв'язку глубоколежачі рівні, які є центрами захоплення або центрами рекомбінації. Основною властивістю напівпровідника є збільшення електричної провідності з ростом температури. Ширина забороненої зони напівпровідника E_g, пов'язана з енергією E, необхідної для утворення пари електрон-дірка, співвідношенням, отриманим Клейном:

$$E = 2{,}67E_g + 0{,}87$$

Напівпровідник характерний тим, що пари електрон-дірка постійно генеруються через тепловий рух, певне число електронів і дірок рекомбінують. В результаті цих процесів встановлюється рівноважний стан електронів і дірок. Якщо n_i - концентрація електронів (дірок) і T-температура, то:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v}\exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) = AT^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right)$$

де N_c - кількість станів в зоні провідності, N_v - кількість станів у валентній зоні, E_g - ширина забороненої зони при T = 0K і k – постійна Больцмана. Типові значення $n_i \sim 2.5\cdot10^{13}$ см$^{-3}$ для Ge і $1.5\cdot10^{10}$ см$^{-3}$ для Si при температурі 300 К. Під впливом зовнішнього електричного поля електрони і дірки рухаються до зовнішніх електродів "напівпровідникового детектора" зі швидкостями:

$$v_e=\mu_e E \; ; \qquad v_h=\mu_h E$$

де E-напруженість електричного поля в об'ємі напівпровідника, v_e і v_h - рухливість електронів і дірок в матеріалі відповідно, а E = V/d, де V-прикладена напруга до електродів планарного детектора товщиною d.

Для кремнію при нормальній температурі μ_e і μ_h є постійними для E < 10^{-3} В/см, тому залежність швидкості v_e (v_h) від E носить лінійний характер. Для E в межах 10^3-10^4 В/см, $\mu \sim E^{\frac{1}{2}}$, а вище ~ 1/E при подальшому підвищенні E швидкість досягає постійного значення 10^7 см/с. При температурі 100-400 К рухливість пропорційна T^m, де m залежить від матеріалу напівпровідника і носія заряду. Для кремнію m = 2,5 для електронів і 2,7 для дірок, для германію m = 1,66 для електронів і 2,33 для дірок. Рухливість визначає струм через провідник.

Якщо щільність струму j = ρxv, де ρ - щільність, v - швидкість заряду, то в чистому напівпровіднику $j = en_i(\mu_e+\mu_h)E$. Домішки в напівпровіднику є головним джерелом рекомбінації захоплення зарядів, які виникли після проходження зарядженої частинки через детектор. В такому ж напрямку діють структурні дефекти решіток. В напівпровідниковому матеріалі незалежно від легуючої домішки концентрація електронів n і дірок p підпорядковується закономірності:

$$np = n_i^2 = AT^3 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right),$$

де n_i - концентрація в чистому напівпровіднику. Так як напівпровідник залишається нейтральним, щільності негативних і позитивних носіїв заряду повинні бути рівні:

$$N_D + p = N_A + n,$$

де N_D і N_A - концентрація донорів і акцепторів в матеріалі n-типу, в якому $N_A = 0$ і $n >> p$. У результаті $n = N_D$ виходить, що концентрація електронів майже дорівнює концентрації легуючої домішки. Тому для n-типу напівпровідника:

$$\frac{1}{\rho} = eN_D\mu_e$$

Ширина забороненої зони напівпровідників становить приблизно декілька електрон-вольт. Наприклад, алмаз можна віднести до широкозонних напівпровідників, а арсенід індію - до вузькозонних. Непрямозонні

напівпровідники(кремній) поглинають в області частот світла з енергією кванта трохи більше ширини забороненої зони значно слабкіше (в порівнянні з арсенідом галія) тільки завдяки непрямим переходам, інтенсивність яких залежить від присутності фононів і відповідно від температури. Гранична частота непрямих переходів в кремнії > 3 еВ, тобто лежить в ультрафіолетовій області спектра.

Прямозонні напівпровідники, такі як арсенід галію, починають сильно поглинати світло, коли енергія кванта починає перевищувати ширину забороненої зони. Такі напівпровідники дуже зручно використовувати в оптоелектроніці. При переході електрона з валентної зони в зону провідності в напівпровіднику виникають вільні носія заряду, а отже, фотопровідність.

При частотах нижче межі фундаментального поглинання можливо поглинання світла, яке пов'язане з порушенням екситонів електронними переходами між рівнями домішки і дозволеними зонами, а так само з поглинанням світла на коливаннях решітки і вільних носіях. Екситонні зони розташовані в напівпровіднику трохи нижче дна зони провідності завдяки енергії зв'язку екситона. Екситонні спектри поглинання мають воднеподібну структуру енергетичних рівнів.

Аналогічним чином домішки (акцептори або донори) створюють акцепторні або донорні рівні, що лежать в забороненій зоні (рис. 1.4). В результаті вони значно модифікують спектр поглинання легованого напівпровідника. Якщо при непрямозонному переході одночасно з квантом світла поглинається фонон, то енергія поглиненого світлового кванта може бути менше на величину енергії фонона, що призводить до поглинання на частотах трохи нижче по енергії від фундаментального краю поглинання.

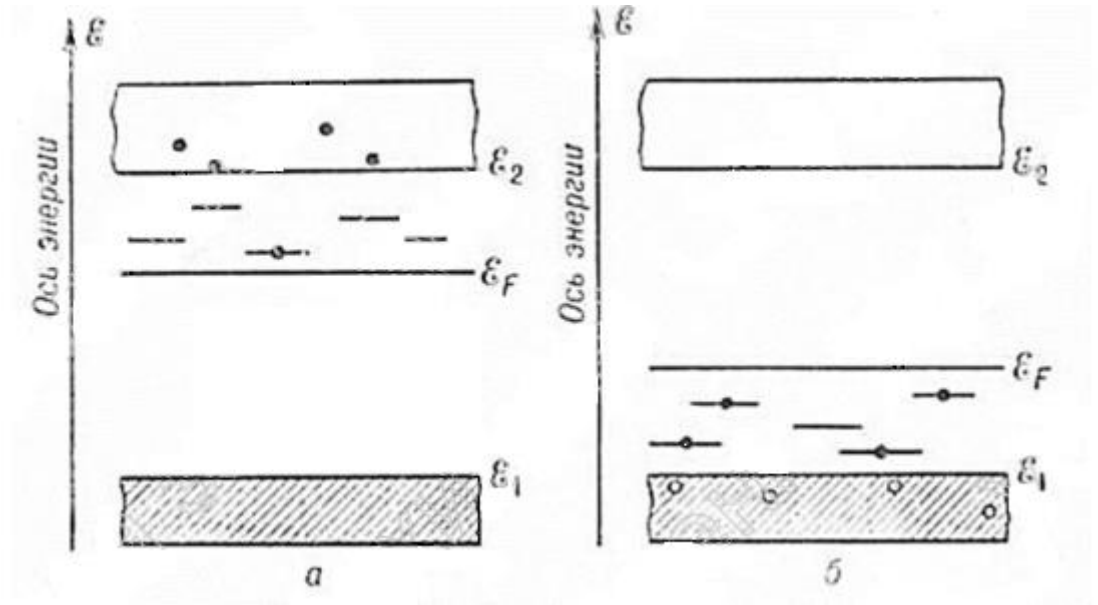


Рис. 1.4 Енергетична схема напівпровідника
а-містить донорну домішку, б-акцепторну домішку, E_f – рівень Фермі; горизонтальні чорні лінії – рівні електрона в атомах домішки; чорні круги – електрони, світлі - дірки

2.2. Основні типи напівпровідникових матеріалів.

Напівпровідникові сполуки поділяють на декілька типів:

-прості напівпровідникові матеріали - хімічні елементи: бор B, вуглець C, германій Ge, кремній Si, селен Se, телур Te і йод I. Самостійно використовуються германій, кремній та селен. Інші використовуються в якості легуючих добавок або в якості компонентів складних напівпровідникових матеріалів. Непрямозонні напівпровідники(кремній) поглинають в області частот з енергією кванта трохи більше ширини забороненої зони завдяки непрямим переходам, інтенсивність яких залежить від присутності фононів і отже від температури. Гранична частота прямих переходів більше 3 еВ, тобто лежить в ультрафіолетовій області спектра.

-складні напівпровідникові матеріали - хімічні сполуки яким притаманні напівпровідникові властивості і включають в себе два, три і більше хімічних елементів. Напівпровідникові матеріали цієї групи, складаються з двох

елементів, називаються бінарними і мають найменування того компонента, металеві властивості якого виражені слабкіше.

Так, бінарні сполуки які містять миш'як, називають арсенідами, сірку - сульфідами, телур - телурідами, вуглець - карбідами. Складні напівпровідникові матеріали об'єднують по номеру групи в періодичній системі елементів, до якої належать компоненти з'єднання, і позначають буквами латинського алфавіту (А - перший елемент, В - другий і т. д.).

Наприклад, бінарна сполука фосфід індію InP має позначення $A^{III}B^{V}$. Слід зазначити, що складні напівпровідники, такі як GaAs - прямозонні напівпровідники, які починають сильно поглинати світло, коли енергія кванта перевищує ширину забороненої зони. Такі напівпровідники дуже зручні для використання в оптоелектроніці. Також при переході електрона з валентної зони в зону провідності в напівпровіднику виникають вільні носії заряду і отже фотопровідність. Нижче наведено класифікацію напівпровідників.

Група 4:

1) власні напівпровідники: Кремній, Si; Германій, Ge; Сіре олово, α-Sn.

