

06

Получение и фотоэлектрические свойства эпитаксиального слоя Si, выращенного из расплава олова в техническом кремнии

© Б. Сапаев, А.С. Саидов, Ш.И. Ибрагимов

ФТИ НПО „Физика–Солнце“ АН РУз, Ташкент
E-mail: bayram@physic.uzsci.net

В окончательной редакции 27 января 2005 г.

Методом жидкофазной эпитаксии синтезирован эпитаксиальный слой $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($0.04 < x < 0.96$) из технического кремния + оловянный раствор-расплав. Исследовано распределение химических компонентов по поверхности и по толщине эпитаксиальных $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ слоев. Исследованы фотоэлектрические свойства полученных слоев и структур. Из результатов измерений можно говорить, что полученные слои структурно совершенные, металлические включения отсутствуют. Показано, что спектральная чувствительность полученных слоев смещается в длинноволновую сторону.

Хлор-силановый технологический цикл производства полупроводникового кремния за 35 лет со дня его разработки практически не претерпел значительных изменений и страдает всеми недостатками химической технологии 50-х годов: высокое энергопотребление, низкий выход кремния (от 6 до 10%), высокий уровень экологической опасности. Поэтому получение эпитаксиальных слоев кремния, пригодных для нужд электронной промышленности, из технического кремния методом жидкофазной эпитаксии актуально.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования получения и фотоэлектрические свойства эпитаксиального слоя кремния, выращенного из технического кремния методом жидкофазной эпитаксии без хлор-силановой технологии. В качестве исходного сырья мы взяли технический кремний марки Кр3. При помощи рентгеновского микроанализатора „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan был проведен количественный анализ из разных сторон и из разных точек технического кремния, получаемого в качестве раствора-

Таблица 1.

Позиция анализатора	Содержание примесей в техническом кремнии, wt.%											
	Si	Na	Mg	Al	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Total
1	97.3	0.00	0.00	2.31	0.00	0.00	0.07	0.00	0.20	0.00	0.13	100
2	39.49	0.15	0.00	1.29	4.84	0.34	0.13	0.00	21.90	0.43	31.43	100
3	39.71	0.00	0.30	23.32	0.14	0.27	0.94	5.75	0.00	0.42	29.15	100

Таблица 2.

Позиция анализатора	Содержание примесей в эпитаксиальной пленке Si, wt.%											
	Si	Na	Mg	Al	P	S	K	Ti	Mn	Fe	Sn	Total
1	99.06	0.07	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.12	0.09	0.33	0.90	100
2	99.14	0.06	0.01	0.23	0.00	0.06	0.00	0.03	0.01	0.46	0.95	100
3	99.24	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.03	0.00	0.03	0.47	1.17	100

расплава. Полученные результаты приведены в табл. 1. Соответствующее содержание примесей в исходном материале, в разных позициях микроанализатора имеет значения, которые указаны в табл. 1. После соответствующей обработки технического кремния кремниевые подложки с диаметром 20 mm установили в реактор. Растворимость технического кремния в олове нами была определена предварительно экспериментально. После выполнения всех процедур в реакторе был получен вакуум $5 \cdot 10^{-2} \text{ mm} \cdot \text{Hg}$. Рост пленок осуществлялся из ограниченного объема оловянного раствора-расплава в атмосфере очищенного палладием (Палладий-15Т) водорода (H_2).

Кремниевые подложки перед погружением в раствор-расплав удерживались на высоте 5 mm от поверхности раствора-расплава. При достижении определенной температуры раствора-расплава в целях полной гомогенизации температура поддерживалась в течение 30 min. Затем подложка была погружена в раствор-расплав, в результате чего раствор-расплав заполнял пространство между подложками. Далее подложки выводились из раствора-расплава в первоначальное положение.

После этого температура раствора-расплава уменьшалась автоматически по специально заданной программе для протекания процесса кристаллизации. Оптимальные скорости охлаждения раствора-расплава составили $0.6 \div 1.0$ °C/min. Охлаждение производилось до определенной температуры, и после этого при помощи центрифуги выбрасывались остатки раствора-расплава, помещенного между двумя горизонтально расположенными подложками. После соответствующих химических и механических обработок проводился количественный анализ по сколу и по поверхности выращенного твердого раствора эпитаксиального $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ слоя. В табл. 2 приведены результаты количественного анализа в эпитаксиальном слое кремния. Измерения проводились на установке рентгеноспектрального анализатора SPS-3000, фирмы Сименс, имеющей точность определения содержания примесей $\approx 10^{-4}\%$, а также при помощи микроанализатора „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan. Результаты анализов, проведенных двумя способами, имеют очень близкие экспериментальные данные.

