Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Науково-навчальний 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 легування на електрофізичні властивості сонячного кремнію»**

Виконав: студент 4 курсу, групи НФ-41
Голубов Данило Олексійович
спеціальність: 105 Прикладна фізика та наноматеріали
освітня програма: Прикладна фізика енергетичних систем
Керівник: к. ф.-м. н. доцент
Семененко Володимир Єгорович

Харків – 2020 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

"____"_____2020_року

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

_____Голубову Данилу Олексійовичу_____

1. Тема роботи: «Вплив легування на електрофізичні властивості сонячного кремнію»
керівник роботи: Семененко В. Є., кандидат фізико – математичних наук, доцент

затверджені наказом по університету від "05" грудня 2019р. №0210-05/2249

2. Строк подання студентом роботи 12 червня 2020р.

3. Перелік питань, які потрібно розробити:

Провести аналітичний огляд літератури по тематиці диплома, обґрунтування необхідності використання чистих напівпровідників для виготовлення легованих монокристалів кремнію для сонячної енергетики, вияснення особливості зміни рівня енергії Фермі при введені в напівпровідник

акцепторних і донорних домішок, розрахунок рухомості домішок в базовому кристалі в залежності від їх концентрації, розташування та мікроструктури базового монокристала, взаємозв'язок швидкості спрямованої кристалізації, градієнту температури на межі рідина-тверде тіло, концентрації вакансій та досконалої структури кремнію.

4.План роботи

№ з/п	Назви етапів роботи
1	Вивчення впливу акцепторних і донорних домішок на електрофізичні властивості кремнію n-p типу.
2	Аналіз чистоти умов вирощування полі- , моно- та аморфних кристалів, їх мікроструктури в залежності від молекулярно-кінетичних умов твердіння.
3	Проведення мікроструктурного аналізу легованих зразків кремнію.
4	Встановлення взаємозв’язку зміни концентрації вакансії щільності дислокації в залежності від швидкості росту, переохолодження та їх вплив на електрофізичні властивості сонячного кремнію. Встановлення умов виникнення та рекомбінації структурних дефектів кристала кремнія.
5	Пошук можливостей використання досконалих напівпровідників в сонячних елементах(батареях).

5. Дата видачі завдання 10 вересня 2019р.

Студент Д. О. Голубов

Керівник роботи В. Є. Семененко

РЕФЕРАТ

Голубов Данило «Вплив легування на електрофізичні властивості сонячного кремнію» Кваліфікаційна робота бакалавра прикладної фізики. - М.: ХНУ імені В. Н.Каразіна, 2020. - ___ с.

В даний час питання дослідження впливу легування на електрофізичні властивості сонячного кремнію мають велике значення і привертають увагу фахівців з різних областей. Великий інтерес представляють задачі, в яких, визначається вплив акцепторних і донорних домішок на електрофізичні властивості кремнію n-p типу. Тому виникає актуальність в визначеннях оптимальних умов вирощування високочистих кристалів кремнію легованих акцепторною та донорними домішками, і їх вплив на мікроструктуру і електронні властивості напівпровідника .

КЛЮЧОВІ СЛОВА: легування, напівпровідник, сонячний кремній, акцепторних

РЕФЕРАТ

Голубов Данил «Влияние легирования на электрофизические свойства солнечного кремния работы» Кваліфікаційна робота бакалавра з прикладної фізики. – Х.: ХНУ імені В. Н.Каразіна, 2020. – ___ с.

В настоящее время вопросы исследования влияния легирования на электрофизические свойства солнечного кремния имеют большое значение и привлекают внимание специалистов из разных областей. Большой интерес представляют задачи, в которых определяется влияние акцепторных и донорных примесей на электрофизические свойства кремния n-p типа. Поэтому возникает актуальность в определениях оптимальных условий выращивания высокочистых кристаллов кремния легированных акцепторной и донорными примесями, и их влияние на микроструктуру и электронные свойства полупроводника.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: легирования, полупроводник, солнечный кремний, акцепторных

ABSTRACT

Golybov Danil “Influence of doping on electrophysical properties of solar silicon work” Qualification work of the bachelor of applied physics. – Kharkiv. – V.N. Karazin KhNU, 2020. – ___ p.

Currently, the study of the effect of doping on the electrophysical properties of solar silicon are of great importance and attract the attention of experts in various fields. Of great interest are the problems in which the influence of acceptor and donor impurities on the electrophysical properties of n-p type silicon is determined. Therefore, there is relevance in determining the optimal conditions for growing high-purity silicon crystals doped with acceptor and donor impurities, and their effect on the microstructure and electronic properties of the semiconductor.

KEY WORDS: doping, semiconductor, solar silicon, acceptor

ЗМІСТ

ВСТУП……....8

Розділ 1. Вивчення впливу акцепторних і донорних домішок на електрофізичні властивості кремнію n-p типу……....8

Розділ 2 Аналіз чистоти умов вирощування полі- , моно- та аморфних кристалів, їх мікроструктури в залежності від молекулярно-кінетичних умов твердіння…….13

Розділ 3 Проведення мікроструктурного аналізу легованих зразків кремнію…….22

Розділ 4. Встановлення взаємозв’язку зміни концентрації вакансії щільності дислокації в залежності від швидкості росту, переохолодження та їх вплив на електрофізичні властивості сонячного кремнію……..28

Розділ 5. Пошук можливостей використання досконалих напівпровідників в сонячних елементах(батареях)……...39

ВИСНОВКИ…….41

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ……...43

Вступ

Актуальність роботи полягає в використанні напівпровідникових матеріалів в твердотільної електроніки різних областях нетрадиційної енергетики обумовлює необхідність їх створення в монокристалічних вигляді зі структурою близькою до досконалої. Однак практично відсутні структурні дослідження елементів сонячних батарей і відповідно їх вплив на деградацію електронних властивостей матеріалів сонячних елементів.

Метою роботи є вивчити визначення оптимальних умов формувань досконалих монокристалів кремнію n- p- типу в процесі контрольованого фазового перетворення в рідину - тверде тіло. Визначення їх макро і мікро структури, рухливості електронів і дірок, час життя неосновних носіїв струму.

Розділ 1. Вивчення впливу акцепторних і донорних домішок на електрофізичні властивості кремнію n-p типу

З ростом температури в напівпровіднику буде з'являтися все більше вільних носіїв електричного заряду - електронів в зоні провідності і дірок в валентній зоні. Якщо зовнішнє електричне поле відсутнє, то рух цих заряджених частинок носить хаотичний характер і струм через будь-який перетин зразка дорівнює нулю [1]. Середню швидкість часток можна розрахувати по тій же формулі, що і середню теплову швидкість молекул ідеального газу:

$$\upsilon_T = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$k -$ постійна Больцмана;

$m -$ ефективна маса електронів або дірок.

При додатку зовнішнього електричного поля в напівпровіднику з'явиться спрямована, «дрейфова» компонента швидкості $\upsilon_E -$ по полю у дірок, проти поля $-$ у електронів, тобто через зразок потече електричний струм.

Щільність струму j буде складатися з щільності «електронного» j_n і «діркового» j_p струмів:

$$j = j_n + j_p = en\upsilon_n + en\upsilon_p$$

$n, p -$ концентрації вільних електронів і дірок;

$\upsilon_n, \upsilon_p -$ дрейфові швидкості носіїв заряду.

Сумарний струм фактично є сумою модулів електронного та діркового струмів, так як заряди у електрона і дірки - протилежні за знаком, але і вектори дрейфовий швидкостей спрямовані в протилежні сторони. Швидкості υ_n і υ_p залежать від зовнішнього електричного поля.

Введемо коефіцієнти пропорційності μ_n і μ_p, звані «подвижностями» носіїв заряду:

$$\mu_n = \frac{\upsilon_n}{E}$$

$$\mu_p = \frac{\upsilon_p}{E}$$

$$j = j_n + j_p = en\upsilon_n + en\upsilon_p = en\mu_n E + en\mu_p E = \sigma_n E + \sigma_p E = \sigma E$$

$\sigma -$ електропровідність напівпровідника;

$\sigma_n, \sigma_p -$ її електронна і діркова складова.

Електропровідність напівпровідника визначається концентраціями вільних носіїв заряду в ньому і їх рухомостями. Рухливість електронів в металах убуває з температурою внаслідок збільшення числа зіткнень електронів з тепловими коливаннями кристалічної решітки, що і призводить до зменшення електропровідності металів з зростанням температури. У напівпровідниках ж основний внесок в температурну залежність електропровідності вносить залежність від температури концентрації носіїв заряду [1].

Розглянемо процес теплового збудження електронів з валентної зони напівпровідника в зону провідності. При передачі енергії атомів кристала до електронів, останні переходять в зону провідності. Кількість електронів в інтервалі енергій від ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ зони провідності можна записати як:

$$dn(\varepsilon) = g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon$$

$g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_n)^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}} -$ щільність енергетичних рівнів;

$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - F}{kt}\right)+1} -$ ймовірність заселення рівня з енергією ε електроном (функція розподілу Фермі).

$F -$ рівень Фермі.

У напівпровідниках рівень Фермі зазвичай знаходиться в забороненій зоні, тобто на ньому не може перебувати електрон. Однак і в напівпровідниках при $T = 0$ їхні стани, що лежать нижче рівня Фермі, заповнені, а стани вище рівня Фермі - порожні. При кінцевій температурі ймовірність заселення електронами рівнів з енергією $\varepsilon > F$ вже не дорівнює нулю [1]. Але концентрація електронів в зоні провідності напівпровідника все ж набагато менше числа вільних енергетичних станів в зоні, тобто $f(\varepsilon) \ll 1$. Тоді в знаменнику формули ймовірності заселення рівня з енергією електроном можна знехтувати одиницею і записати функцію розподілу в «класичному» наближенні:

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(\frac{\varepsilon - F}{kt}\right)$$

Концентрацію електронів в зоні провідності отримуємо, про інтегрував $dn(\varepsilon) = g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon$ по зоні провідності від її дна - E_1 до вершини - E_2:

$$n(F,T) = \int_{E_1}^{E_2} dn = \frac{4\pi}{h^3}(2m_n)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{\varepsilon - F}{kt}\right) d\varepsilon$$

За $E_1 = 0$ приймаймо найнижчу енергію зони провідності, а верхня межа E_2 замінений на ∞ через швидке зменшення експоненціального множника з ростом енергії.

Після обчислення інтеграла отримаємо:

$$n(F,T) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_n kT)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{F}{kt}\right)$$

Обчислення концентрації дірок у валентній зоні дають:

$$p(F,T) = \frac{4\pi}{h^3}(2m_n kT)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-\varepsilon_g - F}{kt}\right)$$

Для напівпровідника, в складі якого відсутні домішки, тобто власного напівпровідника, концентрація електронів в зоні провідності повинна дорівнює концентрації дірок у валентній зоні (умова електронейтральності). Однак таких напівпровідників в природі не існує, але при певних температурах і певних концентраціях домішок можна знехтувати впливом останніх на властивості напівпровідника [2].

Тоді, прирівнюючи $n(F,T) = p(F,T)$,отримуємо для рівня Фермі у власному напівпровіднику:

$$F = -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4}kTln\frac{m_p}{m_n} \approx -\frac{\varepsilon_g}{2}$$

Тобто при абсолютному нулі температур рівень Фермі у власному напівпровіднику розташований точно посередині забороненої зони, і проходить поблизу середини забороненої зони при не дуже високих температурах, кілька зміщуючись зазвичай в сторону зони провідності (ефективна маса дірок, як правило, більше ефективної маси електронів).