2) складовий напівпровідник: Карбід кремнію, SiC; Кремній-германій, SiGe.

Групи 3-5:

1) 2-компонентні напівпровідники: Антимонід алюмінію, AlSb; Арсенід алюмінію, AlAs; Нітрид алюмінію, AlN; Фосфід алюмінію, AlP; Нітрид бору, BN; Фосфід бору, BP; Арсенід бору, BAs; Антимонід галію, GaSb; Арсенід галію, GaAs; Нітрид галію, GaN; Фосфід галію, GaP; Антимонід індію, InSb; Арсенід індію, InAs; Нітрид індію, InN; Фосфід індію, InP.

2) 3-компонентні напівпровідники: InGaP; AlInAs; AlInSb; GaAsN; GaAsP; InGaSb; InGaN; AlGaP; AlGaN.

3) 4-компонентні напівпровідники: AlGaAsP; AlInAsP; AlGaAsN; GaAsSbN; InAlAsN; InGaAsN; InGaAsP; AlGaInP, InAlGaP, InGaAlP, AlInGaP.

4) 5-компонентні напівпровідники: GaInAsSbP; GaInNAsSb;

Група 2-6:

1) 2-компонентні напівпровідники: Селенід кадмію, CdSe; Сульфід кадмію, CdS; Телурид кадмію, CdTe; Оксид цинку, ZnO; Селенід цинку, ZnSe; Сульфід цинку, ZnS; Телурид цинку, ZnTe.

2) 3-компонентні напівпровідники: CdZnTe, CZT; HgCdTe; HgZnSe; HgZnTe.

Група 4-6

1) 2-компонентні напівпровідники: Селен свинцю, PbSe; Сульфід свинцю, PbS; Сульфід олова, SnS; Телурид олова, SnTe; Телурид свинцю, PbTe.

Група 5-6:

Телурид вісмута, Bi2Te3;

Група 2-5:

1) 2-компонентні напівпровідники: Фосфід кадмію, Cd3P2; Фосфід цинку, Zn2P3; Арсенід цинку, Zn3As2; Арсенід кадмію, Cd3As2; Антимонід кадмію, Cd3Sb2; Антимонід цинку, Zn3Sb2.

Інші:

Йодид вісмуту(3), BiI3; Йодид ртуті(2), HgI2; Йодид міді(2), CuI2; Силіцид платини, PtSi; Бромід талія(1), TlBr; Селенід галію, GaSe; Сульфід олова(2), SnS; Сульфід вісмута, Bi2S3; Оксид міді(1), Cu2O; Оксид міді(2), CuO; Діоксид урану, UO2; Триоксид урану, UO3.

Як видно з рисунку 1.5 доля легованих монокристалів кремнію дуже велика в порівнянні з іншими компонентами сонячних батарей.

2.3. Функція Фермі-Дірака

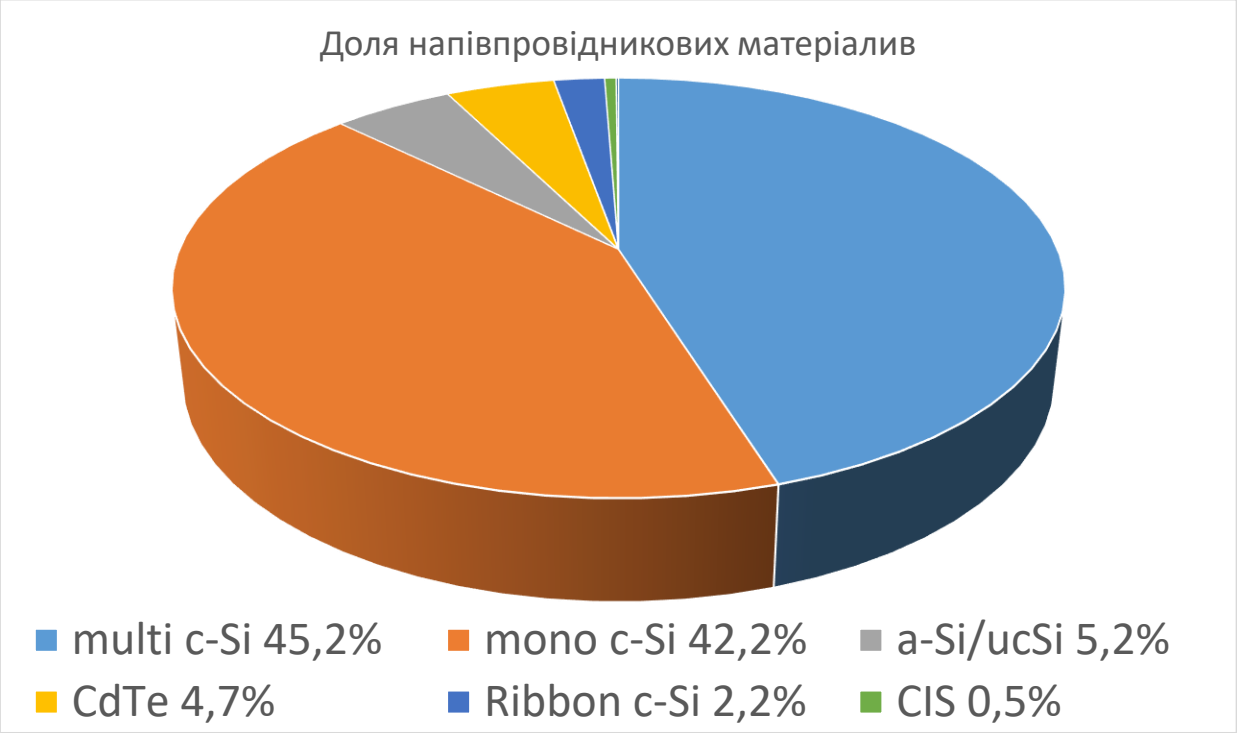


Рис. 1.5

Широке використання кремнію обумовлено його розповсюдженістю у природі, що потребує отримання напівпровідників на основі кремнію в певних молекулярно-кінетичних умовах. Як показує аналіз літературних даних, використання досягнень нанотехнологій дозволяє покращити характеристики кремнієвих сонячних батарей(СБ), більш детально буде представлено у подальших результатах.

При отриманні легованих монокристалів n- і p-типу кремнію, використовувався вихідний полікристалічний кремній(SOG-si). Легуючі домішки P і B утворюють тверді розчини заміщення і впровадження відповідно. Як встановлено, у кремнії акцепторні домішки дифузують швидше донорних. Останнє обумовлено значною різницею у йонних радіусах акцептору і основної речовини. Ефект не маскується ефектом кулонівської взаємодії між йонами й зарядженими вакансіями. Монокристали кремнію n- і p-типу з удільним опором 10^{-3} – 200 Ом/см отримані направленою кристалізацією(вакум, тиск менше 10^{-4} Тор, у ряді випадків в інертній середі

Не, при тиску менш ніж 30 Тор). Проводився металографічний, рентгеноструктурний(ДРОН-4М), а також просвічуючою електронною мікроскопією(ПЕМ). Мікроструктура виявлялася шляхом анодного травлення зразків n- і p-типу з врахуванням їх електронної і діркової провідності. Виявлено, що поведінка електроду p-типу – аналогічна поведінці металу, n-типу проявляється швидкістю проступання на поверхню електроду дірок.

Належить кристал до металів чи неметалів визначається розподіленням електронів по енергетичним рівням. Розподілення електронів по енергіям описується функцією Фермі-Дірака:

$$f(E) = \frac{1}{e^{E-Ef/kT+1}}$$

Ця функція показує ймовірність знаходження електрона на рівні з енергією E за температури T. Данна ймовірність залежить від відстані рівня E до рівня Фермі E_f. Як показано на малюнку 1.6 при абсолютному нулі, рівні що знаходяться нижче рівня Фермі заповнені електронами, а рівні що вище нього - пусті. Також треба пам'ятати, що на кожному рівні може знаходитись не більше двох електронів(з протилежною орієнтацією спінів). Рівень Фермі може лежати в одній із дозволених зон(мал. 1.6а) або в одній із заборонених зон(мал. 1.6б). При T=0 всі рівні в заштрихованих областях на мал. 1.6а заповнені електронами, а в незаштрихованих - вакантні. Верхня зона – зона провідності, нижня зона – валентна зона. Для чистого напівпровідника згідно f(E) концентрація вільних електронів n дорівнює концентрації вільних дірок p, тобто :

$$E^{\frac{-(E_2-E_f)}{kT}} = E^{\frac{-(E_f-E_1)}{kT}}$$

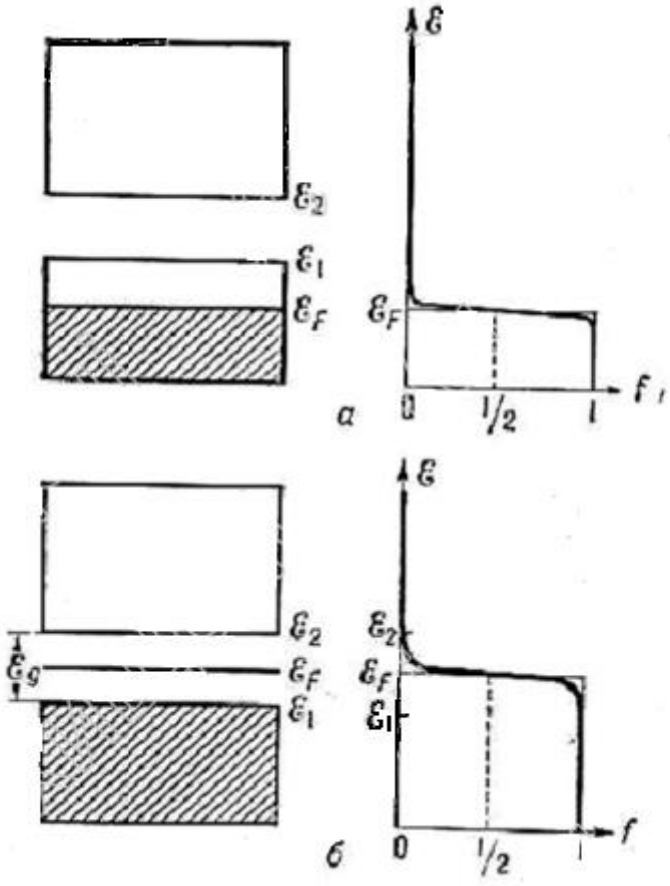
Звідси випливає що:

$$E_f - E_1 = E_2 - E_f$$

$$E_f = \frac{E_1 + E_2}{2}$$

В чистому напівпровіднику, рівень Фермі лежить посередині забороненої зони.

$$n = pe^{\frac{-Eg}{kT}}, \quad Eg = E_2 - E_1$$



Мал. 1.6 Енергетичні зони та заповнення рівнів в металічному(а) і неметалічному(б) кристалах.