Если сравнить процентное отношение примесей в исходном (техническом) кремнии и в эпитаксиальном слое, то в эпитаксиальных слоях процентное содержание чужеродных примесей сильно снижено (табл. 1 и 2), а распределение химических компонентов по поверхности становится сравнительно однородным, достигая величины среднего значения (примерно 99.2%).

Более эффективное очищение происходит от примесных атомов, таких как Al, P, Ca, Ti и Fe. Это явление, по нашим предположениям, связано с геттерными свойствами растворителя олова [1]. На рис. 1 приведены растровые картины структур $p/\text{Si}-n/\text{Si}(\text{Sn})$, снятых при помощи рентгеновского микроанализатора „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan. При этом необходимо отметить, что включения макроскопических дефектов и второй фазы в слоях пленки отсутствуют.

Нами были исследованы фотоэлектрические свойства и вольт-амперные характеристики полученных слоев (рис. 2 и 3). Контакты получены из сплава In + Sn. Как видно из рис. 2, ВАХ полученных структур имеет достаточно традиционный вид. Ее обратная ветвь быстро достигает насыщения, а прямая ветвь носит экспоненциальный характер, и то, что она простирается до 2.5 V, однозначно указывает на существование в данной структуре либо большого последовательного сопротивления, либо i -го слоя, сформированного в процессе ее выращивания. Как

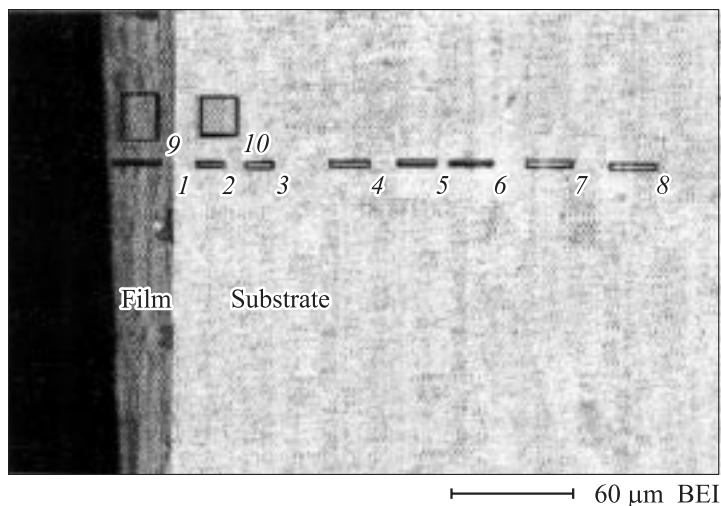


Рис. 1. Растровые картины, снятые при помощи рентгеновского микроанализатора „Jeol“ JSM 5910 LV-Japan.

известно, в обоих случаях ВАХ будет иметь вид [2,3]

$$I = I_c e^{\frac{qV}{ckT}},$$

где

$$c = \frac{2b + ch \frac{W}{L} + 1}{b + 1},$$

где $b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$ — отношение подвижностей электронов и дырок, W — длина i -области, или области последовательного сопротивления, L — диффузионная длина неосновных носителей.

Спектральные чувствительности выращенных эпитаксиальных слоев кремния из технического кремния + олова были измерены при комнатных и азотных температурах. Измерения проводились на призмном монохроматоре фирмы CARL ZEES JENA. Результаты измерения приведены на рис. 3.

Измерения фоточувствительности (при $T = 300$ и 77 К) показали, что диапазон спектральной чувствительности эпитаксиальных

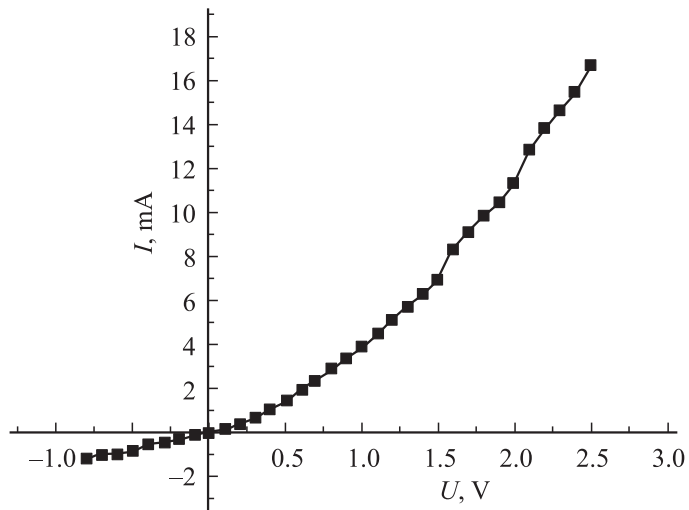


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структур $p/\text{Si}-n/\text{Si}(\text{Sn})$, выращенных из технического кремния при комнатной температуре.