Для концентрації електронів отримаємо:

$$n(T) \approx \frac{2}{h^3}(2m_nkT)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2kt}\right)$$

Для концентрації дірок:

$$p(T) \approx \frac{2}{h^3}(2m_pkT)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2kt}\right)$$

Значення концентрації, обчислені за цими співвідношеннями, називаються

власними концентраціями. Для кремнію Si при $T = 300\ K$ вони складають $\approx 1{,}5 * 10^{10}\text{см}^{-3}$. Практично ж, для виготовлення напівпровідникових приладів, застосовуються напівпровідники зі значно більш високими концентраціями носіїв заряду ($\approx 10^{15}{\sim}10^{19}\text{см}^{-3}$). Більша, у порівнянні з власної, концентрація носіїв зумовлена введенням в напівпровідник електроактивних домішок (існують ще т.зв. амфотерні домішки, введення яких в напівпровідник не змінює концентрацію носіїв в ньому). Домішкові атоми в залежності від валентності і іонного (ковалентного) радіуса можуть по-різному входити в кристалічну решітку напівпровідника. Одні з них можуть заміщати атом основної речовини в вузлі решітки - домішки заміщення. Інші розташовуються переважно в міжвузлях решітки – домішки впровадження. По-різному і їх вплив на властивості напівпровідника [2].

Напівпровідниковими властивостями володіють сполуки, до складу якої входить один з елементів IV-VII груп періодичної системи. Згідно з критерієм напівпровідникового зв'язку виконується співвідношення:

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

n_e – число валентных электронов на одну молекулу в кристалі (для $SiC = 8$);

n_a – число атомів елементів IV-VII груп, що входять до складу молекули (елементи перехідних груп виключаються) (для $SiC = 2$);

b – число зв'язків, що утворюються одним з цих атомів з іншим таким же атомом (для $SiC = 4$).

Таким чином, виходячи з валентності елементів, критерій напівпровідникового зв'язку дозволяє чітко розмежувати напівпровідник, з одного боку, і метали та металеві сплави - з іншого.

Особливо великий вплив домішок на електричні властивості напівпровідників. Тут позначається не тільки порушення періодичного рельєфу потенційної енергії кристалічної решітки, а, головним чином, властивість домішкових атомів створювати джерела рухливих носіїв струму (донори і акцептори), центри захоплення і центри рекомбінації. Тому введенням домішок вдається в широких межах змінювати електричні, фотоелектричні, термоелектричні та інші властивості напівпровідників, створювати в напівпровідникових кристалах специфічні неоднорідності (електронно-діркові переходи), що є основою дії сучасних напівпровідникових приладів. Властивості домішкових центрів, що створюються чужорідними атомами в даному напівпровіднику, обумовлюються електронної структурою цих атомів і розташуванням їх в кристалічній решітці напівпровідника [2]. Слід враховувати деякі загальні правила, що дозволяють в більшості випадків заздалегідь передбачити властивості домішкових центрів:

1. При утворенні твердих розчинів впровадження домішкові атоми металів виступають в напівпровідниках в якості донорів, а домішкові атоми металоїдів - як акцепторів [2].

2. При утворенні твердих розчинів заміщення донорний або акцепторні характер домішкового центра визначається різницею валентності домішкового атома і атомів основної речовини. Для напівпровідників з ковалентним характером зв'язку домішкові атоми з валентністю на одиницю більшу валентності атомів основної речовини є донорами, з меншою валентністю - акцепторами. У разі напівпровідників з іонним характером зв'язку вказане вище правило залишається справедливим для катіонів, в той час як для аніонів має місце зворотна залежність: атоми з більшою валентністю є акцепторами, а з меншою валентністю – донорами [2].

3. Домішкові атоми, валентність яких відрізняється від валентності атомів основної речовини більше ніж на одиницю, як правило, утворюють в напівпровідниках з ковалентним характером зв'язку глибоко лежачі рівні, що є центрами захоплення або центрами рекомбінації [2].

При переході електрона з валентної зони в зону провідності в напівпровіднику виникають вільні носія заряду, а отже, фотопровідність.

При частотах нижче краю фундаментального поглинання можливе 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 екситоні. Екситоні спектри поглинання мають водню подібну структуру енергетичних рівнів. Аналогічним чином домішки (акцептори або донори) створюють акцепторні або донорні рівні, що лежать в забороненій зоні. В результаті вони значно модифікує спектр поглинання легованого напівпровідника [2]. Якщо при не прямо зонному 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.

Розділ 2 Аналіз чистоти умов вирощування полі- , моно- та аморфних кристалів, їх мікроструктури в залежності від молекулярно-кінетичних умов твердіння

Переважна більшість практично застосовуваних металевих виробів складається з кристалів (полікристалів). Кристали в полікристалічнім матеріалі в процесі їх виникнення і зростання стикаються, між ними утворюються криволінійні поверхні розділу (межі) неправильної форми. Зсув атомів від їх ідеальних положень у кристалічній решітці викликають внутрішні напруження III роду. Такі напруги само урівноваженні в малих областях розмірами порядку $10^{-5} - 10^{-7}$см і визначаються в основному щільністю дислокацій і концентрацією точкових дефектів в решітці. Причиною макроспотворень просторової решітки кристала є вакансії, дислоковані атоми, межі зерен, блоків, лінійні і гвинтові дислокації. У найбільш досконалих (ниткоподібних) мікрокристалах щільність дислокацій $\rho_d \geq 10^1 - 10^2 \text{см}^2$, тоді як в полікристалічних матеріалах $\rho_d \geq 10^5 - 10^8 \text{см}^2$. Спотворення решітки на кордонах зерен, дефекти структури

негативно впливають на фізико-механічні властивості конструкційних матеріалів [2].

У міру розширення і поглиблення досліджень скоєних монокристалічних матеріалів розширюються області їх застосування. Виявлено деякі унікальні властивості, властиві монокристалів різної тугоплавкости, такі як феноменальна пластичність, відсутність газовиділення, стійкість проти рекристалізації, повзучості, дії плазми і розплавів лужних металів, опромінення і термоциклічною впливу, різка анізотропія роботи виходу електронів і механічних властивостей. У зв'язку з сильним розсіюванням електронів провідності на домішках і дефектах кристалічної решітки при експериментальному вивченні поверхні Фермі використовуються монокристали високої чистоти і досконалої структури, в яких електрони при низьких температурах проходять значну відстань між двома зіткненнями з домішками і дефектами (довжина вільного пробігу електрона). Крім металів вельми актуальне значення має отримання і дослідження монокристалів неорганічних речовин і матеріалів на їх основі: металевих з'єднань, боридів, карбідів, силіцидів, природних композитів з бімонокрісталлической структурою, високою стабільністю фізико-механічних властивостей до 0,9 T_{pl}.

Металеві монокристали вирощуються з газоподібної (паровий), рідкої і твердої фаз (рекріcталлізаціонний метод). Спосіб вирощування залежить від агрегатного стану, з якого здійснюється процес росту кристалу. Число методів і технічний рівень пов'язаний з вимогами сучасної техніки, якістю монокристалів (ступінь чистоти і досконаліcть кристалічної структури). існуючі методи вирощування металевих кристалів з розплаву можна розділити на чотири групи [2].

1. Вирощування металевих і напівпровідникових матеріалів методом зонної плавки (рис. 3.7), що дозволяє здійснювати кристалізацію в широкому діапазоні температур плавлення (до ~ 3000о С). метод полягає в расплавлении зони (короткого ділянки) твердого злитка і повільному її переміщенні уздовж зразка в одному напрямку. При зміні швидкості плавки (перекристалізації), температурних градієнтів, розмірів розплавленої зони спостерігається різна ефективність очищення від домішок, характер їх перерозподілу, досконаліcть структури монокристала. При вертикальній безтигельної зонної плавці відношення поверхневого натягу до щільності розплаву повинно бути не менше 100: 1, оскільки «плаваюча» зона утримується від розтікання силами

поверхневого натягу. Максимальний діаметр одержуваного цим методом монокристалічних стрижнів зазвичай не перевищує 15-20 мм. Стійка розплавлена зона характеризується вертикальними лініями у фронту кристалізації (рис. 3.6а). Для подальшого збільшення діаметра одержуваних цим методом монокристалів необхідна розробка додаткових прийомів. Ймовірно, перспективним може бути утримання розплавленої зони за допомогою магнітного поля (створення «магнітного підпору»). Цим методом отримані найбільш високотемпературні композиційні бімонокрісталліческіе матеріали.

2. Зростання кристала (метод Вернейля) відбувається шляхом наплавлення на поверхню переміщається вниз затравки відповідного металу у вигляді порошку. Наплавлений метал набуває кристалографічну орієнтування затравки.
3. Плазменно-дугового метод. У плазмову струмінь вихідний матеріал вводиться у вигляді аерозоля порошку в плазмо створюючому газі. Виключне значення для якості готуються монокристалів грають питання стабілізації режимів кристалізації. Вирощування монокристалів (тугоплавких сплавів) безпосередньо з порошку виключає трудомісткі технологічні операції, пов'язані з виготовленням вихідних матріалов в компактній формі, а також ефективності очищення від вуглецю, сірки, фосфору порівняно з зонної плавкою [2].

Методом А. В. Степанова можна отримувати безпосередньо з розплаву вироби складної форми (труби, пластини) великої протяжності [3]. Сутність його полягає в тому, що на поверхні розплаву поміщається формо образователь, представляє собою горизонтальну пластину з ялиною, контур якої з відповідає поперечним перерізом вирощуваного вироби. За допомогою відповідної затравки з розплаву через формоутворювачем безперервно витягується виріб заданого профілю.

4. Метод вирощування металевих монокристалів з розплаву спочатку описаний в роботах Г. Таммана, І. В. Обреїмова, Л. В. Шубнікова, розвинений П. Бріджменом і Д. Стокбаргера і полягає в наступному. Освіта монокристала відбувається всередині тигля, який поступово переміщається з розплавом з гарячою зони печі через холодну діафрагму. Таким чином, відведення тепла, що забезпечує кристалізацію, відбувається за рахунок охолоджуваного піддону. Створюваний при цьому температурний градієнт на фронті кристалізації становить 50-70 К / см, а в окремих випадках доходить до 300 К / см. З урахуванням фізико-хімічної взаємодії розплаву з тиглем ясна область

застосовності даного методу (при температурах плавлення матеріалу не більше 1500-1700 К), яким в даний час отримані направлено закристалізовувалися лопатки газових турбін.

Зародження з розплаву відрізняються від випадку конденсації з парової фази. В цьому випадку необхідно враховувати вплив дифузії на зростання твердої фази, обумовленої в'язкістю розплаву:

$$I_l = n\upsilon_d \exp(-\frac{\Delta G^* + \Delta Q_d}{RT})$$

$Q_d -$ енергія активації дифузії;

$n -$ концентрація атомів або молекул в розплаві;

$\upsilon_d -$ частота, з якою атоми або молекули перетинають фазову кордон розділу.

На кордоні кристал-розплав можуть здійснюватися два режими теплопередачі: з позитивним температурним градієнтом, коли тепловідвід здійснюється тільки через тверду фазу, і з негативним, коли перенесення тепла йде як в напрямку твердого тіла, так і рідини. Як правило, в розплаві створюється позитивний температурний градієнт, тобто температура підвищується в міру віддалення від поверхні розділу. У цьому випадку кількість тепла, відведений в тверду фазу від поверхні розділу, дорівнює сумарній кількості тепла, підведених до поверхні розділу з рідини і виділяється з прихованої теплоти кристалізації [3].

Рівняння теплопередачі записується в такий спосіб:

$$k_s A_s \frac{\partial T}{\partial x_s} = k_l A_l \frac{\partial T}{\partial x_l} + AL\rho \frac{\partial x}{\partial \tau}$$

$k -$ теплопровідність;

$A -$ поперечний переріз;

$T -$ температура;

$x -$ координата поверхні розділу;

$L -$ прихована теплота кристалізації;

$\rho -$ щільність напівпровідника.