Оскільки при одній і тій же енергії електрон може мати два рівних за значенням і протилежних за напрямком значення швидкості, кожен рівень енергії складається з двох співпадаючих рівнів, різних за знаком швидкості. Елементарні токи які виникають завдяки електронам на цих рівнях, взаємно компенсуються. Для того щоб в твердому тілі виник електричний струм, потрібно щоб на нього діяло електричне поле, яке прискорить електрони які рухаються в одному напрямку і сповільнить ті, що рухаються в протилежному.

Так прискорення й сповільнення електрона проявляється як зміна його енергії, це означає перехід електрона на інший рівень. Це представляється можливим, коли рівень Фермі знаходиться в дозволеній зоні, бо в

енергетичному спектрі такого кристала вільні рівні примикають до заповнених. На малюнку 1.6 справа зображені функції розподілення електронів f(E) по рівням. При T=0 (тонкі лінії для f(E)) в металі всі рівні нижче рівня Фермі E_f заповнені електронами (f=1), а рівні вище E_f – пусті(f=0). В неметалі вся нижня(валентна) зона заповнена(f=1), а верхня(зона провідності) - порожня(f=0).

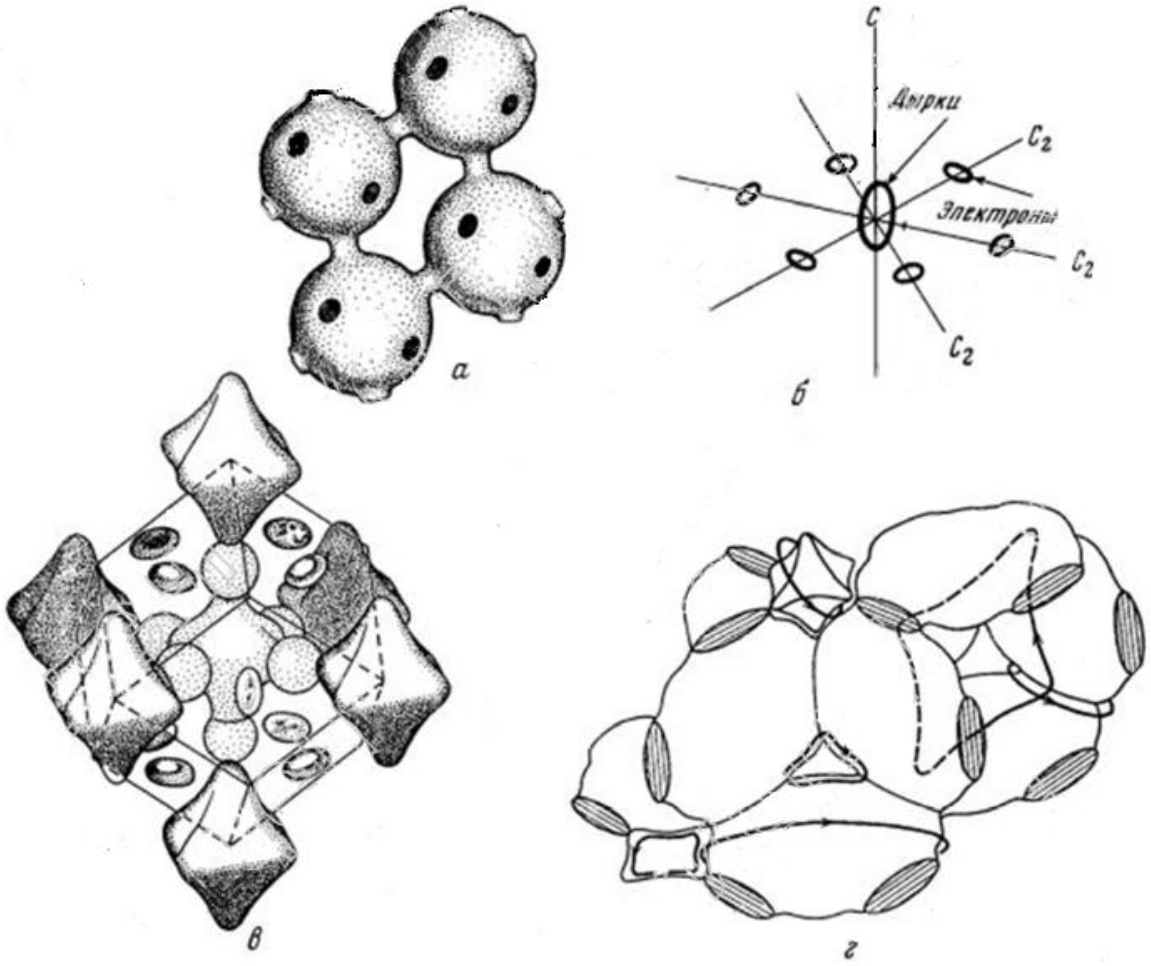
При T≠0 (жирні лінії для f(E)) в металі біля рівня Фермі f≠1 при $E<E_f$ та f≠0 при $E>E_f$, тобто частина електронів з рівнем поряд до рівня Фермі переходить в пусту(верхню) частину зони: в неметалах "хвіст" функції Фермі f в зоні провідності дуже малий але не дорівнює нулю, а поблизу верху валентної зони f трохи менше одиниці.

Таким чином електрони з верхніх рівнів валентної зони можуть подолати заборонену зону ширини E_g і за рахунок теплового руху перейти в зону провідності. При накладенні поля відбувається перерозподіл електронів по рівням, виникає впорядкований рух електронів-електричний струм, тобто такі кристали є металами. Однак якщо в кристалі рівень Фермі знаходиться в забороненій зоні (E_g), то заповнені і вільні рівні розділені областю значень енергії, яких у електрона в кристалі бути не може. Тому слабке електричне поле не може перевести електрони на вільні рівні, отож струму не виникає і кристали є неметалами.

Поверхня Фермі. Як видно з мал. 1.6, якщо в енергетичному спектрі кристала при T=0 є частково заповнена зона (мал. 1.6а) - це метал, якщо спектр енергії складається з цілком заповнених і цілком вакантних зон (мал. 1.6б) - це неметал. При T≠0 у неметалах частково заповнені рівні виникають у двох зонах - самій низькій з тих, які при T=0 були порожні, і в прилеглій знизу зоні, яка при T = 0 була цілком заповнена.

Перша з них називається зона провідності, друга-валентна зона. Енергетичний проміжок між цими зонами назиється енергетичною щілиною і є забороненою зоною E_g. Але характер заповнення енергетичних зон не дає ще достатньої інформації для більш докладної характеристики властивостей.

Найбільш повну інформацію можна отримати за допомогою уявлень про поверхню Фермі, її форму, площу і щільності станів. Сучасна квантова фізика визначає метал як тверде тіло, з поверхнею Фермі, яка служить як би "ідентифікатором" металу. На малюнку 1.7 представлені форми поверхні Фермі ряду матеріалів.



Мал. 1.7 Поверхня Фермі:
а-мідь; б-вісмут; в-метали групи VIA(хром, молібден, вольфрам); г-сполука $MgZn_2$

Поверхня Фермі відділяє в просторі квазіімпульса заповнені електронні стани від незаповнених. У кожного металу мається притаманна тільки йому форма поверхні Фермі, що обмежує область імпульсного простору, зайнятого електронами провідності при абсолютному нулі. Хоча система складається з

дуже великого числа електронів, кінетична енергія яких змінюється від 0 до E_f (енергія Фермі), всі електронні властивості тіла визначаються електронами, що знаходяться поблизу поверхні Фермі і заповнюють інтервал енергії порядку kT.

Інші електрони практично інертні, як і ті, що знаходяться в зв'язаному стані в замкнутих оболонках металевих іонів. Для системи вільних електронів поверхня Фермі представляє з себе сферу в просторі імпульсів з радіусом, визначеним формулою:

$$R = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}}$$

де n-електронна концентрація. Рівень Фермі визначається виразом:

$$E_f = \frac{1}{2}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}}\frac{h^2}{m}n^{\frac{2}{3}}$$

2.4. Матеріали сонячної енергетики.