пленок $n/\text{Si}(\text{Sn})$ растянут в длинноволновую сторону (рис. 3) до $\lambda = 1.20 \mu\text{m}$; как известно, у обычного кремния длинноволновая граница доходит лишь до $\lambda = 1.1 \mu\text{m}$ (при $T = 300 \text{ K}$) [4–6]. Это свидетельствует о том, что Sn, входящий в состав пленки $n/\text{Si}(\text{Sn})$, вносит уровень в запрещенную зону, расположенную на 1 eV ниже дна зоны проводимости, и кванты, проходящие сквозь толщу Si-подложки, поглощаются пленкой $n/\text{Si}(\text{Sn})$ и генерируют электронно-дырочные пары, которые разделяются $p-n$ -переходом и участвуют в формировании фототока. Поскольку технологический процесс выращивания эпитаксиального слоя кремния осуществлялся из жидкого олова ($\sim 98\%$) + технический ($\sim 2.0\%$) кремний, в образец внедряются атомы Sn, что мы видим в табл. 2. Так как Sn является одновременно изовалентной примесью для Si, слои твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ характеризуются более высокой подвижностью и временем жизни τ электронов и дырок по сравнению с обычным Si. Присутствие Sn также расширяет спектральную чувствительность в длинноволновой области. Этот вывод согласуется с результатом авторов работы [7] об улучшении параметров структуры

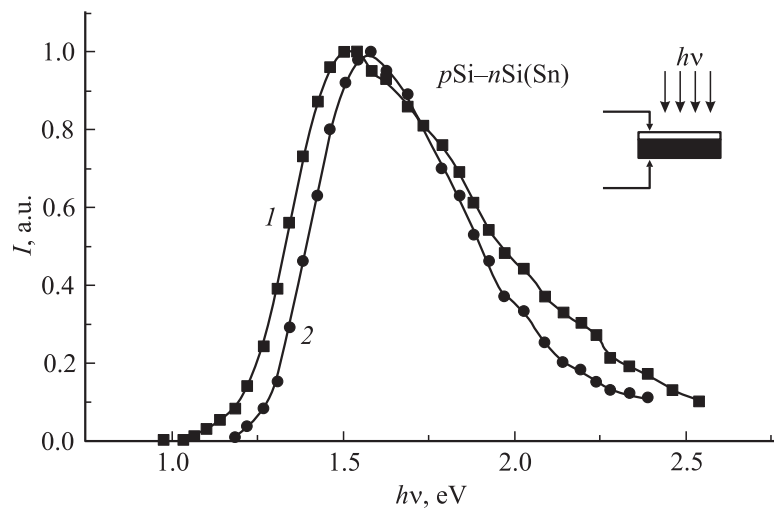


Рис. 3. Спектральная чувствительность эпитаксиального слоя кремния, полученного из технического кремния: 1 — при 300 К; 2 — при 77 К. Свет падает со стороны пленки.

на основе кремния при легировании изовалентными примесями Sn. Известно [8], что присутствие олова (Sn) положительно воздействует на эффективность преобразования и деградацию Si-CЭ. Мы ожидаем такого же эффекта и в наших структурах, полученных аналогичным образом. Следовательно, выращенные нами эпитаксиальные пленки твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ могут быть успешно применены для изготовления полупроводниковых приборов, например фотоприемников ближнего ИК-диапазона. Кроме того, данная структура может быть применена для исследования коэффициента пропускания кремниевых пластин в технологии ИК-приборостроения.

Дальнейшие исследования требуют оптимизации технологического процесса и улучшения фотоэлектрических характеристик эпитаксиальных слоев. Такие слои могут быть использованы в солнечных фотопреобразователях в качестве активного элемента.

Работа выполнена при поддержке ФПФИ АН РУз, контракт № 24–04.

Список литературы

- [1] Сапаев Б. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 20. С. 64–68.
- [2] Стафеев И.В. // ЖТФ. 1958. Т. 28. № 8. С. 1631–1641.
- [3] Адирович Э.И., Карагеоргий-Алкалаев П.М., Лейдерман А.Ю. Токи двойной инжекции в полупроводниках. М.: Сов. радио, 1978. С. 320.
- [4] Саидов М.С. // Гелиотехника. 2001. № 3. С. 4.
- [5] Саидов М.С. // Гелиотехника. 1997. № 3.
- [6] Техника оптической связи: Фотоприемники / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. С. 526.
- [7] Саидов А.С., Сапаев Б., Усмонов Ш., Сапаров Д.В. Спектральная характеристика $pSi-nSi(Sn)$ структур. Труды III национальной конференции „Рост, свойства и применение кристаллов“, 22–23 октября, 2002 г., Ташкент.
- [8] Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Тошев А.Р. и др. // Гелиотехника. 2001. № 4. С. 13.