Відповідно до рівняння, зростання повинен відбуватися при позитивному градієнті температур, коли присутній тільки осьової температурний градієнт. При наявності також і радіального зростання відбуватися не буде.

Максимальна швидкість росту кристала визначається швидкістю відводу теплоти від фронту кристалізації. При відсутності переохолодження, коли температурний градієнт рідкої фази $G_L = 0$, максимальна швидкість визначається з виразу

$$R_{max} = \frac{k_s\, G_s}{L\rho}$$

На розподіл і граничний вміст домішкових елементів впливають дві основні групи чинників. До першої (фундаментальної) відносяться причини, пов'язані з фізико-хімічними особливостями і процесу спрямованої кристалізації. Другу (технологічну) групу складають контрольовані параметри в процесі вирощування, а також всі фактори, які можуть порушувати стабільність умов зростання монокристала. Слід зазначити, що вирощування монокристалів методом Чохральського рівносильно одному проходу розплавленої зони в методі зонної перекристалізації. Щоб уникнути не однорідного розподілу домішок в розплаві, необхідно створювати певний температурний градієнт. Таким чином, при вирощуванні кристала швидкість росту повинна бути менше R_{max}.

В чистих металах переохолодження(термічне) може виникати тільки завдяки зміні температури розплаву. Переохолодження, пов'язане з наявністю прим'яти в компонентах сплаву називають концентраційним. Так як в металах завжди є домішки, то концентраційне переохолодження в них неминуче. Рівноважний коефіцієнт розподілу k дорівнює відношенню концентрацій домішок у твердій (кристалічної) і рідкої фазах безпосередньо на межі поділу фаз в рівноважних умовах, тобто коли швидкість руху фронту кристалізації близька до нуля:

$$k = \frac{C_{\text{тв}}}{C_{\text{жид}}}$$

Коли $k < 1$, кристал збіднюється домішкою, тобто відбувається очищення. Оскільки в процесі спрямованої крісталлзації домішка постійно витісняється в розплав, то концентрація домішки в кристалі залежить від відносної частки закристалізованій фази. Для придушення освіти кількох центрів кристалізації і отримання монокристала необхідно підтримувати малі швидкості

зародкоутворення. Досить часто в експериментах визначають не рівноважний, а ефективний коефіцієнт розподілу $k_{эф}$, що є відношенням реальної усередненої концентрації домішки в кристалі до усередненої концентрації цієї ж домішки в рідині. Різниця між ефективним і рівноважним коефіцієнтами виникає через те, що фронт кристалізації рухається з кінцевою швидкістю і відтісняє домішка (якщо $k < 1$) в розплав швидше, ніж вона встигає дифундувати всередину рідкої фази. В результаті в розплаві перед самим фронтом виникає шар, збагачений ($k < 1$) або збіднений ($k < 11$) домішкою. Цей шар називається дифузійним шаром. Підвищення (або зниження при $k < 1$) концентрації домішки в розплаві на фронті кристалізації призводить до зниження (або, відповідно, до підвищення) її концентрації в кристалі. Коефіцієнт $k_{эф}$ залежить від умов вирощування: швидкості росту, довжини дифузійного шару та ін.

Оскільки усереднена концентрація домішки в рідкій фазі дорівнює C_0, а в обсязі кристала (згідно припущенням) домішка розподілена рівномірно з концентрацією $C_{тв}$, то ефективний коефіцієнт розподілу визначається як

$$k_{эф} = \frac{C_{тв}}{C_0} = \frac{k}{k + (1-k)\exp(-\frac{R\delta}{D_{жид}})}$$

$k -$ рівноважний коефіцієнт розподілу;

$R -$ лінійна швидкість кристалізації;

$\delta -$ товщина дифузійного шару;

$D_{жид} -$ коефіцієнт дифузії легуючого елемента в розплаві.

Товщина дифузійного шару, яка присутня у формулі, може бути визначена з емпіричної залежності

$$\delta = 1.6 D_{жид}^{\frac{1}{3}} \upsilon^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}}$$

$\upsilon -$ кінематична в'язкість розплаву;

$\omega -$ частота обертання кристала.

При вирощуванні монокристалів з розплаву швидкість відводу домішки в рідку фазу визначається коефіцієнтом дифузії при відсутності перемішування розплаву, процес накопичення домішки - швидкістю переміщення фронту

кристалізації (R). Рівняння дифузії для стаціонарного режиму можна записати у вигляді:

$$D\left(\frac{d^2C}{dx^2}\right) + R\left(\frac{dC}{dx}\right) = 0$$

Знайдемо граничні умови для рівняння при $x = 0$, $C_L = \frac{C_0}{k_0}$ при великих значеннях $x - C_L = C_0$. Тоді

$$C_L = C_0(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{Rx}{D}})$$

$C_L -$ концентрація домішки в розплаві на відстані x від фронту кристалізації;

$C_0 -$ вихідна концентрація домішки в розплаві;

$k_0 -$ коефіцієнт розподілу домішки;

$R -$ швидкість переміщення фронту кристалізації;

$D -$ коефіцієнт дифузії домішки в рідині.

Розплав в будь-якій точці x має відповідно рівноважну температуру ліквідус, яка дається наступним виразом:

$$T_L = T_0 - mC_L$$

$T_0 -$ температура плавлення чистого металу;

$m -$ кутовий коефіцієнт лінії ликвидус (приймається постійним).

З двох останніх рівнянь виходить

$$T_L = T_0 - mC_0(1 + \frac{1 - k_0}{k_0} e^{-\frac{Rx}{D}})$$

Рівняння описує криву температури ліквідус.

Кристали кремнію, одержувані методом Чохральського, безтигельної зонної плавкою (БЗП) для твердотільної електроніки, в переважній більшості мають низькою щільністю дислокацій. Як встановлено, основними видами структурних дефектів у них є мікродефекти (МД) розміром від ангстрем до декількох мікрометрів з концентрацією 10^7см^{-3} або більше .

При розробці методу Чохральського кристалізація відбувається шляхом виведення частини кристала з розплаву за допомогою затравки.

Монокристалічна запал занурюється неглибоко в розплав і потім повільно витягується. Температура затравки трохи нижче температури розплаву, і при цьому процесі розплав поступово кристалізується на плоскій поверхні затравки. Кристалографічна орієнтування вирощеного зразка відповідає орієнтуванні затравки.

Встановлено, що спостережуваний спіральний зростання кристалів кремнію з розплаву узгоджується з особливостями зовнішньої поверхні злитка і пояснює нерівномірний розподіл домішки в об'ємі кристала. При отриманні монокристалів кремнію з низькою щільністю дислокацій використовувалася монокристалічна запал із заданою орієнтацією, застосовувався метод «перетискання», що запобігало проникнення ростових дислокацій в зростаючий кристал. після формування «Шийки-перетискання» здійснювали разращіваніе монокристалла від розмірів шийки до номінального діаметра злитка (~ 30-40 мм). Після виходу на діаметр умови вирощування стабілізують з метою отримання злитка постійного діаметра і високої структурної досконалості. На даному етапі теплові умови процесу визначають градієнти температури в кристалі і розплаві, форму фронту кристалізації, розміри переохолодженої області, діаметр і швидкість росту кристала. Щоб придушити руху потоків рідини в електропровідному розплаві і запобігти неоднорідний розподіл домішки в зростаючому кристалі, тигель з розплавом поміщають в магнітне поле, яке гальмує рух проводить розплаву. спостерігається ефект магнітної в'язкості, тобто збільшення в магнітному полі в'язкості розплаву до величини, що перевершує його власну кінематичну в'язкість.

Перевагою даного методу є відсутність прямого контакту між стінками тигля і вирощуваних кристалом, проста можливість використання затравки заданої структри, вилучення кристала певної геометричної форми на будь-якому етапі вирощування, що важливо в зв'язку з дослідженням впливу умов кристалізації на структуроутворення моно- і бімонокрісталлічеcкіх матеріалів (in situ composition). Використання методу Чохральського дозволяє точно встановлювати швидкість (R) переміщення фронту кристалізації (FK), яка при стаціонар му зростанні (постійний діаметр зростаючого кристала відповідає стаціонарному росту) дорівнює швидкості переміщення затравки складеної зі швидкістю опускання розплаву в тиглі, дозволяє коректно визначати дисперсність (λ) мікроструктури.

Наявність розігрівається контейнера (тигля), який може бути джерелом забруднення розплаву, викликає необхідність розробки способу кристалізації

з «холодного тигля» (кристалізація з п'єдесталу) при застосуванні електронно-променевого джерела нагріву. Загальний вигляд установки «Кристал» (схема) для отримання методом Чохральського монокристалічних матеріалів з температурами плавлення 1700-1900 К.

Шток (1) механізму переміщення (11) охолоджується проточною водою для регулювання температурного градієнта G в розплаві перед FK. Робочий об'єм камери (~ 250 л) відкачується до вакууму $\leq 10^{-6}$ тор дифузійним насосом М 500, азотна пастка необхідна для запобігання потрапляння парів масла (вуглеводнів) в робочу камеру, контроль складу залишкових газів здійснюється за допомогою ІПДО-1. У разі роботи з компонентами (Ni, Fe, Cu і т. п.), що володіють високою пружністю пара, кристалізацію і дифузійні отжиги зразків доцільно проводити в середовищі очищеного гелію (Аргону). Установка «Кристал» обладнана системою напуску, контролю тиску і очищення інертних газів шляхом їх пропускання через цирконієву стружку, розігріту до ~ 1120 К.

Методика виготовлення зразків для подальшої направленої кристалізації сплавів квазіевтектіческого складу (in situ-композитів) 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 $50 - 100℃$ 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 затравки. Здійснюється контроль температури розплаву термопарами (W - WRe20 або хромель - алюмель). Після розплавлення злитка включають механізм переміщення (11). У міру наростання розплаву на затравки гарячий спай термопари переміщається з розплаву в затверділу частина злитка, перетинаючи в певний момент часу кордон рідина-тверде тіло. Градієнти температури в рідини G_L і в твердому закристалізованому ділянці зразка розраховуються за формулою $G = \frac{\Delta T}{\Delta l} * \frac{\omega}{R}$, $\frac{\Delta T}{\Delta l} -$ тангенс кута нахилу лінійної ділянки поблизу точки перегину рідина-тверде тіло. За термограмме (комп'ютерна верстка) розраховується значення градієнтів температури G_L і G_S, параметри структуроутворення і швидкості охолодження злитка. На отриманих моно- (або бімонокрісталлічеських) зразках проводяться структурні дослідження метало-, рентгено-та електронно-мікроскопічними методами [4].

Особливості отримання бімонокрісталлічних структур гетерофазних систем сплавів. Для створення природних композитів з досконалою бімонокрісталліческой структурою, суворо орієнтованої в заданому напрямку,

пластинчастої (стрічкової) або волокнистої (стрижневий) по формі, розмірно-однорідної як по перетину фазових складових, так і по відстані між ними шляхом спрямованої кристалізації (НК) потрібні жорсткі умови:

а) наявність плоского фронту кристалізації;

б) забезпечення необхідного градієнта температур на кордоні рідина- тверде тіло;

в) можливість варіювання швидкістю переміщення фронту кристалізації або швидкістю відведення від кордону тверде тіло-рідина;

г) забезпечення сталості концентрації розплаву безпосередньо поблизу кордону розділу розплав-тверде тіло.