Фотоелектричні перетворювачі поділяються на кристалічні, тонкоплівкові і аморфні. До твердотілих кристалічних матеріалів відносяться монокристалічний і мультикристалічний кремній, вирощений методом витягування через фільєру - профільні стрічки кремнію, дендритні кремнієві стрічки, арсенід галію. До тонкоплівкових матеріалів відносяться напівпровідники, вирощені на електрично активних або пасивних підкладках, наприклад: аморфний кремній, телурид кремнію, телурид кремнію, диселенид міді та індію і ряд інших матеріалів.

Напівпровідниковий матеріал, який найкраще підходить для створення ефективних сонячних елементів, варто підбирати з умови отримання максимальної вихідної потужності, а не максимальності струму короткого замикання або напруги холостого ходу окремо. Відомо, що оптимальним матеріалом для перетворення випромінювання сонячного спектра в електричний струм є напівпровідники (Si, GaAs, InP, CdTe, Ge, GaInP) з

шириною забороненої зони 1,3-1,5 еВ. Найкраще цій умові задовольняє арсенід галію. Теоретична максимальний ККД сонячних елементів на його основі - 31%(ліміт Шоклі-Квайссер). Варто відзначити, що сонячні елементи, виготовлені з арсеніду галію, втрачають свої фотоелектричні здатності під впливом радіації, тому на сонячних електростанціях використовують сонячні батареї з монокристалічного кремнію.

Широке застосування отримав більш доступний матеріал - кремній. Попри те що ширина його забороненої зони (при кімнатних температурах) 1.1 еВ, що є менше оптимального значення і призводить до значення максимального теоретичного ККД в 29%. Однак в умовах космічного випромінення сонячні батареї (СБ) на основі Si володіють явною перевагою в порівнянні з іншими матеріалами. Ймовірно, що зміна ширини забороненої зони E_g, під впливом легуючих домішок обумовлює реальну роботу СБ. На рис. 1.8 і 1.9 схематично зображено сонячний модуль.

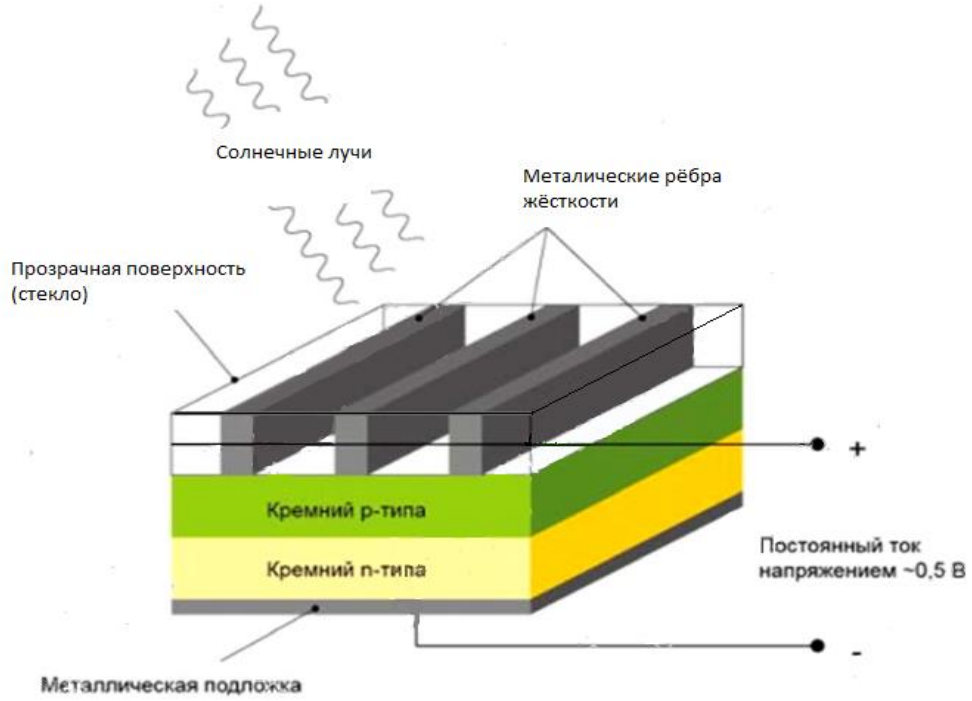


Рис. 1.8 В структурі сонячної батареї використовується p-n-перехід і пара електродів для зняття вихідної напруги

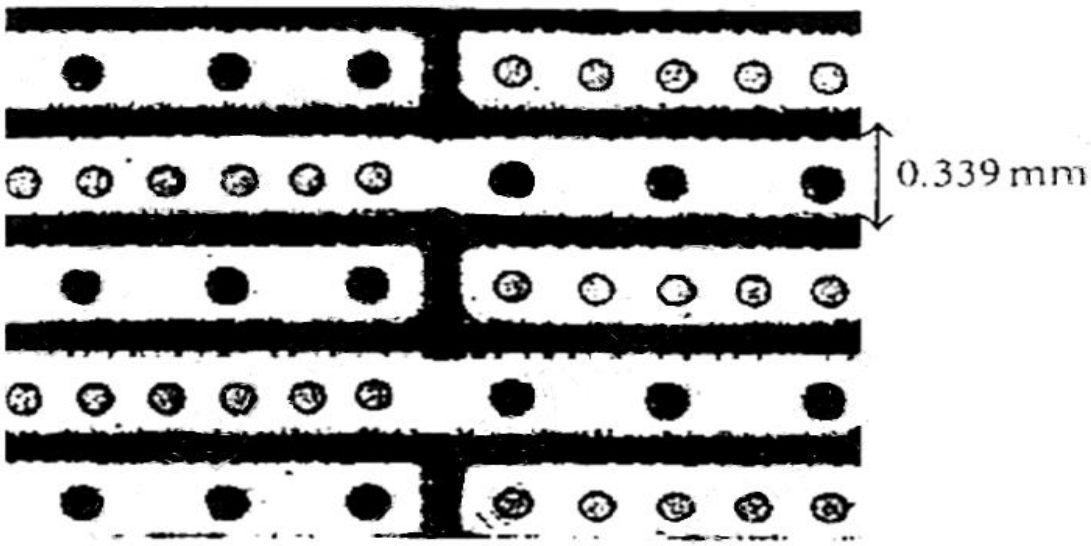


Рис. 1.9 Схема металізації та компоновки CSG(crystalline solar grade) сонячного модуля. Позитивні контакти(світлі точки) з'єднані з негативними контактами(темні точки) наступної комірки. Ізолюючий шар проходить вертикально в центрі малюнка і заповнений смолою

Кремній володіє великою кількістю переваг, до них відносяться: хімічна стабільність сіліцію, його великі запаси у природі та відсутність токсичного впливу. Насправді токсичність є великою перешкодою для деяких плівкових технологій (сонячні батареї на основі CdTe), але як зазначено вище, токсичність кремнію не притаманна. Чистий кремній у виробництві пластин для сонячних батарей практично не використовується. Домішки в кремнії сонячної якості можна умовно розбити на чотири категорії: легуючі (B, P, Sb, As); важкі метали; вуглець; лужні метали.

2.5. Легуючі домішки.

Найважливішими домішками є бор і фосфор, які визначають електричні характеристики сонячних елементів. Бор діє як акцептор і надає кремнію

якості p-провідності. Фосфор в кремнії є донором і збільшує електронну провідність, тому його вміст має бути значно меншим, ніж концентрація бору.

Основними донорними домішками в кремнії є елементи V групи (P, As, Sb), акцепторними - елементи III групи (B, Al, Ga, In). Відповідні діаграми стану наведені на рис. 1.10.

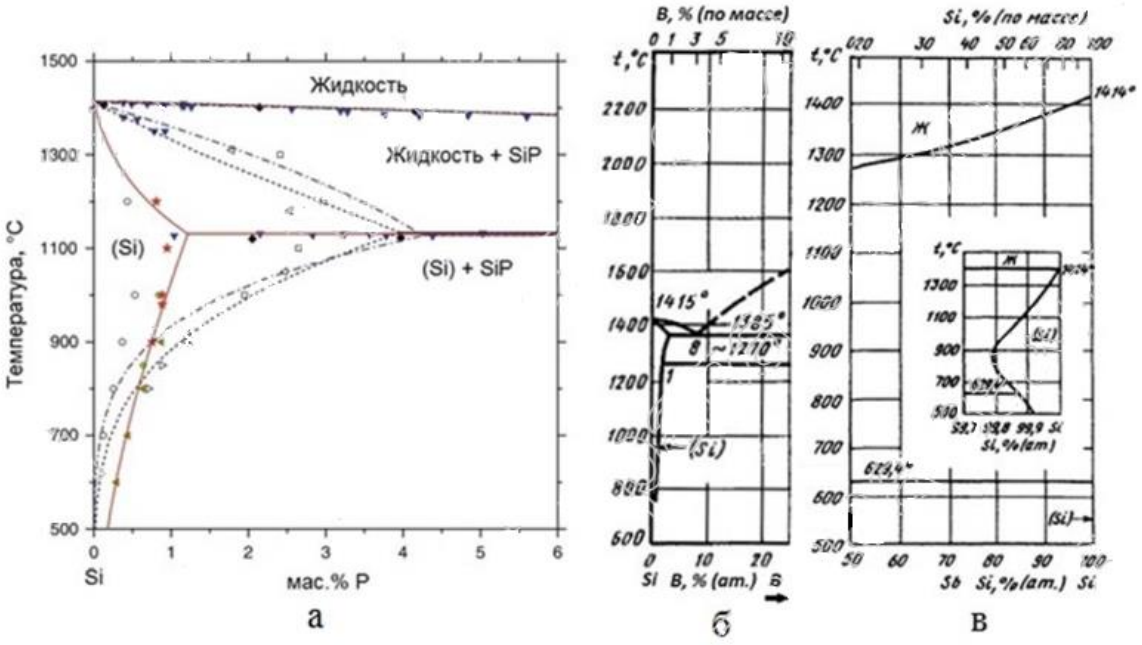


Рис. 1.10 Ділянки діаграм стану
Si-P(а), Si-B(б), Sb-Si(в)

Ці легуючі домішки утворюють тверді розчини впровадження або заміщення. Останнє характерно для бору і фосфору, так як їх атоми володіють валентними електронами на s- і p-орбіталях. Легуючі акцепторні та донорні домішки заміщають атоми кремнію, займаючи їх місце. Їх концентрація не перевищує 10^{-8} ат.%. Максимальна розчинність домішок у кремнії представлена у таблиці 1.2

Таблиця 1.2

Елемент	Максимальна розчинність, $см^{-3}$	Температура максимальної розчинності, ℃
Алюміній	10^{19}-10^{20}	1150
Бор	$5 \cdot 10^{20}$(0,38 мас.%)	1200
Галій	$4 \cdot 10^{19}$	1250
Золото	10^{17}	1300
Індій	$>10^{19}$	1300
Кисень	10^{18}	1400
Літій	$7 \cdot 10^{19}$	1200
Мідь	$3 \cdot 10^{18}$	1300
Мишак	$2 \cdot 10^{21}$	1150
Сурьмя	$6 \cdot 10^{19}$(0,52 мас.%)	1300
Фосфор	$1,3 \cdot 10^{21}$(2,8 мас.%)	1150
Цинк	10^{17}	1300

Розчинність металів у кремнії дуже мала, тоді як кремній у металічній матриці розчиняється значно краще.

Ефективність роботи ФЕП і їх ККД залежить від конструкції, а також оптичних і електрофізичних властивостей використовуваного кремнію (ширини забороненої зони E_{gSi} = 1,1 = 1,21, рухливості вільних носіїв заряду, тривалості життя нерівноважних носіїв заряду, ступеня легування, коефіцієнта відбиття світла від поверхні пластин, випрямляючих характеристик p-n-переходу, спектрального розташування основної смуги поглинання сонячного випромінювання, питомого опору). Для вдалого виробництва і вдосконалення тонкоплівкових і традиційних сонячних елементів побутового, промислового або космічного призначення необхідне глибоке розуміння процесів, що

відбуваються в елементах, вплив структури і домішкового складу матеріалу на них.

Відомі такі причини зниження ККД сонячних батарей:

1. Не всі пари носіїв заряду можуть бути розділені полем p-n-переходу. Деякі з них рекомбінують внаслідок переходу збудженого електрона із зони провідності в валентну зону.

2. Кванти світла з енергією меншою, ніж ширина забороненої зони, не поглинаються напівпровідником і не беруть участі в фотоелектричному процесі. E_{gSi} = 1,1 еВ, в той час як оптимальної вважається E_g = 1,3-1,5 еВ.

3. Носії заряду, збудженні квантом світла з енергією набагато більшої ширини забороненої зони, за дуже короткий час віддають надлишок енергії і опускаються на дно зони провідності (електрони) або піднімаються на верхівку валентної зони (дірки). Віддана надлишкова енергія не вносить вкладу в струм у зовнішньому ланцюзі, підвищуючи температуру напівпровідника.

Необхідно відзначити такі чинники незворотної втрати енергії, як відображення сонячного світла від поверхні перетворювача і внутрішній опір фотоперетворювача.

Також ККД СБ так само може бути знижений дефектами кристалічної решітки і самого фотоперетворюючого модуля. На рис. 1.11 та 1.12 зображена дислокаційна структура монокристалів.

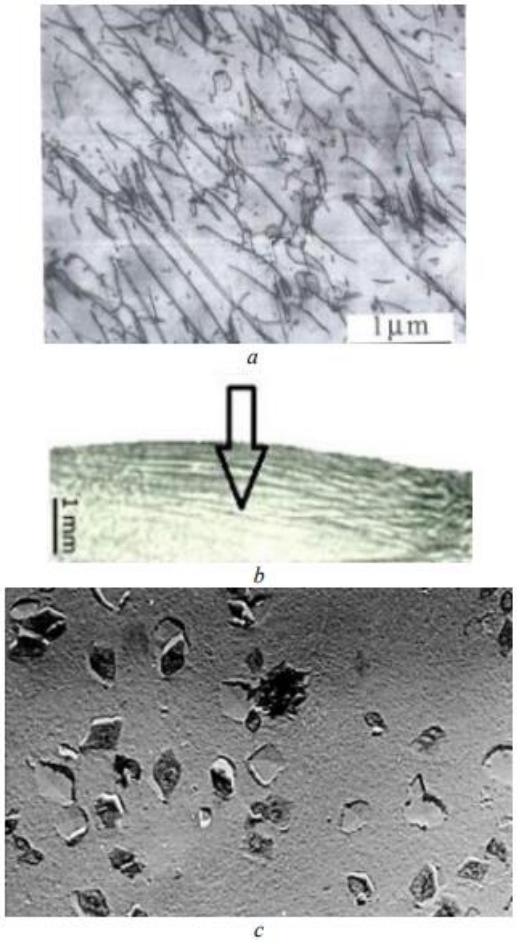


Рис. 1.11 Дислокаційна структура монокристалів кремнію: а-густина дислокацій ~ 10^{-5} $см^{-2}$; б-стрілка вказує на прикрашені дислокації; с-травильні ями, х1150

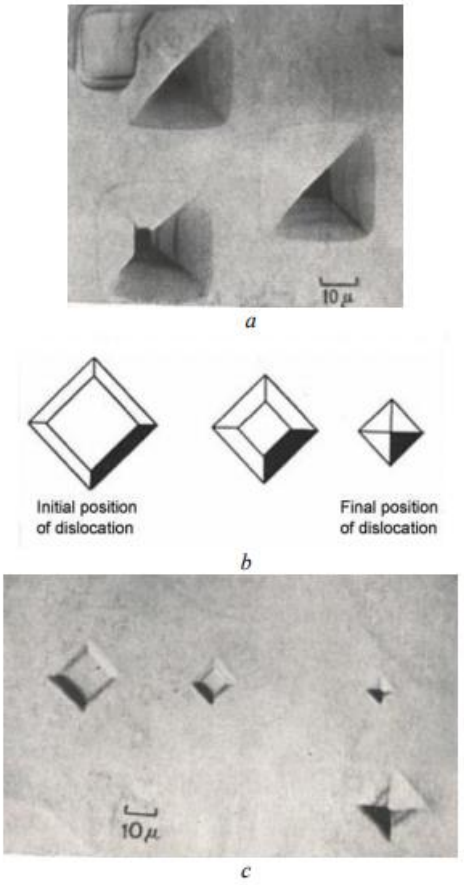


Рис. 1.12 Вплив руху дислокацій на форму травильних фігур: а-травильні ями, утворені крайовими і гвинтовими дислокаціями; б, с-вплив руху дислокацій на форму травильних фігур

В результаті дослідження методом растрової електронної мікроскопії (РЕМ) в режимі детектування вторинних електронів різних ФЕП, виявлені основні типи дефектів ФЕП:

-дефекти структури і забруднення поверхні кремнієвих пластин. Залишки пошкодженого шару кремнію призводять до збільшення швидкості рекомбінації на поверхні пластин і до зменшення, спектральної сприйнятливості ФЕП:

-дефекти структури плівки антивідблискуючого покриттям які призводять до зменшення оптичного коефіцієнта пропускання покриття і збільшення оптичних втрат;

-нерівномірність глибини тильного ізотипного переходу, що призводить до зростання швидкості рекомбінації на тильній поверхні пластини і падіння напруги холостого ходу;

-механічні відколи по периметру пластин і дефекти контактної металізації, які можуть призвести до непридатності фотоелемента.

РОЗДІЛ 3. Методи одержання.

3.1. Кремнію.

Щоб одержати чистий кремній у вигляді суцільних полікристалічних стрижнів, придатних безпосередньо для безтигельної зонної плавки, можна використати апаратуру, подібну до зображеної на рис. 1.13.

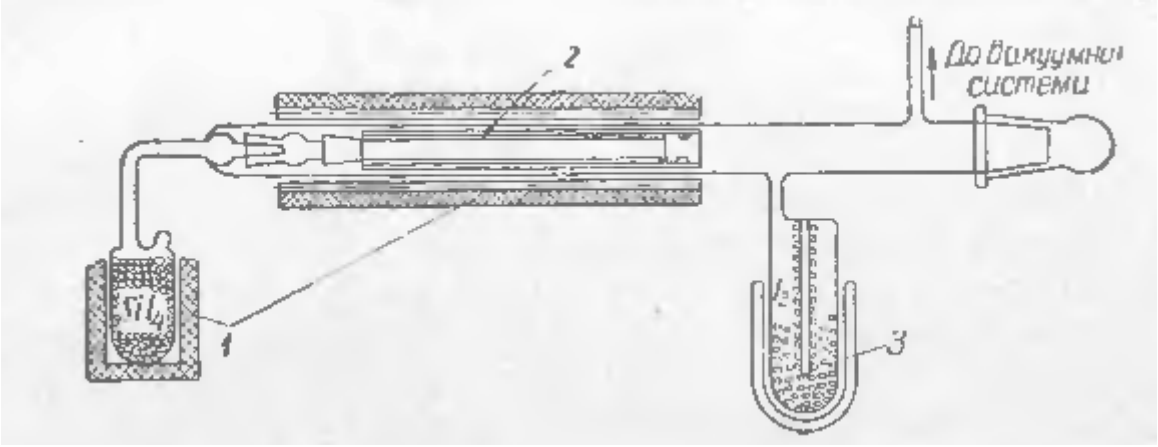


Рис. 1.13 Схема кварцової апаратури для одержання кремнію у вигляді стрижнів з тетрайодиду

1-печі, 2-танталова фольга, 3-колектор йоду

Ампула з тетрайодидом сполучається з внутрішньою кварцовою трубкою, всередину якої щільно до стінок вміщується згорнена в трубку танталова фольга 2. Призначення зовнішньої коаксіально розташованої кварцової трубки - ізолювати систему від зовнішнього простору (повітря). Уся система спочатку евакуюється до вакууму ~ 10^{-6} мм.рт.ст. а потім кварцові трубки нагріваються і знегажуються при температурі 1000°С. Після цього

систему від'єднують від вакуумної лінії, температуру камери з фольгою підвищують до 1100°С, а тетрайодид підігрівають трохи вище температури плавлення.