Це необхідні фізичні умови для створення природних бімонокрісталлічеcких композитів (ЕБК) різної тугоплавкості. В даний час плідність вирощування ЕБК не викликає сумнівів – спрямовані закристалізовувалися лопатки газових турбін для аерокосмічних цілей, найбільш жароміцні і зносостійкі карбідні і боридних високотемпературні композити на основі нікелю і тугоплавких металів, матеріали з особливими фізичними властивостями (оптичними, термо- і магнітоелектричними, високим опором газового розпухання твелів, сверхпроводящими і ін.), показують такі параметри, які навряд чи можуть бути досягнуті іншими способами отримання подібних виробів. Можливі видозміни установки «Кристал» (спосіб нагріву і охолодження, контроль температурно-кінетичних параметрів), що залежить від роду кристалізаційних параметрів (тугоплавкі, електро- і теплопровідність, хімічні властивості і т. п.), форми, габаритів виробів і багатьох інших факторів [4]. Основною метою є отримання бімонокрісталлічеcких умов стаціонарного зростання, коли формується контрольована мікроструктура, що забезпечує необхідні властивості. Для стаціонарного зростання основним завданням є встановлення зв'язків між λ - дисперсністю ЕБК, і положенням кордонів композиційного росту з одного боку, та умовами кристалізації, з іншого боку. Слід зазначити, що справжню кристалізацію легше вести, використовуючи метод Чохральського, тому при побудові залежності відстані між фазами (диференціювання) λ від швидкості кристалізації R цього методу віддано перевагу.

Розділ 3 Проведення мікроструктурного аналізу легованих зразків кремнію

Якість монокристалічного кремнію, вирощуваного в даний час по сучасним технологічним режимам, які не враховують структурні і фазові перетворення в твердому стані, недостатньо задовольняє підприємства електронної промисловості. При наявності низького рівня дефектності і змісту небажаних домішок, в монокристалах кремнію присутня велика кількість мікро- і макрообластей, що мають високий рівень напружень кристалічної решітки, які надають, в кінцевому підсумки, істотний вплив на характеристики виготовлених приладів. Ці напруги розвиваються в результаті незавершеності поліморфних і структурних перетворень, які реалізуються при досить високих швидкостях зміни температури в процесі вирощування монокристалів [5].

Для підвищення термостабільності монокристалів кремнію вводиться такі легуючі елементи в кремній, дія яких або зрушує температурні інтервали фазових перетворень в область більш високих температур, або повністю пригнічує зазначені фазові перетворення при нагріванні монокристалів кремнію.

Вивченню впливу легуючих елементів на структуру, фазовий склад і властивості напівпровідникового кремнію останнім часом присвячується велика кількість робіт.

Розглянемо зразки монокристалічного кремнію, вирощеного за методом Чохральського (Cz-Si), леговані Al, Mg, Hf, легуючі елементи вводятся в кількості від $2 * 10^{-4}$~$8{,}7 * 10^{-2}$% ат. окремо. Термічну обробку досліджених зразків легованого напівпровідникового кремнію проводимо в інтервалі температур 1 і 2 фазового перетворення (Таблиця 1) [6].

Таблиця 1. Положення температурних інтервалів відхилення від монотонної залежності і розмір коефіцієнта лінійного розширення у відповідному інтервалі.

легуючий елемент	Температура Коефіцієнт лінійного розширення, $\frac{°C}{\alpha 10^{-6} °C^{-1}}$	
	1	2
Al	450/5.0	900/6.0
Mg	450/4.5	750/4.7
Hf	300/4.5; 500/4.0	750/4.4; 850/4.7

Аналіз дилатометрічні кривих виявляє наявність двох температурних інтервалів, в яких спостерігається відхилення температурної залежності відносного подовження кремнію від лінійного характеру. Межі зазначених інтервалів наведено в табл.1. Слід зазначити, що характер дилатометрічні кривих кремнієвих зразків, легованих Al, Hf, Mg якісно не відрізняється, але в залежності від легування спостерігається зміщення кордонів інтервалів 1 і 2, а також зміна розміру максимального подовження [7].

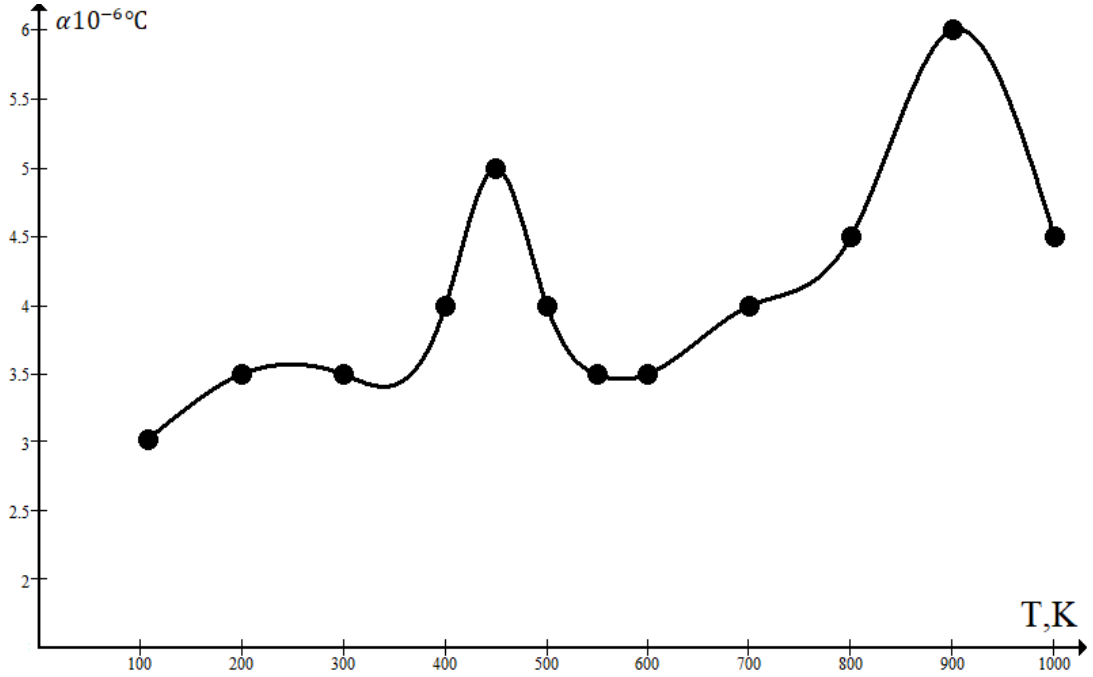


Рис.1 Температурна залежність коефіцієнта лінійного розширення кремнію легованого алюмінієм

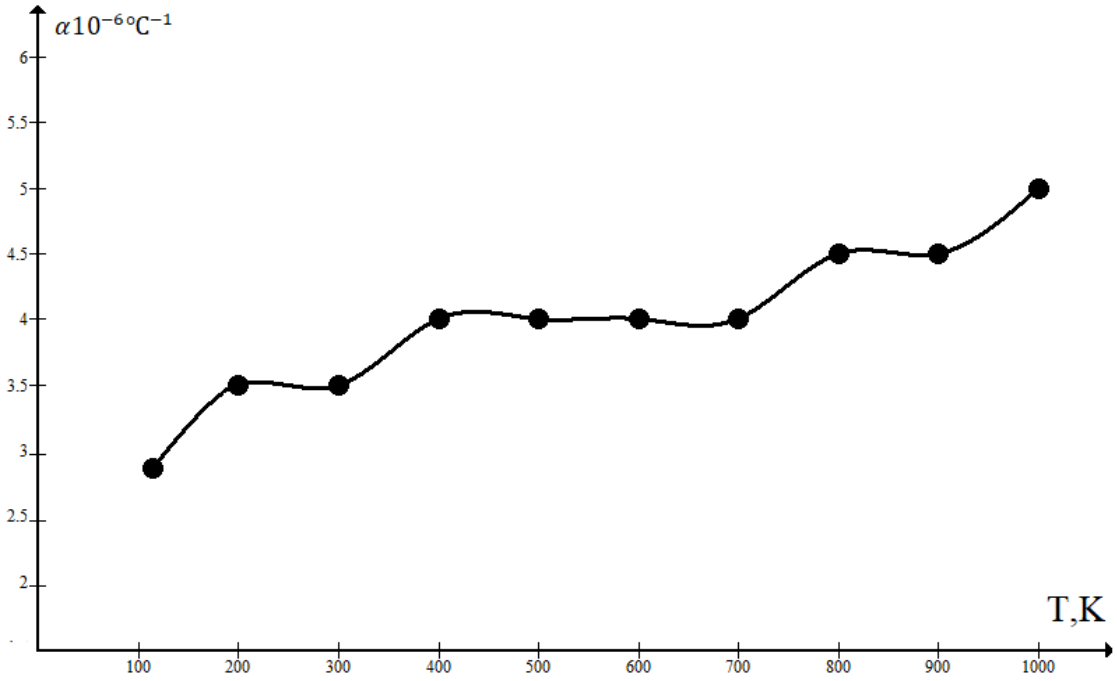


Рис.2 Температурна залежність коефіцієнта лінійного розширення кремнію легованого гафнієм

Аналіз кривих, приведених на мал.1та мал.2 і даних табл.1 свідчить, що мінімальні значення приросту коефіцієнта термічного розширення кремнію при температурах фазових перетворень забезпечує легування гафнію (Рис.1). Навпаки, максимальне зростання коефіцієнта термічного розширення при фазових перетвореннях спостерігається при легуванні кремнію алюмінієм (Рис.2).

Відомо [8], що існує кореляція між енергією міжатомного зв'язку простих речовин і коефіцієнтом термічного розширення: мінімальними значеннями коефіцієнта термічного розширення характеризуються речовини (C, Si, W) з максимальною енергією міжатомного зв'язку. З використанням системи неполяризована іонних радіусів проведено розрахунок енергії міжатомного зв'язку атомів кремнію при розчиненні різних простих речовин. Розрахунок залежності енергії зв’язку D від міжатомної відстані $d,$ розраховане рівнянням

$$\rho_{l_A}[e/\dot{A}] = \frac{0.434}{R_A[A] z_A tg\alpha_A}$$

$$D = 85^{\rho_{l_A}} - 310$$

$\rho_{l_A} -$ зарядова щільність;

$z_A -$ ефективний заряд атома, легуючого домішку;

$R_A -$ радіус атома;

$\alpha_A -$ кут залежності нахилу $lgR_A = f(n),$ $n -$ число відокремлюваних електронів.

На мал.3 показана залежність енергії зв’язку від зарядової щільності для міжатомної відстані $d = 0.14$ нм.

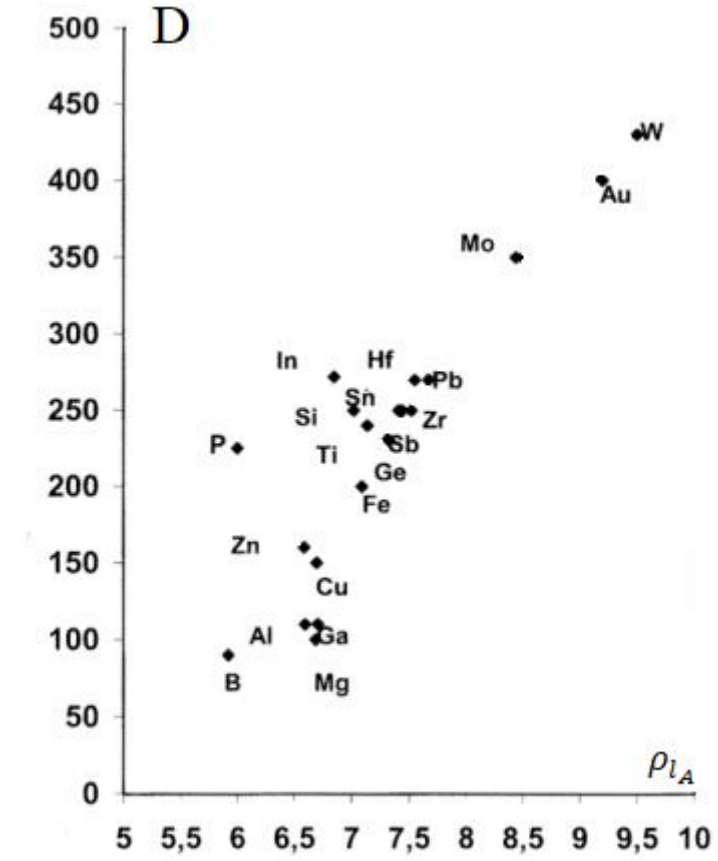


Рис.3 залежність енергії зв’язку від зарядової щільності

Аналіз Рис.3 показує, що легуючі елементи, як знижують енергію взаємодії атомів кремнію (Al, Mg) так і підвищують останню (Hf). Встановлено, що Hf забезпечує кремній-легуючий елемент найбільшу енергію міжатомного зв'язку атомів кремнію в порівнянні з іншими дослідженими зразками [9].

У той же час енергія міжатомного зв'язку атомів кремнію, легованого алюмінієм є однією з найменших з досліджених композицій кремній-метал.

Дослідження мікроструктури кремнію, легованого алюмінієм після повного циклу нагрівання-охолодження в камері дилатометра виявляють яскраво виражену блочну структуру (Рис.4), яка формується в процесі структурних і фазових перетворень, що супроводжуються об'ємними змінами.



Рис.4 Мікроструктура монокристалічного напівпровідникового кремнію, легованого алюмінієм

Водночас, мікроструктура кремнію, легованого гафнію, який підвищує енергію взаємодії атомів кремнію і зміцнює грати останнього, після термічної обробки при дилатометрічні дослідженнях характеризується малою кількістю областей локалізованого зсуву (Рис.5).



Рис.5 Мікроструктура монокристалічного напівпровідникового кремнію, гафнієм

Вплив легування зазначеними вище елементами на мікротвердість та електрофізичні властивості напівпровідникового кремнію вивчали як в литому, так і в термообробленому станах.

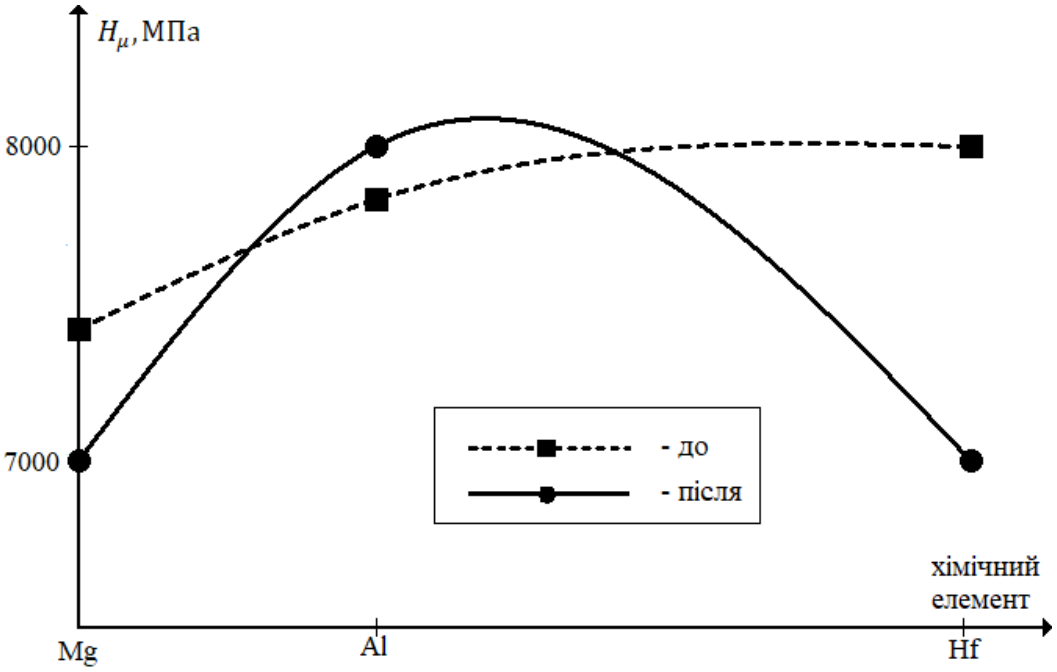


Рис.6 Зміна мікротвердості кремнієвих зразків, легованих різними елементами до і після дилатометрічні досліджень.

Зміна мікротвердості легованого кремнію в литому і термічно обробленому станах приведено на мал.6. Аналіз експериментальних кривих свідчить, що

легування кремнію Al, Hf, Mg призводить до різкої зміни мікротвердості в термічно обробленому стані, в порівнянні з литим станом. В литому стані мікротвердість легованого кремнію змінюється в межах 7300-7700 МПа, нагрівання та охолодження в камері дилатометра в інтервалі 20-1000-20℃ призводить до розширення інтервалу зміни мікротвердості в межах 6000-8500 МПа. Легування магнієм і гафнію призводить до зниження мікротвердості до значень, які відповідають чистому напівпровідниковому кремнію[9]. Таке стрибкоподібне зміна мікротвердості при легуванні елементами, розташованими в порядку збільшення енергії міжатомної взаємодії атомів кремнію, свідчить про різного ступеня завершеності фазових і структурних перетворень в процесі нагрівання-охолодження.

Розділ 4. Встановлення взаємозв'язку зміни концентрації вакансії щільності дислокації в залежності від швидкості росту, переохолодження та їх вплив на електрофізичні властивості сонячного кремнію.

Розглянемо кінетику утворення досконалих монокристалів кремнію n- та p-типу та встановимо особливість утворення точкових та лінійних дефектів у процесі контрольованої фазової трансформації рідина-тверда речовина.

Середньорічний випадок сонячної радіації на території України становить від 1000 до 1600 (кВт · год) / м2. Це дозволяє використовувати сонячні перетворювачі на дахах і вікнах багатоповерхівок тощо. Використання напівпровідникових матеріалів у твердотільній електроніці та в різних областях альтернативної енергетики робить необхідним отримання їх у монокристалічній формі з структура, близька до досконалої, що є основною метою цієї роботи. Більшість робіт свідчить про деградацію електронних властивостей матеріалів сонячних батарей (SC), однак, практично відсутні структурні дослідження елементів SB, детальний аналіз впливу точкових та лінійних дефектів на розмірну та структурну стійкість, коефіцієнт продуктивності (ефективності).

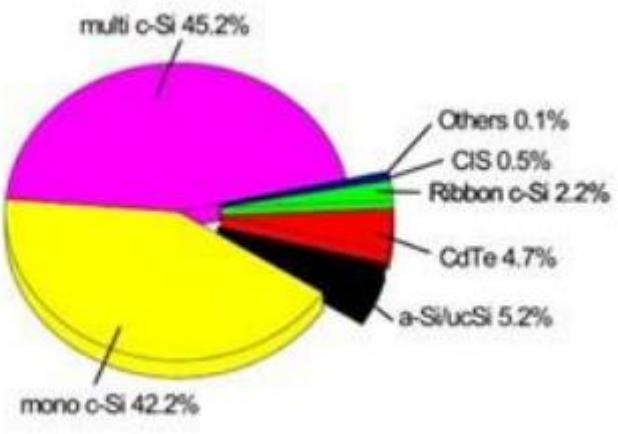


Рис. 7. Напівпровідникові матеріали, які використовуються для SC та їх частка в загальній кількості

Як видно з рис. 7, основним матеріалом для створення SB є кремній-аморфний непрямий зазор, поліандричний монокристал. ККД КБ на основі такого кремнію становить відповідно 15, 17 і понад 25%. Фотоконвертери на основі аморфного кремнію дешеві, але вони мають малу потужність і незначну структурну стійкість. Використовуючи досягнення нанотехнологій, можна покращити характеристики кременю SB [10]. Безперечний інтерес представляють пристрої (SB другого покоління) на основі тонких плівок (CdTe), однак, токсичність матеріалів є серйозною перешкодою для плівкових технологій [4]. Використовуються пристрої з високою ефективністю та низькою вартістю (третє покоління SB), що підвищує енергоефективність [11].

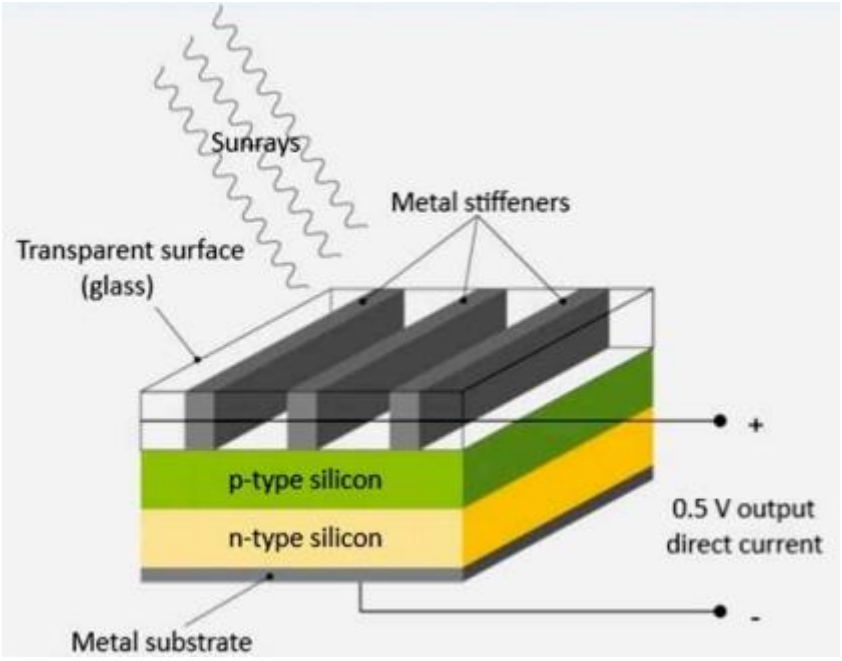


Рис. 8. Структурна схема SB

На рис. 8 показана структурна схема SB, що показує n-p перехід, основні елементи SB. На поверхні напівпровідникової структури існує контактна

система збору та видалення електронів у зовнішній ланцюг. Спереду підсвічується На поверхні перетворювача контакти виконані у вигляді сітки або гребінця, а на задній частині вони можуть бути суцільними.

Основні незворотні втрати сонячних батарей викликані:

- відбиття сонячної радіації від поверхні РЕС;
- проходження частини випромінювання через ПЕК без поглинання в ньому;
- розсіювання надлишкової енергії фотонів за рахунок теплових коливань решітки;
- рекомбінація сформованих фотопар на поверхнях та в об'ємі РЕС;
- внутрішній опір перетворювача та деякі інші фізичні процеси.

Для зменшення всіх видів втрат енергії в РЕС використовуються такі: напівпровідники з діапазоном зазору, оптимальним для сонячного випромінювання; спрямоване на поліпшення властивостей напівпровідникової конструкції шляхом її оптимального легування та створення вбудованих електричних полів; перехід від однорідних до гетерогенних напівпровідникових структур з градуйованою щільністю; оптимізація конструктивних параметрів фотопомножувача (глибина p-n переходу, товщина основного шару тощо); використання багатофункціональних оптичних покриттів, що забезпечують просвітлення, терморегуляцію та захист Sc від космічного випромінювання.

Оптимальними матеріалами для перетворення сонячного спектру є $Si, InSb, AsGa, CDTe$ для зони $\varepsilon_g = 1.3{\sim}1.5\ eV$. Незважаючи на те, що кремній має $\varepsilon_g = 1.26{\sim}3.6 * 10^{-4}\ eV$ який менше оптимального теоретичне значення. Спостережувані зміни в проміжку кремнієвої смуги під впливом акцепторних і донорних домішок визначають реальну роботу SB на основі широко поширеного в природі кремнію, який становить 27,6% земної кори.

Спектр поглинання кремнію в ПЕК аналогічний спектру сонячної радіації. За допомогою кремнію можна перетворити ≈ 91% падаючої сонячної радіації (див. Рис. 8) з довжиною хвилі ≈ 1 мкм. Слід зазначити, що кремнійорганічні ДВК мають теоретичну граничну ефективність 30% у стандартних умовах - освітленість 1 кВт / м2, Т = 300 К, маса повітря АМ = 1,3.

Розрахунки показують, що для усунення великих втрат рекомбінації на межах зерна (SB) розмір зерна кристалічного кремнію повинен становити приблизно кілька міліметрів. Ця умова означає, що розмір одного зерна повинен

перевищувати товщину одного SC, зменшуючи опір струму носіїв та загальну довжину (багатокристалічний кремній SB). У таблиці 2 наведені основні дані кремнію SC.

Таблиця 2. Кристалічний кремній SC

Назва	Позначення	Розмір зерна	Технологія вирощування
Монокристалічний	Sc-Si	>10 cm	Чохральський, зона плавлення
Мультикристалічний	mc-Si	1mm-10cm	Лиття
Полікристал	Pc-Si	1 mkm-1mm	Осадження парів хімічним шляхом
Мікрокристал	Uc-Si	<1mkm	Осадження плазми

Було встановлено, що товщина SC з розміром ≈ 100 мкм необхідна для зменшення опору струмів носіїв заряду. Слід зазначити, що монокристалічний кремній є найбільш підходящим елементом SB. Зрозуміло, що розміри одного зерна кремнію повинні перевищувати товщину одного SC, зменшуючи опір діючим носіям струму та загальну довжину меж (багато кристалічний кремній зразки). Поряд з чистотою сонячного кремнію SOG-Si (сонячний град 99,999%) Для усунення деградації властивостей PEC ідеальні монокристали з контрольованою потрібна структура та властивості. Метою даної роботи є підвищення стійкості SB за рахунок вдосконалення структури легованих монокристалів кремнію, вивчення кінетики їх утворення в умовах керованого рідкокристалічного перетворення фази. Уточнення механізму виникнення та усунення крайових та гвинтових дислокацій - джерел вакансій та розсіювання центри, рекомбінація рухомих носіїв струму напівпровідників.

Вихідним матеріалом є полікристалічний кремній (SOG-Si), домішковий склад якого становив, проміле:

B - 0,3 ($1{,}16 \cdot 10^{-5}$); Al - 0,1 ($9{,}6 \cdot 10^{-8}$); C - 3 ($1{,}29 \cdot 10^{-9}$);

Fe - 0,03 ($5{,}98 \cdot 10^{-3}$); Ni - 0,1 ($2{,}1 \cdot 10^{-7}$); Zn –0,1 ($2{,}34 \cdot 10^{-7}$);

O - 10 ($5{,}7 \cdot 10^{-6}$); Cr - 0,01 ($1{,}86 \cdot 10^{-8}$).

Фосфор використовували в якості донорної домішки (1,4 проміле), акцепторного бору (2,6 проміле). Допанти утворюють тверді розчини заміщення та інкорпорації. У акцепторних кремнію домішки дифундують швидше, ніж донорські домішки. Останнє пояснюється значною різницею в

іонному радіуси акцептора та основної речовини; ефект не маскується кулонівською взаємодією між іонами та зарядженими вакансіями [4].

Монокристали кремнію p- і n-типу з питомим опором 10^{-3}- 200 $\Omega \cdot$ см, отримані шляхом спрямованої кристалізації (вакуум менше 10^{-4}Торр - у деяких випадках в інертному середовищі гелію (тиск < 30 Торр) (Рис. 9).

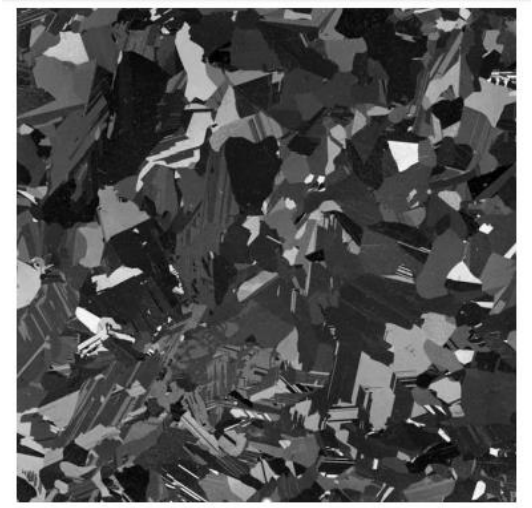


Рис. 9. Полікристалічний кремній

Були проведені металографічний, рентгенографічний (DRON-4M), електронно-мікроскопічний (ТЕМ) аналіз. Мікроструктура була виявлена анодним травленням зразків p-типу з урахуванням їх електронної та діркової провідності. Було визначено, що анод поведінка електрода p типу схожа на поведінку металу, n-тип визначається швидкістю, з якою отвори потрапляють на поверхню електрода.

Монокристалічний кремній n- та p-типу вирощували шляхом контрольованої спрямованої кристалізації (метод Чохральського) з використанням орієнтованих насінин. Перевагою методів вирощування кристалів з розплаву є простота визначення певної геометричної форми та розміру для зразків на певному етапі їх зростання, відсутність прямого контакту між стінками тигля та розплаву, що зменшує вміст домішок у готовому продукті. Необхідність отримати леговані зразки кремнію в монокристалічній формі пояснюються тим, що вони мають значно меншу дисперсію електричного заряду порівняно з полікристалічними зразками [12].

Структурний аналіз монокристалічного кремнію, вирощеного з високими швидкостями кристалізації (R> 100), показав, що моногранула не мала визначеної орієнтації у всьому об'ємі, а подальший відпал призвів до утворення підструктури. Максимум розчинність та концентрація дозантів у зразках наведені в таблиці 3.

Таблиця 3. Домішковий склад монокристалів кремнію

Елемент домішки	Розчинність при 300 К, мас.% ($см^{-3}$)	Максимальна розчинність при Т = 0,9 T_{mlt}	Концентрація домішок у зразках, мас.% ($см^{-3}$)
В	$10^{-3}(1.3 * 10^{18})$	$3.8 * 10^{-1}(5 * 10^{20})$	$10^{-5}(1.6 * 10^{16})$
Р	-	$2.8(1.3 * 10^{21})$ $0.8(3.6 * 10^{20})$	$1.5 * 10^{-5}(6.8 * 10^{15})$

Як встановлено, вміст вуглецю у вирощених кристалах становить приблизно $5 * 10^{16} \sim 5 * 10^{17} см^{-3}$. Розчинність вуглецю в розплавленому кремнію при температурі плавлення приблизно $(2 - 4 * 10^{18}$, в монокристалах - $6 * 10^{17} см^{-3}$. Коефіцієнт ефективного розподілу вуглець у кремнію k = 0,07. Визначено, що основним джерелом вуглецю у вирощених кристалах є вихідний полікристалічний кремній, а також моно- і діоксид кремнію. Для зменшення ймовірності утворення оксидів вуглецю замість вольфрамових нагрівачів використовували вольфрамові нагрівачі звичайні окислені графітом, кисневі установки, що використовуються в теплових одиницях [13].

Для зменшення вмісту кисню в кристалах кремнію ми використовували тиглі, виготовлені з нітриду бору, які не взаємодіють з кремнієм. Визначено, що наявність великої кількості кисню $(1,5 * 10^{19} см^{-3})$ у злитках кремнію призводить до появи характерного поглинання смуга світла кристалами кремнію. Ця смуга знаходиться близько 9 мкм. Було встановлено, що коефіцієнт оптичного поглинання, виміряний у 9 мкм на різних зразках, змінюється залежно від вмісту в них кисню (рис. 10-12). Вміст азоту в кристалах кремнію $10^{12} см^{-3}$ (10-7 мас.%), Межа розчинності в твердому кремнію - $4,5 * 10^{15} см^{-3}$ коефіцієнт рівноважного розподілу k = 0,05, джерела атмосфери азот - газ.

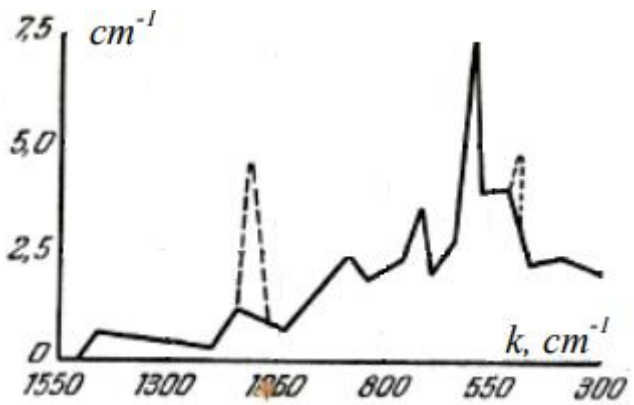


Рис. 10. Спектр поглинання кремнію (суцільна лінія - без кисню, пунктирна лінія - додаткові смуги за рахунок кисню);

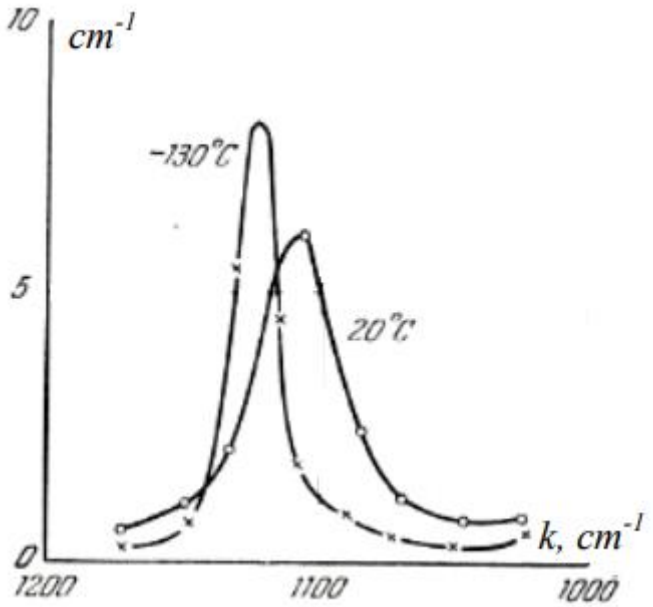


Рис. 11. 6-9 мкм смуга поглинання кремнію при кімнатній температурі та при 130 ° С; с - "хвіст" смуги поглинання в кремнію

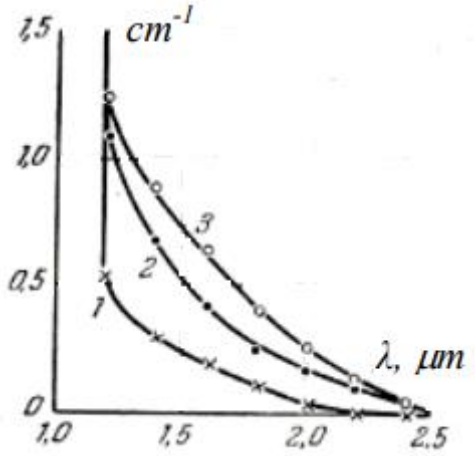


Рис. 12. 1 - перед термічною обробкою, 2 - після термічної обробки, 3 - для зразка, не містить кисню. На ординаті показаний коефіцієнт поглинання;
λ - довжина хвилі, k = 2π / λ - число хвилі

Було встановлено, що азот, як донорська домішка, призводить до збільшення критичного напруження утворення дислокацій у кремнію. В отриманих монокристалах кремнію вміст азоту $10^9 см^{-3}$, кисню $2* 10^{15} см^{-3}$ (2,29 10^{-6} мас.%), Вуглецю менше $5 * 10^{16} см^{-3}$ (4.5$* 10^{-5}$мас.%). %) [13, 14].

Більшість літературних джерел вказують на використання безвисоких кристалів (вусачів) кремнію, використовуваних у сонячній енергії. Такі досконалі кристали спостерігаються в природних мікрокомпозитах, в яких щільність дислокації $p_d \sim 101 - 102$ $см^{-2}$ [14].

Для того, щоб встановити можливість отримання кристалів кремнію з низьким дислокацією, зростання здійснювали з орієнтованих насінин. Метод «прищипування» використовувався для отримання кристалів малого діаметру для полегшення виходу (повзучості) умов дислокацій та для виключення можливості їх проникнення з насіння в зростаючий кристал (рис. 13).

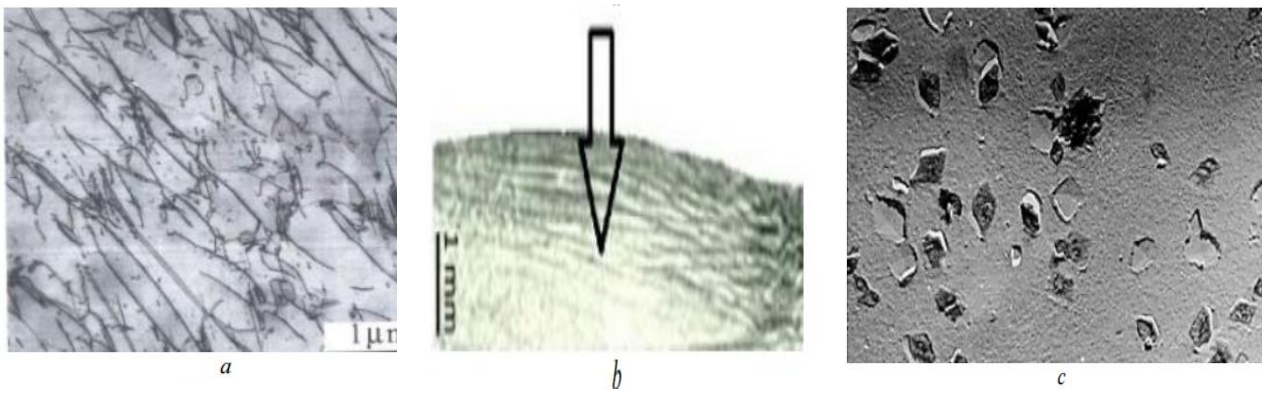


Рис. 13. Дислокаційна структура монокристалічного кремнію
кристали: а - щільність дислокації ~ $10^5 см^{-2}$; б - стрілка вказує на декоровані дислокації;
с - травильні ями, х1150

Згодом кристал вирощували до необхідного розміру приблизно 30… 40 мм. Слід зазначити, що при усуненні дислокацій подальше породження дислокацій у зростаючому кристалі не відбувається, що, безсумнівно, представляє інтерес з точки зору отримання ідеальних кристалів монодислокації, що використовуються в SB пристрої.

Встановлено, що «повзання» відбувається через перенасичення зростаючого кристала вакансіями. За розрахунками при кімнатній температурі рівноважна концентрація вакансій кремнію $10^7 \sim 10^8 см^{-3}$, при підвищенні температури більше ніж 1000 ℃, збільшується до $10^{17} \sim 101^8 см^{-3}$. Встановлено, що коли крайові дислокації виходять на ту саму кристалографічну площину під час руху, що виникає, виникає ряд інтерстиціальних атомів (рис. 14).

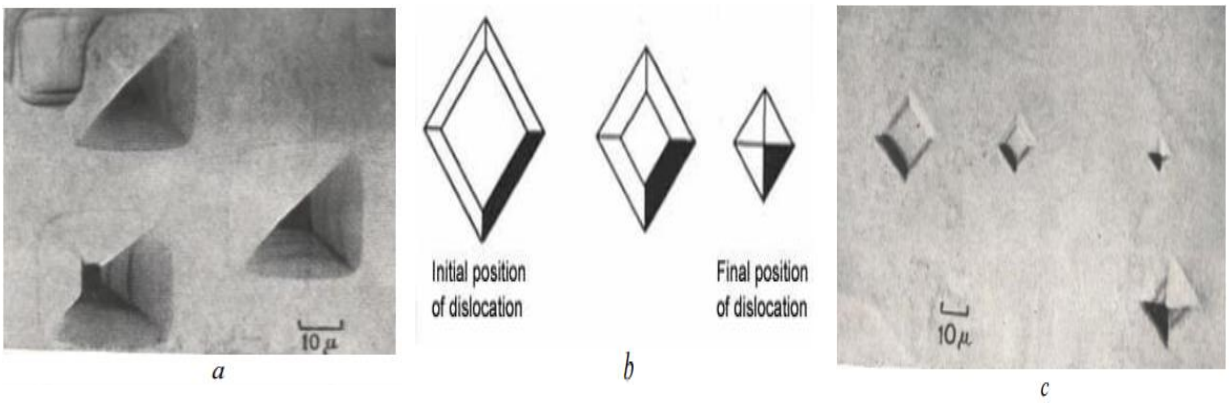


Рис. 14. Вплив дислокаційного руху на форму травильних фігур: а - травильні ями, утворені крайовими та гвинтовими дислокаціями; б, в - вплив руху дислокацій на форму фігур травлення

При швидкостях росту (R) понад $100\frac{\text{мм}}{\text{год}}$ спостерігається високе збільшення концентрації вакансій (метастабільні структури SB).

Внаслідок цього полегшується утворення вакансій поблизу домішок атомів, утворюються комплекси дефектів Френкеля та їх скупчення (А-центри). Розрахунки та структурний аналіз показують, що при орієнтації монокристалів кремнію <111> і <100> кількість вакансій менша, ніж при орієнтаціях <110> і <112>. Відповідно, мінімальна щільність дислокації спостерігається в монокристалах, вирощених у напрямку <111> - <100>, однак у кристалах з орієнтаціями <110> та <112> - $\rho_d > 10^4 \text{см}^{-2}$.

Визначено вплив швидкості кристалізації (R) та температурного градієнта (G) на середню щільність дислокації у вирощених монокристалах кремнію (рис. 9). Було визначено, що для зменшення щільності дислокацій доцільно створити максимум значення G не на фронті кристалізації, а в об'ємі зростаючого кристала, що відповідає мінімальному значенню $\rho_d = 3{,}4 * 10^2 \text{см}^{-2}$. На графіку видно, що мінімальна щільність дислокацій спостерігалася при G = 85 К / см, R = 1,5 мм / хв.

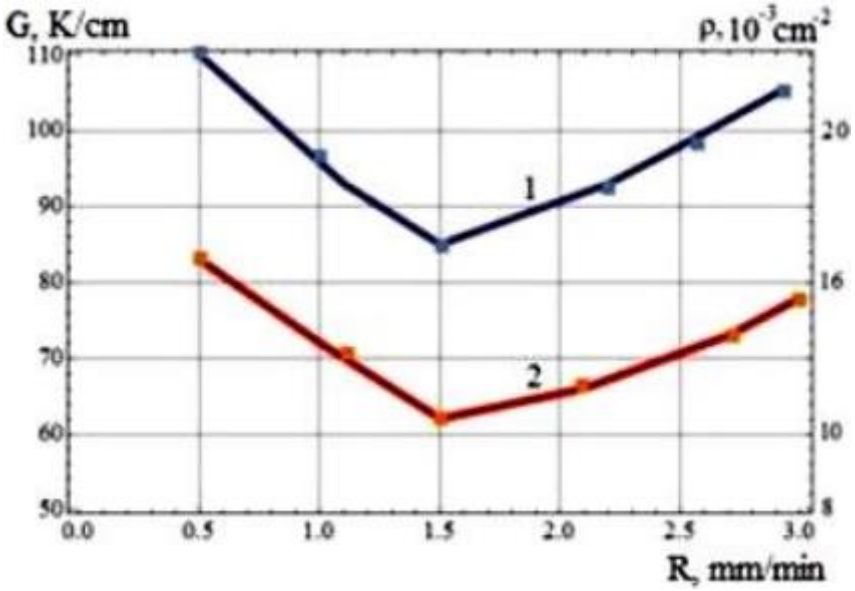


Рис. 15. Вплив швидкості кристалізації R та градієнта температури G на щільність дислокації: 1 - зміна температурного градієнта G; 2 - щільність дислокацій

Визначено різний характер руху та виходу крайових та гвинтових дислокацій залежно від умов кристалізації. Встановлено, що в регіонах крайових дислокацій, паралельних вектору Бургера, енергетично сприятливо рухатися в площину ковзання та дисоціювати [15].

Однак при наявності дефектів монокристалів спостерігається гальмування руху крайових дислокацій за підмежжям (рис. 10), гальмування дислокацій з підмежними. Таким чином, у ідеальних монокристалах крайову дислокацію

легше "розірвати зв'язки" та роз'єднати, але спіральна залишається пов'язаною нерозчленованою (рис. 16).

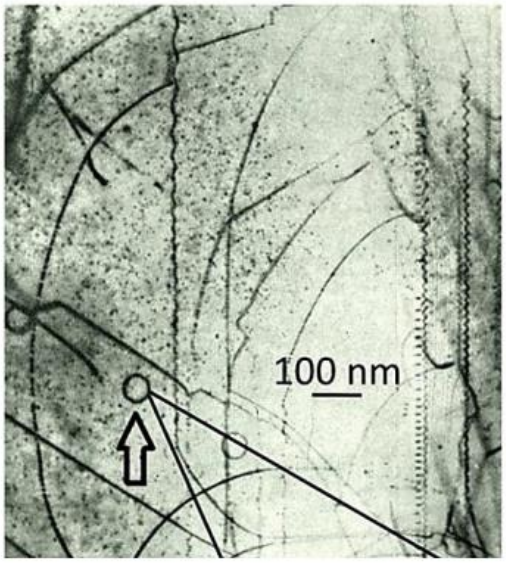


Рис. 116. Гвинтові кремнієві дислокації

Структура дислокації впливає на їх рух. Як видно (див. Рис. 8), гвинтовий дислокація в кремнію утворює щільно стиснуті спіралі, паралельні напрямку <110>. З правого боку видно ряди призматичних петель, ймовірно утворених рухомою дислокацією. Великі петлі діаметром приблизно 50 мкм, паралельні площині <111>, ймовірно, укладають розломи, обмежені частковими дислокаціями. Таким чином, гвинт дислокації рухається повільніше, ніж ребро дислокація, залишається зв'язаною, нерозв'язаною. Визначено, що при великій перенасиченості виявлено, що поряд із вакансіями електронні властивості напівпровідників помітно впливають на дислокації. Дислокації створюють пружні напруги в кремнієвій решітці та деформацію енергетичних смуг, створюючи рівні дефектів в зазорі смуги напівпровідника. Встановлено, що зміна зазору смуги в легованому кремнію становить 0,3… 0,4 еВ. Присутність дислокацій впливає на процеси розсіювання та рекомбінацію мобільних носіїв струму. Дислокаційне індуковане розсіювання зменшує рухливість носія (мк) і, відповідно, напівпровідникову провідність (σ), визначену із співвідношення [2]:

$$\sigma = e(n_n\mu_n + n_p + \mu_p)$$

$e -$ елементарний електричний заряд;

$n_n, \mu_n, n_p, \mu_p -$ концентрація та рухливість електронів і дірок відповідно.

Розрахунок рухливості носіїв заряду (Т = 300 К), що для електронів μn max == 1414 $\frac{\text{см}^2}{V*c}$, $\mu_{n\ min}$ = 68,5 $\frac{\text{см}^2}{V*c}$, для отворів відповідно - 470,5 $\frac{\text{см}^2}{V*c}$, і 46,9$\frac{\text{см}^2}{V*c}$, де $\mu_{n\ max}$ - в умовах важкого легування (10^{-4} мас.% V, 1 мас.% P), μmin - низького легування (~10^{-8} мас.%) (Рис. 17).

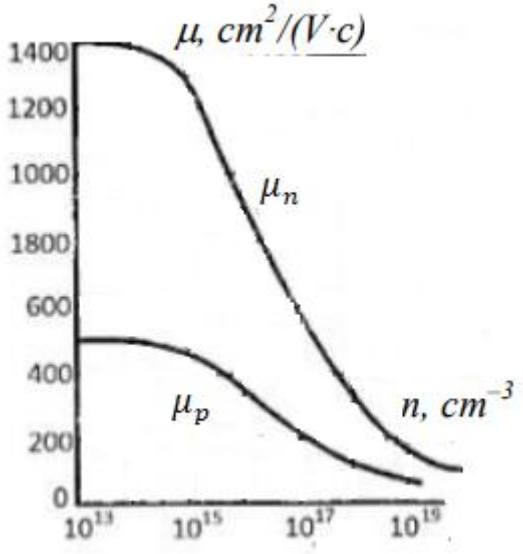


Рис. 17. Залежність рухливості носіїв струму від концентрації легуючої речовини (Т = 300 К)

Визначено вплив щільності дислокацій на час життя носіїв струму меншості. Слід зазначити, що в чистому кремнію (Т = 300 К) термін експлуатації носіїв струму меншості τ визначається рівнем дифузії електронів і дірок, довжина дифузії визначається

$$L_d = (D_d \tau_d)^{\frac{1}{2}}$$

деD_d, τ_d - коефіцієнт дифузії дірки і час відповідно.

Встановлено, що розсіювання, спричинене вивихами, трохи знижує рухливість струму носії в кристалах з $\rho_d = 10^3 \sim 10^5$ см$^{-2}$. Встановлено, що дислокації значно впливають на процес рекомбінації, а отже, і на тривалість життя носіїв струму меншості, які лінійно зменшуються зі збільшенням щільності дислокацій і , $\tau_{\mu s}$= 69 на ρ_d = 10^5 см$^{-2}$, τ = 6,1 мкс - ρ_d <10^2 см$^{-2}$.

Розділ 5. Пошук можливостей використання досконалих напівпровідників в сонячних елементах(батареях)

Сьогоднішні масові споживачі сильно покладаються на енергетичні технології та їхні постійні технології розвиток. Три ключові технології, що охоплюють даний енергетичний сценарій - це розумна побутова електроніка, електромобілі та розумні сітки. Розумна електроніка залежать від батарейок з обмеженою ємністю, що робить перезарядку необхідною. Продовження просування в побутовій електроніці вимагає додаткової потужності

акумулятора. З мобільність, що надається користувачам сучасними технологіями, часті підзарядки Електроніка, що використовує дротове з'єднання, здається гальмуючою. Сонячна або фотоелектрична (PV) завдяки великій доступній потужності забезпечують зручність зарядки акумулятора щільність 100 $\frac{\text{МВт}}{\text{см}^2}$ при сонячному світлі на вулиці. Стала, чиста енергія сприяла розвитку передових технологій, наприклад електричні транспортні засоби на базі акумуляторів, поновлювані джерела енергії та розумні електромережі. В даний час електромобілі представляють процвітаючий ринок. Крім того, Гнучкість зарядних станцій кидає виклик масштабним практичним застосуванням електромобілів на базі акумуляторів. Найбільш підходящим є розподілене покоління, таке як PV серед відновлюваних джерел енергії для зарядки електромобілів. Використання PV допоможе масовим споживачам прийняти електромобілі [2].

Традиційний метод зарядки акумуляторних батарей за допомогою PV - це дискретна або ізольована конструкція (Рис. 18), що передбачає роботу PV та акумулятора як двох незалежних блоків, електрично з'єднаних електричними проводами. Такі системи, як правило, дорогі, громіздкі та негнучкі, вимагають більше простору та потреб у упаковці та зазнають енергії втрати через зовнішні дроти. Поєднання вироблення та зберігання енергії в єдине ціле створюється інтегрована конструкція. Інтегрована конструкція фото- та акумуляторних батарей послужить джерелом енергії, що вирішує проблему накопичення енергії сонячних батарей та ступінь енергетичної щільності акумуляторів.

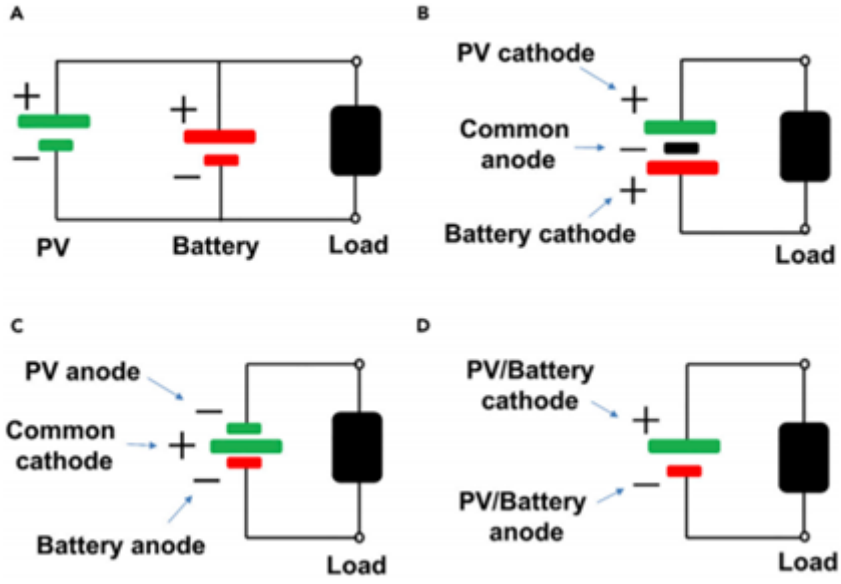


Рис.18. (A) Звичайна дискретна зарядка. (B – D) Комплексна зарядка. (B) триелектродна конфігурація із загальним анодом; (C) триелектродну конфігурацію із загальним катодом; (D) двоелектродна конфігурація.

Вбудована конструкція батарейок PV пропонує компактну та енергоефективну версію системи батарей PV. Гнучкість конструкції пропонує меншу кількість необхідних проводів і вимоги до упаковки, хоча менший слід особливо важливий для дрібної побутової електроніки [2]. Вбудовані системи акумуляторних батарей можна реалізувати у двох різних конфігураціях: (1) триелектродний (рис.18.В і С) і (2) двоелектродний рис. 18Д). В конфігурація трьох електродів, один електрод використовується як загальний електрод як катод або анод між фотопристроєм і акумулятором. У двохелектродних конфігурація, позитивний електрод також виконує функцію фотоконверсії як сховище. Ця перспектива дає ключові уявлення.

Висновок

- Визначено концентрація електронів і дірок для рівня Фермі у власному напівпровіднику. Проаналізовано вплив домішок на електричні властивості напівпровідників.
- Проведено аналіз чистоти методом Чохральского умов вирощування полі- , моно- та аморфних кристалів.
- Показано що дислокації суттєво впливають на процеси рекомбінації і отже час життя нерівноважних носіїв струму, які лінійно зменшуються з ростом щільності дислокації.
- Отримані результати показують що управління процесом введення малих кількостей акцепторних і донорних домішок в високочистий кремній Solar Battery і їх розподіл по довжині й перетину визначають якість і відтворюваність електронних характеристик кремнієвих напівпровідникових приладів.
- Встановлено взаємозв'язок між мікротвердістю і часом життя неосновних носіїв заряду щодо енергії взаємодії атомів кремнію в

кристалічній решітці. Показано, що з підвищенням енергії взаємодії атомів кремнію, при введенні досліджуваних в роботі легуючих елементів (Al, Mg, Hf), одночасно збільшуються і мікротвердість і час життя нерівноважних носіїв заряду. Залежність між мікротвердістю і часом життя неосновних носіїв заряду рекомендується використовувати в якості експрес-методу для прогнозування зміни при зміні технологічних параметрів.

- Використовуючи метод декорування дислокацій, вдалося розробити методи контролю структури легованих монокристалів кремнію та технологію їх зростання.
- Визначено кінетику утворення низькодислокаційних кристалів кремнію. Було показано, що ступінь досконалості кристалів залежить від початкової умови росту, ступінь перенасичення вакансіями зростаючого кристала та напрям росту.
- Встановлено, що після формування досконалої структури з низькою дислокацією в майбутньому умови росту не впливають на процеси генерування нових дислокацій, що дає можливість отримати великі за розміром напівпровідникові кристали.
- Виявлено різні механізми видалення гвинтових та крайових вивихів. Рух крайових дислокацій сповільнюється підмежними. У досконалих кристалах крайова дислокація «легше розриває зв’язки» і рухається, дислокація гвинта залишається нерозчленованою, рухається повільніше, ніж змішані та крайові дислокації.
- Встановлено, що наявність дислокацій створює додаткові локальні електронні рівні в енергетичному спектрі кристала. Розсіювання, викликане дисперсією зменшується рухливість носіїв струму, незначне зниження рухливості спостерігається у кристалах.

Перелік посилань

[1]. ПАРФЕНОВ В.В., ЗАКИРОВ Р.Х. ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ. Казань 2001

[2]. Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, В.Н. Ткаченко. Перспективные конструкционные материалы нетрадиционной и атомной энергетики: Учебнометодическое пособие. Харьков: ХНУ, 2015

[3]. Францев Д.Н. Адаптивная система управления процессами роста кристаллов для методов Степанова и Чохральского.Черноголовка – 2009

[4]. Н. Ф Азаренков В. Е. Семененко. Применение чистых материалов в атомной и нетрадиционной енергетики Z5-TH intentational conferens. high purity materials: prodyction, application, properties. Kharkiv NN FTI, Ukraine, September 10-13, 2019,

[5]. Куцова В. З. Сулай А. М.Влияние легирования и термической обработки на структуру и свойства полупроводникового кремния. Металлургическая и горнорудная промышленность/2014

[6]. Таран Ю. Н., Куцова В. З., Носко О. А. Фазові перетворення та властивості напівпровідникового кремнію // Металознавство та обробка металів. – 2002.

[7]. Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, К. И. Узлов, Э. С. Фалькевич, Б. А. Шкляр, АН СССР, № 4: 5 (1989)

[8]. А. Р. Регель, В. М. Глазов, Периодический закон и физические свойства электронных расплавов (Москва: Наука: 1978).

[9]. А. Н. Веселовская, С. И. Чашенко, Ю. В. Данковский и др., Актуальные вопросы физики полупроводниковых детекторов (Киев: АН УССР: 1981)

[10]. Н.А. Булычев, М.А. Казарян. Наноразмерные оксиды металлов // Краткие сообщения по физике.М.: ФИАН, 2014, №9

[11]. В.Е. Семененко, И.В. Нистеренко. Выращивание и микроструктура AsGa // International scientific conference “Physical and technical problems and their solutions”. 2019, Харков: ХНУ,

[12]. В.Е. Семененко, А.И. Овчаренко. Международная научно-техническая конференция «Физикотехнические проблемы энергетики и пути их решения 2014»: Тезисы докладов. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2014

[13]. А.В. Гусев. Выращивание стабильных изотопов кремния // Полупроводниковые материалы. 2008,

[14]. Н.А. Азаренков, В.Е. Семененко, В.А. Позняков. Высокотемпературные естественные микрокомпозиты // Металлофизика новейших технологий. 2011,

[15]. A.M. Kosevich. The crystal lattice: Phonons, Solution, Dislocation, Superlattices. Willey-Vergand, Weinheim, 2009