Молекули тетрайодиду, поступаючи в нагрітий простір і дотикаючись до розпеченої фольги, розкладаються на йод і кремній; кремній відкладається на внутрішніх стінках фольги, а йод конденсується в колекторі 3, охолоджуваному зрідженим азотом. По мірі відкладання кремнію на стінках фольги внутрішній канал трубки звужується і, нарешті, в деяких місцях зовсім зникає.

При закупорюванні каналу дисоціація різко зменшується, що можна спостерігати візуально (припиняється доступ йоду в колектор). Нагрівання припиняють, кремнійовий стержень дістають, розгортаючи фольгу. Спектральний аналіз показує, що зовнішня поверхня стержня забруднена домішками танталу і молібдену, а також магнієм, залізом і міддю. Щоб видалити поверхневе забруднення, застосовують травлення стержня на глибину 0,1 мм спеціальним травником із суміші плавикової і азотної кислот з добавкою азотнокислої ртуті.

Можна провадити термічну дисоціацію тетрайодиду кремнію і осадження чистого кремнію на розжарених спіралях або стрічках з танталу. В цих умовах знятий йодидний кремній має вигляд полікристалічних і скловидних уламків та шматочків невеликого розміру. При плавленні кремнію його густина зростає.

Також дуже різко зростає електропровідність, досягаючи по абсолютній величині значень електропровідності багатьох розплавлених металів. Це зв'язано з перебудуванням структури, зміною координаційного числа з 4 на 8 і заміною ковалентного типу зв'язку між атомами на металічний.

На підставі дослідів по циклотронному резонансу і теоретичних розрахунків була побудована схема енергетичних зон кремнію (рис. 1.14).

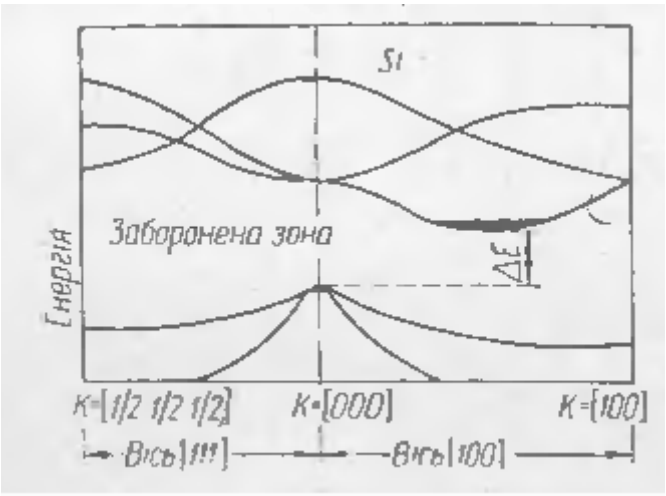


Рис. 1.14 Зонна схема кремнію

Лівий бік малюнка відповідає кристалографічному напрямку (осі) [111], а правий-напрямку [100]. Стани, які звичайно заповнені електронами і дірками при кімнатній температурі, на рисунку зачорнені. Зона провідності має дуже складну систему рівнів; нижній край зони провідності має мінімум вздовж осі [100] в кристалі. Валентна зона обмежена двома кривими, які відповідають двом значенням ефективної маси дірок. Для напрямку магнітного поля вздовж осі [100] поздовжня маса $m_1 = 0{,}16\ m_0$, а поперечна $m_2 = 0{,}52\ m_0$; середнє значення ефективної маси дірок $m_p = 0{,}39 m_0$

3.2. Способи одержання SiC.

Карборунд виготовляється з суміші кварцового піску і вугілля. Процес утворення відбувається за схемою:

$SiO_2 + 3C + 122$ кал $= SiC + 2CO$

Піч має форму прямокутного ящика розміром приблизно 13м х 3м х 2м. Схематичний розріз печі подано на рис. 1.15

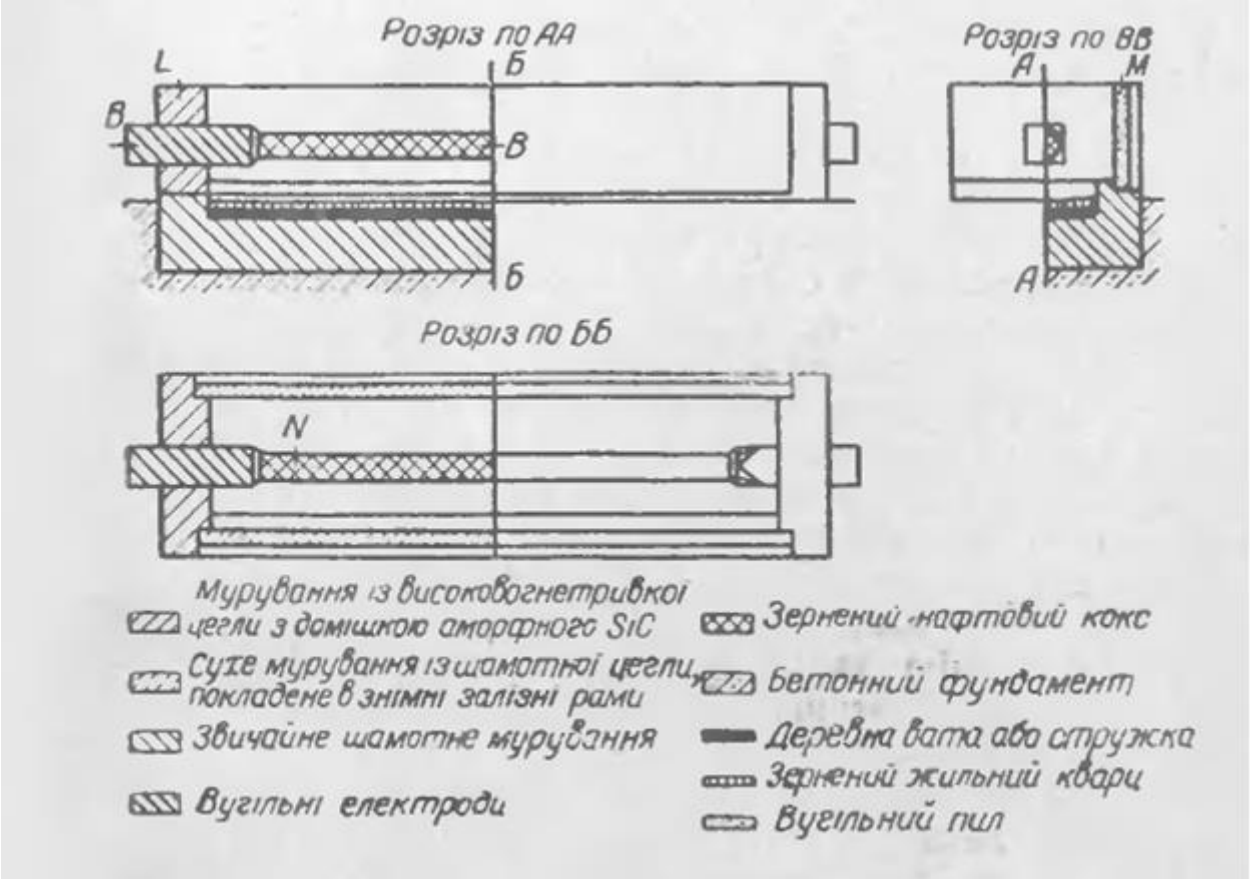


Рис. 1.15 Схематичний розріз печі для виготовлення карборунду

Стіни і дно печі викладені з вогнетривкої динасової цегли, яка витримує температуру 1760°С. Крізь дві протилежні стіни печі проходять два струмові електроди В, які з'єднуються між собою стержнем N (керном), викладеним з графітованого нафтового коксу. Весь об'єм печі заповнюється шихтою з кварцового піску, подрібненого антрациту, тирси і кухонної солі(NaCl). Максимальна температура в печі 2000-2400 °С. Тирса додається для створення поруватості маси, а кухонна сіль - для видалення домішок, які у вигляді хлоридів випаровуються при високій температурі реакції.

При пропусканні електричного струму стержень і прилегла до нього шихта розжарюються, утворюючи зону реакції. Навколо керна утворюється шар кристалічного карборунду товщиною до 30 см. Залежно від типу домішок і кількості їх кристали карбіду кремнію мають різний зовнішній вигляд: від чорних непрозорих - до прозорих блакитних, зелених, жовтих і зовсім безколірних кристалів.

Чистота одержаних кристалів залежить від чистоти вихідних матеріалів. Вирощувати монокристали SiC з заданою концентрацією домішок є складною справою. По аналогії з германієм, кремнієм та іншими матеріалами були зроблені спроби очистити SiC зонною плавкою. Проте це треба робити при високому тиску, бо при звичайному тиску або у вакуумі SiC при 2200°С розкладається на графіт та кремній, Розплавлена зона може утворитися лише при температурі 2700°С, тому такі умови здійснити дуже важко.

Хімічні властивості. У хімічному відношенні карбід кремнію характеризується повною індиферентністю по відношенню до кислот, за винятком суміші концентрованих HF і HNOз. Навпаки, при сплавленні з лугами в присутності повітря SiC легко руйнується з утворенням солей кремнійової та вугільної кислот. Хлор руйнує його з поверхні при температурі 600°С. Якщо розжарити SiC на повітрі, на його поверхні утворюється плівка з SiO_2 товщина якої з часом зростає швидше або повільніше залежно від температури нагріву. Надзвичайна твердість SiC (майже як алмаза або карбіду бору), хімічна індиферентність проти кислот і висока температура плавлення викликають труднощі дослідження і обробки.

Мінімальна ширина забороненої зони в гексагональному SiC при 0°К, визначена по температурній залежності ѳ для зразків n-типу, дорівнює:

$\Delta E = (3{,}1 \pm 0{,}2)$ ев

По оптичних вимірах при температурі 300°К для гексагонального SiC ширина забороненої зони: $\Delta E = 2{,}86$ ев. Структура енергетичних зон в SiC до цього часу мало досліджена.

3.3. Метод Чохральського.

Установка для вирощування кристалів представлена на рис. 1.16. Загальний вигляд установки для отримання монокристалів Методом Чохральського.

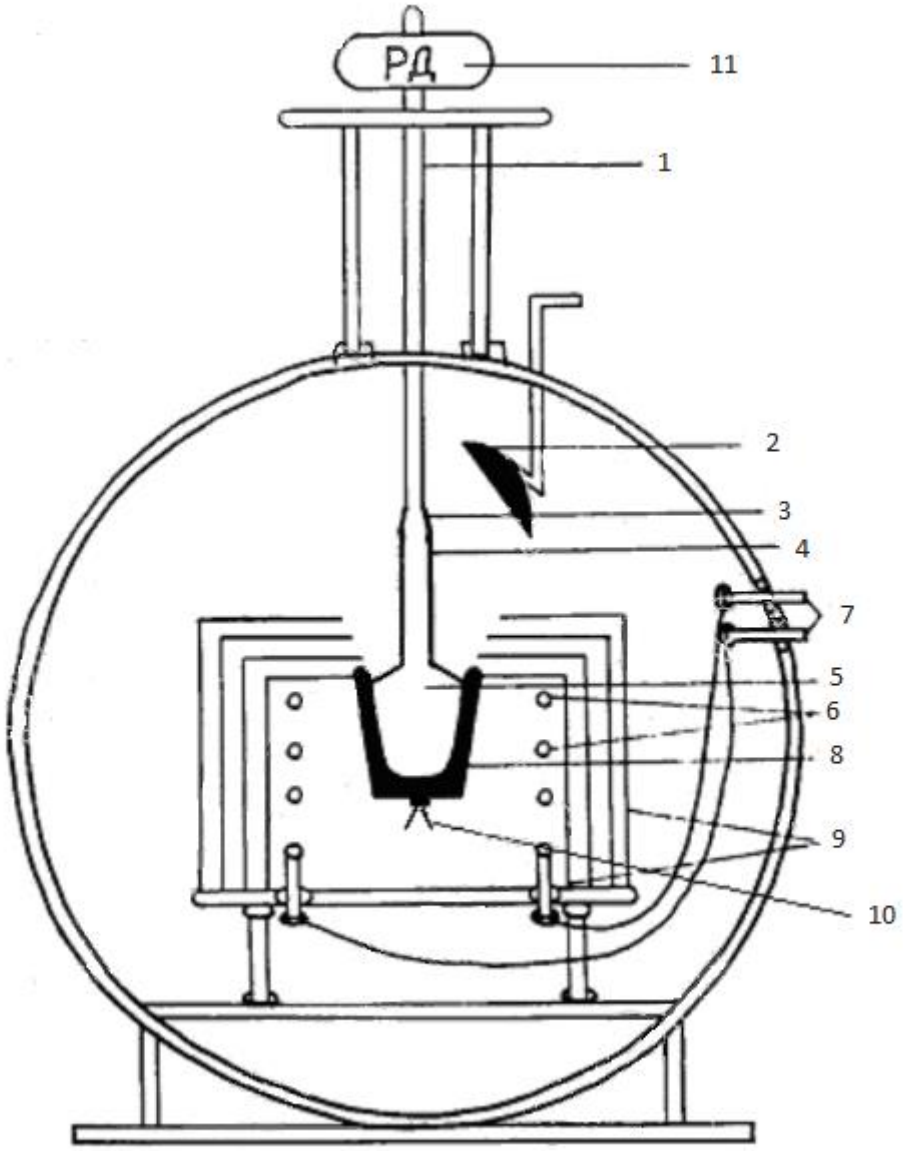


Рис. 1.16

Схема ростової установки: 1-шток, 2-дзеркало, 3-затравка,
4-кристал, 5-розплав, 6-нагрівач, 8-тигель, 9-екрани,
10-термопара, 11-механізм переміщення

Методика виготовлення зразків для подальшої направленої кристалізації сплавів квазієвтектичного складу однотипна: злитки вагою 100-200 г переплавляють двічі для усунення ліквації по питомій вазі (час сплаву 2-3 години). У процесі плавки злитки слід перегрівати на 50-100°С вище температури плавлення сплаву відповідного складу. Швидкість переміщення затравки становить 10-1500 мм/год. Градієнт температури G на кордоні тверде

тіло-рідина вимірюється термопарою, розміщеної в затравці. Здійснюється контроль температури розплаву термопарами (W-WRe_{20} або хромель - алюмель). Після розплавлення злитка включають механізм переміщення (11).

У міру наростання розплаву на затравці гарячий спай термопари переміщається з розплаву в затверділу частину злитка, перетинаючи в певний момент часу кордон рідина-тверде тіло. Градієнти температури в рідини G_L і в твердій закристалізованій ділянці зразка розраховуються за формулою:

$G = \frac{\Delta T}{\Delta l} \cdot \frac{\omega}{R}$, де $\frac{\Delta T}{\Delta l}$ - тангенс кута нахилу лінійної ділянки поблизу точки перегину рідина-тверде тіло. По термограмі (комп'ютерна верстка) розраховується значення градієнтів температури G_L і G_S, параметри структуроутворення і швидкості охолодження злитка. На отриманих моно- (або бімонокристалічних) зразках проводяться структурні дослідження метало-, рентгено- та електронно-мікроскопичними методами.

На рис. 1.17 Зображено ріст кремнію

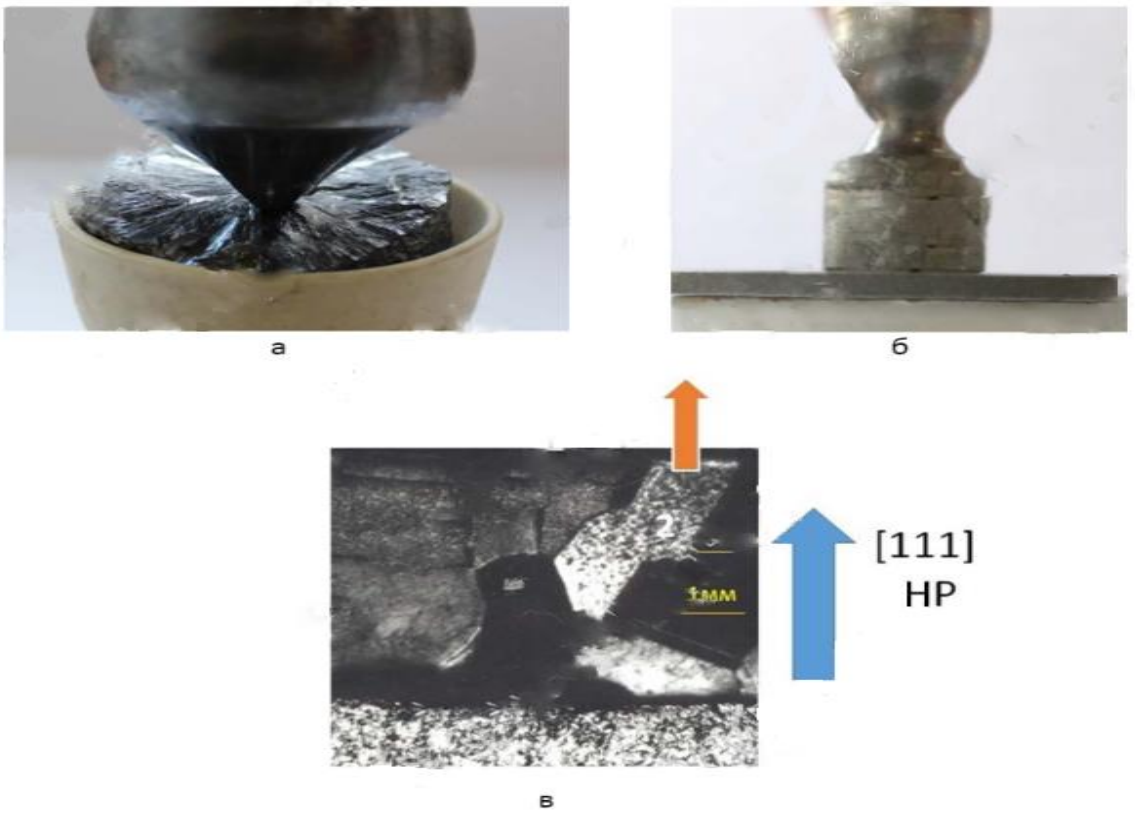


Рис. 1.17 Ріст кристалів кремнію:

а-зародження кристалу, б-виборчий ріст, в-метод “пережиму”

У процесі вирощування кристалів із розплаву спостерігається виборчий ріст кристалів. У випадку використання орієнтованої затравки, що зроблено у даній роботі і отримання кристалів шляхом пережиму зразків, дослідження показують що, дислокацій в зростаючому кристалі набагато менше ніж в початковому зразку. Як показують детальні дослідження набагато простіше видаляються крайові дислокації в порівнянні з гвинтовими(Це зв’язано з характером зв’язку: цієї дислокації з атомом матричної гратки). Швидкість кристалізації 50-100 мм/год, градієнт температур 80-150К.

При вирощуванні орієнтованих монокристалів n- і p-типу кремнію, отримано досконалі кристали з низькою густиною дислокацій (10^{-1}-10^{-2} $см^{-2}$) . $n = Ne^{q-kT}$, концентрація вакансій. При зміні температури в вирощуваному кристалі від 1800 до 300К концентрація вакансій змінюється дуже сильно 10^{15} – 10^{2}. В зростаючому кристалі спостерігається перенасичення вакансій, ці вакансії стимулюють утворення дислокацій.

Ці дислокації ми ліквідували за допомогою пережиму. Варто помітити, що такі досконалі мікро кристали з малою густиною дислокацій (10^{-1}–$10^{-2}см^{-2}$) спостерігаються в сучасних композиційних матеріалах. З високими параметрами жаростійкості і термічної стабільності.

3.4. Отримання кремнію методом зонної плавки.

У технології формування напівпровідникових сполук застосування методу зонної плавки дозволяє поєднати в одному технологічному циклі відразу три операції: синтез, глибоке очищення синтезованого з'єднання і вирощування з нього монокристалу.

Зонна плавка є одним з найбільш ефективних методів глибокого очищення напівпровідників. Ідея методу пов'язана з різною розчинністю домішок у твердій і рідкій фазах напівпровідника. Монокристал отримують з розплаву, однак, перед початком кристалізації розплавляється не вся тверда

фаза кристала, а тільки вузька зона, яка при переміщенні уздовж кристала втягує в себе домішки.

Розрізняють вертикальну (ВЗП) і горизонтальну (ГЗП) зонні плавки. Здійснення ВЗП можливо і в безтигельному варіанті (БЗП). У методі ВЗП стрижень з полікристалічного кремнію утримується у вертикальному положенні і обертається, в той час як розплавлена зона (висотою від 1 до 2 см) повільно проходить від нижньої частини стрижня до його верху, як показано на рис. 1.18

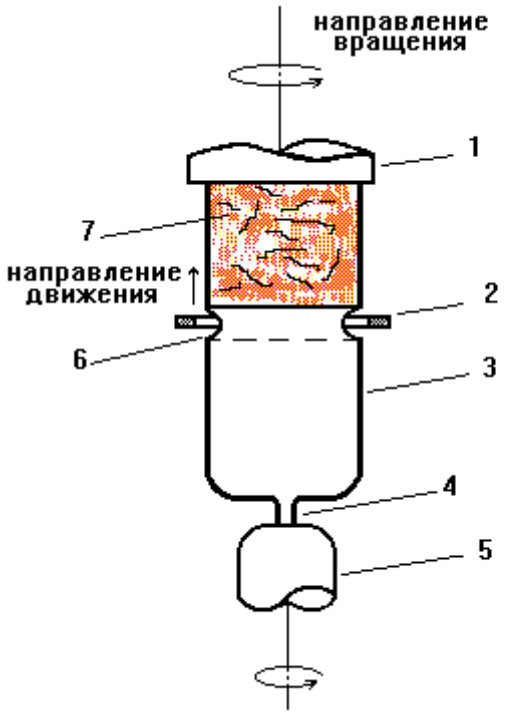


Рис. 1.18

1-тримач

2-обмотка нагрівача

3-монокристалічний кремній

4-затравочний монокристал

5-тримач

6-розплавлена зона

7-стрижень з полікристалічного кремнію

Розплавлена область нагрівається за допомогою високочастотного індукційного нагрівача і переміщається уздовж стрижня від затравочного монокристала. Оскільки більшість домішок має гарну розчинність в рідкій фазі в порівнянні з твердою, то в міру просування зона плавлення все більше насичується домішками, які накопичуються на кінці злитка. Процес зонної плавки повторюють кілька разів, а після закінчення очищення забруднений кінець злитка відрізають.

Для прискорення процесу очищення уздовж контейнера ставлять кілька індукторів для утворення ряду зон плавлення. Теоретично багаторазова зонна плавка дозволяє дуже глибоко очистити вихідний матеріал. Однак на практиці такого результату досягти неможливо, так як одночасно з очищенням і збільшенням числа проходів розплав забруднюється домішками контейнера і навколишнього середовища.

Метод безтигельної зонної плавки БЗП. Застосовується в основному для отримання монокристалів кремнію з малим вмістом кисню. Через відсутність тигля при вирощуванні кристала одночасно відбувається і його очищення, так як домішки відтісняються в кінець кристала, завдяки чому кристали стають значно чистіше вирощуваних методом Чохральського. Для підвищення ступеня очищення використовують неодноразове переміщення зони.

Швидкість вирощування кристала методом БЗП вдвічі більше, ніж за методом Чохральського, і на відміну від нього затравка підводиться знизу. Зростаючий кристал "висить" на вихідному полікристалі, звідки він витягується вниз від зони розплаву. Для забезпечення початкового росту бездислокаційної ділянки монокристалу спочатку проводиться витягування" тонкої шийки " діаметром 2-3 мм і довжиною 10-20 мм, після чого кристал дорощують до необхідного діаметра.

Сучасна технологія БЗП дозволяє вирощувати монокристали діаметром до 125 мм завдяки використанню індуктора, діаметр якого менше діаметра проплавляємого стрижня. Для отримання кристалів великого діаметру в

сучасних установках застосовують одновиткову котушку типу "голчастого вушка". Основна умова успішного проведення БЗП-створення і підтримка стабільної зони. Для цієї мети використовують багатовиткові індуктори з розташуванням витків в одній площині.

У всіх сучасних системах зонної плавки використовується стаціонарне положення котушки, а полікристалічний стрижень і зростаючий кристал переміщують. Причини виникнення структурних дефектів і заходи боротьби з ними при отриманні монокристалів даним методом майже повністю збігаються з причинами в методі Чохральського. Порівняння цих методів можна провести за допомогою таблиці 1.3

Таблиця 1.3

Параметр	Метод Чохральського	Метод зонної плавки
Максимальний діаметр пластини, мм	150 - 400	200
Питомий опір p-тип, Ом·см	0.005 - 50	0.1 – 3000
Питомий опір n-тип, Ом·см	0.005 - 50	0.1 - 800
Орієнтація	[111], [110], [100]	[111], [100]
Час життя неосновних носіїв, мкс	10 - 50	100 - 3000
Вміст кисню, атом/см^2	10 - 100	<10
Вміст вуглецю, атом/см^2	10	<10

Висновки

Вивчені умови формування досконалих, легованих монокристалів кремнію n- та p-типу. Показано, що грані зерен створюють додаткові дефектні рівні в забороненій зоні напівпровідника. Локальні центри з високою швидкістю рекомбінації, що призводить до зменшення часу життя не основних носіїв струму. Крім того, грані зерен зменшують продуктивність, перешкоджають руху струму по системі, створюють шунтувальні шляхи для струму що протікає через p-n-перехід.

Виявлено, що концентрації акцепторних та донорних домішок – 1 атом на мільйон(P-$1{,}1\cdot10^{-6}$; B-$3{,}86\cdot10^{-7}$) достатньої для покриття меж зерен з чистого кремнію, слоєм атомів домішки. Варто відмітити, що для запобігання великих рекомбінаційних втрат на межах зерен, розмір зерна повинен бути декілька мм (найкращий варіант – монокристалічні зразки). Встановлено, що зменшення струму носіїв спостерігаються при розмірах зерна – більше товщини 1 СЕ(100 мкр). Представляється, що підвищення ефективності роботи СЕ, знання їх структурно-фазового стану значно компенсує ціну їх виготовлення та ефективність використання.

Список використаних джерел :

1. Азаренков Н. А.; Семененко В. Е.; Ткаченко В. И. «Перспективные конструкционные материалы нетрадиционной и атомной энергетики»
2. ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ и ТЕХНИКИ (ВАНТ) (2020 №1): Эволюция дислокационной структуры в процессе выращивания монокристаллов кремния n- и p-типов Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, Н.Г. Стервоедов
3. ВОПРОСЫ АТОМНОЙ НАУКИ и ТЕХНИКИ *(ВАНТ)* (2016 №1): Особенности образования совершенной монокристаллической структуры легированных кристаллов кремния Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, А.И. Овчаренко, Н.Н. Пилипенко
4. Карханіна Н.Я. Технологія напівпровідникових матеріалів
5. Ван Бюрен Дефекты в кристаллах
6. Крапухин В.В., Соколов И.Л., Кузнецов Г.Д. Физико-химические основы технологи полупроводниковых материалов
7. Таланин И.Е. Микродефекты в бездислокационных монокристаллах кремния
8. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников