

## Влияние термической обработки на пространственную неоднородность времени жизни неосновных носителей заряда в кремниевых пластинах

М. Н. Вильдяева, С. С. Демидов, Е. А. Климанов, А. В. Ляликов, А. С. Фокина

*Методом спада фотопроводимости  $\mu$ -PCD в образцах кремниевых пластин различного типа исследовалось влияние технологических операций на образование пространственных (кольцевых) неоднородностей в распределении времени жизни неосновных носителей заряда. Показано, что средняя величина неоднородности, небольшая в исходных образцах, возрастает при проведении термических операций, используемых при изготовлении фотодиодов. Неоднородности сильнее выражены в кремнии  $n$ -типа. Обнаруженные кольцевые неоднородности в распределении времени жизни коррелируют с неоднородностями в распределении микродефектов. На основе полученных результатов предполагается, что причиной снижения времени жизни в кольцевых неоднородностях являются указанные микродефекты, представляющие собой кислородные преципитаты с петлевыми дислокациями, декорированными быстродиффундирующими примесями.*

*Ключевые слова:* фотопроводимость, кольцевые неоднородности, микродефекты, кремниевая пластина.

### Введение

В настоящее время известны исследования влияния ростовых неоднородностей в кремнии (страт) на снижение эффективности солнечных элементов [1–4], и высказываются предположения о типах дефектов, ответственных за этот эффект [1, 2]. В работе [5] также рассмотрено влияние кольцевых неоднородностей в распределении времени жизни в кремнии на основные параметры кремниевых фотодиодов.

Целью данной работы являлось рассмотрение влияния технологических операций, используемых при изготовлении кремниевых фотодиодов, на образование кольцевых неоднородностей и обоснования предположения об их происхождении.

### Изготовление образцов

В качестве исходного материала для исследования неоднородностей в распределении времени жизни использовались кремниевые пластины  $n$ - и  $p$ -типа диаметром 100 мм, с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 4,5 (КЭФ-4,5) и 10 Ом см (КДБ-10) соответственно, выращенные методом Чохральского (образцы Cz-Si). Кроме этого, для оценки влияния типа кремния на распределение времени жизни рассматривались образцы Cz-Si с большим удельным сопротивлением и кремний, выращиваемый методом зонной плавки с высоким удельным сопротивлением ( $10^4$  Ом см) (образцы Fz-Si).

Кремниевые пластины проходили последовательно термические операции (ТО), используемые при изготовлении фотодиодов, а именно: термическое окисление при температуре 950 °С, диффузия бора при 1000 °С, диффузия фосфора при 1050 °С в режиме геттерирования (удельное поверхностное сопротивление диффузионного слоя 2,5 Ом/□), а также низкотемпературные отжижки при температурах 800 и 650 °С.

### Измерения параметров образцов

Время жизни неосновных носителей заряда (н.н.з.) в образцах оценивалось методом спада фотопроводимости  $\mu$ -PCD на установке Semilab Model WT-2000 с использованием излучения, имеющего

Вильдяева Мария Николаевна<sup>1</sup>, студентка.  
Демидов Станислав Стефанович<sup>2</sup>, старший научный сотрудник, к.т.н.

Климанов Евгений Алексеевич<sup>1,2</sup>, главный научный сотрудник, профессор, д.т.н.

Ляликов Алексей Владимирович<sup>2</sup>, ведущий инженер.

Фокина Алёна Сергеевна<sup>2</sup>, инженер 2 кат.

<sup>1</sup> Московский технологический университет МИРЭА.

Россия, 119454, Москва, просп. Вернадского, 78.

<sup>2</sup> АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

E-mail: orion@orion-ir.ru

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2017 г.

© Вильдяева М. Н., Демидов С. С., Климанов Е. А., Ляликов А. В., Фокина А. С., 2017

длину волны 0,9 мкм [6]. Для оценки концентрации микродефектов применялось селективное травление в травителе состава 0,15М  $K_2Cr_2O_7$  (1 часть): HF (2 части).

### Результаты

Типичные пространственные распределения по площади пластины  $n$ -типа КЭФ-4,5 с ориента-

цией (100) времени жизни неосновных носителей заряда  $\tau_p$  приведены на рис. 1,  $a-d$ , причем последовательно по окончании отдельных термических операций: окисления, диффузии бора, диффузии фосфора и отжига при температуре 650 °С.

На рис. 2 представлены соответствующие распределения  $\tau_p$  по диаметру пластины после проведения вышеуказанных операций.

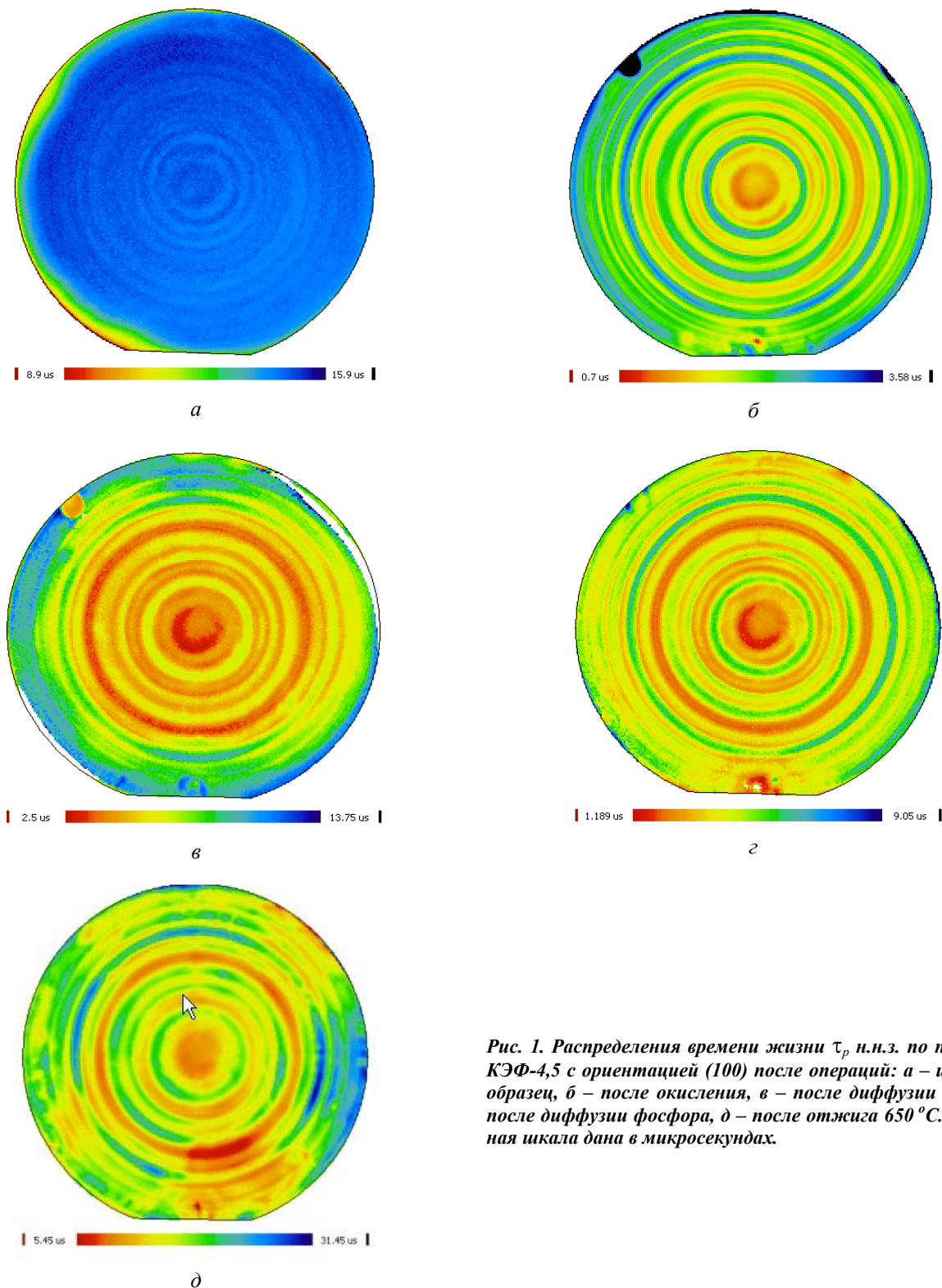


Рис. 1. Распределения времени жизни  $\tau_p$  н.н.з. по пластине КЭФ-4,5 с ориентацией (100) после операций: а – исходный образец, б – после окисления, в – после диффузии бора, г – после диффузии фосфора, д – после отжига 650 °С. Временная шкала дана в микросекундах.

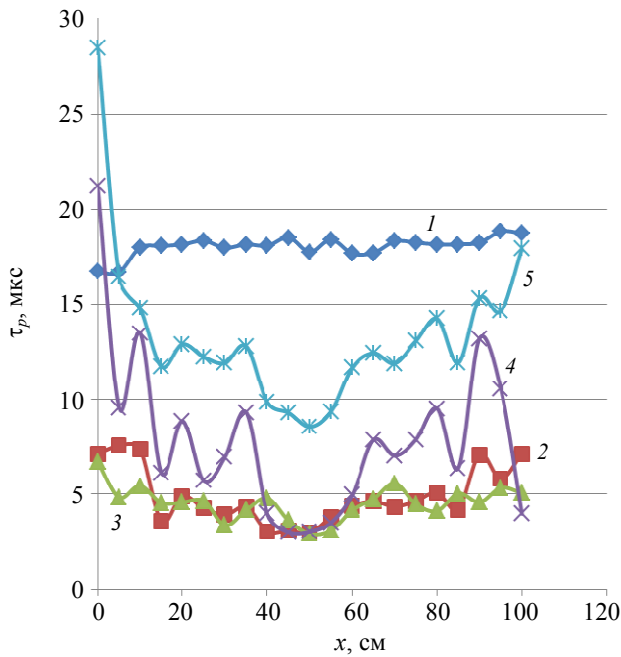


Рис. 2. Распределения времени жизни  $\tau_p$  н.н.з. по диаметру (вдоль  $x$ ) пластины КЭФ-4,5 (100) после проведения термических операций: 1 – исходный образец, 2 – после окисления, 3 – после диффузии бора, 4 – после диффузии фосфора, 5 – после отжига  $650^\circ\text{C}$ .

При этом наблюдаются следующие закономерности.

а) Неоднородность в распределении  $\tau_p$  возрастает при проведении термических операций, причем в наибольшей степени в результате диффузии фосфора (табл. 1). При этом средние

значения  $\tau_p$  после резкого снижения в результате термического окисления возрастают на последующих операциях диффузии фосфора и отжига при  $650^\circ\text{C}$  (см. рис. 2).

б) Кольцевая неоднородность в распределении времени жизни н.н.з. наиболее выражена в кремнии  $n$ -типа и уменьшается при увеличении удельного сопротивления.

в) Наблюдается значительная корреляция в пространственных распределениях времени жизни после проведения различных ТО, однако отсутствует корреляция между ними и распределением в исходной пластине (см. табл. 2). Значения коэффициентов корреляции определялись по массивам данных по времени жизни н.н.з. в центральной области пластин площадью  $20\times 20$ ,  $40\times 40$  и  $60\times 60$  мм<sup>2</sup>, и показали близкие результаты независимо от размеров области.

г) Разность значений  $\tau_p$  между последовательно проведенными операциями относительно слабо меняется по диаметру образцов (см. рис. 3).

д) Пространственное распределение микродефектов, выявленных селективным травлением, имеет кольцевой характер, и расположение кольцевых областей с высокой концентрацией микродефектов практически совпадает с кольцевыми областями с минимальными значениями времени жизни н.н.з (см. рис. 4). Поверхностная плотность микродефектов в кольцевых областях достигает  $5\times 10^4$  см<sup>-2</sup>, что соответствует объемной концентрации  $5\times 10^8$  см<sup>-3</sup>.

Таблица 1

Значения  $\tau_p$  после выполнения различных операций

Операция	Среднее значение времени жизни, мкс	Медианное значение времени жизни, мкс	Девияция времени жизни, мкс
Исходная пластина	17,72	18,2	6,82
окисление	5,26	5,01	25,36
Диффузия бора	4,91	4,57	29,89
Диффузия фосфора	9,35	8,71	39,31
Отжиг $800^\circ\text{C}$	10,40	8,61	53,07
Отжиг $650^\circ\text{C}$	15,05	13,96	27,64

Таблица 2

Коэффициенты корреляции пространственных распределений  $\tau_p$  между операциями по области  $60\times 60$  мм<sup>2</sup> А – исходный образец, Б – окисление, В – диффузия бора, Г – диффузия фосфора, Д – отжиг  $650^\circ\text{C}$

Операции	$n$ -Si КЭФ-4,5	$p$ -Si КДБ-10
А–Б	0,07467	0,17326
Б–В	0,87213	-0,01595
В–Г	0,87349	0,76537
Г–Д	0,79325	0,61025

### Обсуждение результатов

Из полученных результатов можно выделить следующее:

- после различных термических операций (ТО) наблюдается значительная корреляция не только в расположении кольцевых областей с низкими значениями времени жизни н.н.з.  $\tau_p$ , но и в пространственных распределениях  $\tau_p$  по площади образцов (табл. 2);
- в результате ТО среднее значения  $\tau_p$  сильно и в значительной степени синхронно изменяются по диаметру пластин (рис. 3);
- кольцевые области с высокой концентрацией микродефектов, выявленных селективным травлением, практически совпадают с областями с низкими значениями  $\tau_p$  (рис. 4).

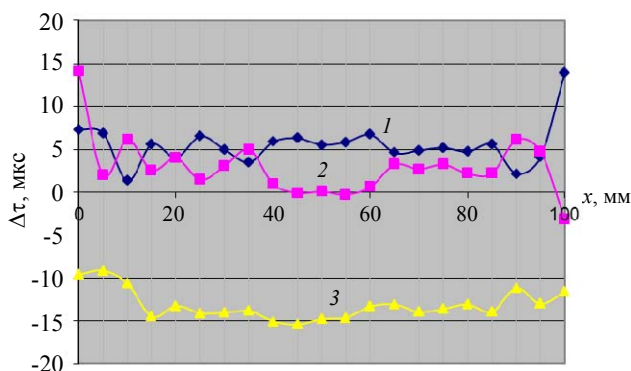


Рис. 3. Разность значений времени жизни н.н.з.  $\Delta\tau_p$  после операций: 1 – отжиг  $650^\circ$  и диффузия фосфора, 2 – диффузия фосфора и окисление, 3 – окисление и исходный образец.

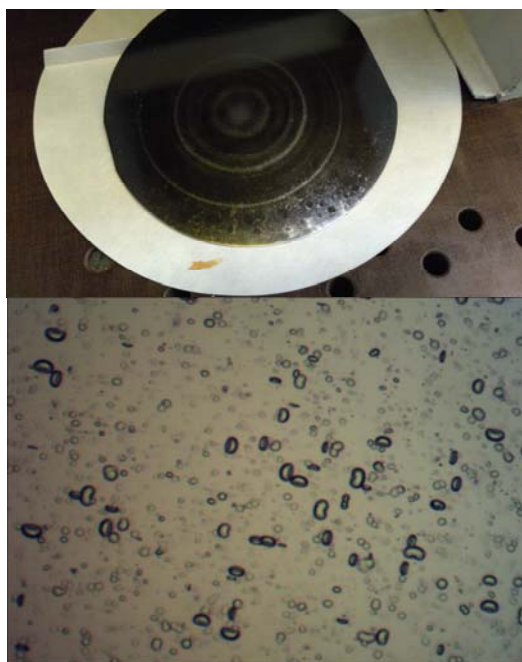


Рис. 4. Распределение по пластине и вид ямок травления в образце на рис. 1 после проведения всех операций.

Первый результат свидетельствует о наличии медленного компонента с малым значением коэффициента диффузии в составе генерационно-рекомбинационных центров (ГРЦ) в кольцевых областях с низкими значениями  $\tau_p$ .

Второй результат можно объяснить присутствием в составе ГРЦ быстрой компоненты с высоким значением коэффициента диффузии, относительно однородно распределенной по площади пластины (рис. 3).

Медленными компонентами могут служить примеси кислорода, углерода и легирующих элементов (бор в *p*-Si или фосфор в *n*-Si) или микродефекты (МД), которыми могут являться окисные преципитаты (ОП), в качестве быстрых – атомы металлических примесей, в первую очередь железа Fe.

В ряде работ обнаружены неоднородности в распределениях кислорода и ростовых дефектов, связанные с флуктуациями скорости роста кристалла [7–9].

В работах В. В. Воронкова с соавторами [5, 7, 8] установлена прямая зависимость времени жизни н.н.з. в образцах от концентрации в них окисных преципитатов, декорированных примесью железа (Fe), и показано усиление рекомбинационной активности атомов железа (Fe) на преципитате по сравнению с растворенным в объеме кремния.

Используя эти результаты и установленное нами совпадение кольцевых областей с низкими значениями  $\tau_p$  и высокой концентрацией МД (рис. 1, д и рис. 4), можно объяснить наблюдаемые закономерности в образовании кольцевых неоднородностей при ТО следующим образом.

В большинстве исходных образцов Cz-Si с высоким содержанием кислорода существует его неравномерное распределение и мелкие ОП или их зародыши [9–11], но они не декорированы примесью и в ряде образцов дают слабо выраженное кольцевое распределение  $\tau_p$  (рис. 1, а; рис. 2). При ТО в окислительной атмосфере (окисление при  $950^\circ\text{C}$ , диффузия бора при  $1000^\circ\text{C}$ ) происходит диффузия быстродиффундирующих примесей, которые растворяются в объеме и декорируют ОП, что приводит к снижению среднего значения  $\tau_p$  и увеличению разброса значений  $\tau_p$  из-за большей скорости рекомбинации на ОП (рис. 1, б, в; рис. 2). При этом размер ОП и их концентрация возрастают слабо из-за диффузии от поверхности неравновесной концентрации межзельных атомов кремния, препятствующих образованию ОП [12]. При диффузии фосфора происходит заметное увеличение среднего значения  $\tau_p$  и неравномерности  $\delta\tau_p$  по двум причинам: происходит геттерирование при-

месей прежде всего из объема, в меньшей степени из ОП, и рост ОП из-за генерации диффузионным слоем фосфора неравновесной концентрации вакансий [13]. Отжиг при 650 °С после предварительных ТО приводит к увеличению концентрации ОП и их декорированию за счет стока на них примесей при уменьшении растворимости в объеме [14], что приводит к увеличению среднего значения  $\tau_p$  и  $\delta\tau_p$ .

Возможным методом уменьшения неравномерности распределения  $\tau_p$  является предварительное создание зоны с низкой концентрацией кислорода с помощью процессов, используемых при внутреннем геттерировании [14].

### Заключение

Методом спада фотопроводимости  $\mu$ -PCD в образцах кремниевых пластин различного типа исследовалось влияние технологических операций на образование кольцевых неоднородностей в распределении времени жизни неосновных носителей заряда.

Установлено, что средняя величина неоднородности, относительно небольшая в исходных образцах, возрастает при проведении термических операций, используемых при изготовлении фотодиодов, причем в наибольшей степени после диффузии фосфора и отжига при 650 °С. Неоднородности сильнее выражены в кремнии  $n$ -типа. Наблюдается значительная корреляция в пространственных распределениях времени жизни н.н.з. после различных термических операций.

Пространственное расположение кольцевых областей с низкими значениями времени жизни н.н.з. коррелирует с пространственным распреде-

лением микродефектов. На основе полученных результатов предполагается, что причиной снижения времени жизни в кольцевых неоднородностях являются указанные микродефекты, представляющие собой кислородные преципитаты с петлевыми дислокациями, декорированными быстро-диффундирующими примесями.

### ЛИТЕРАТУРА

1. ZHOU Chun-lan, WANG Wen-Jing, LI Hai-Ling, ZHAO Lei, DIAO Hong-Wei, LI-Xu-Dong // Chinese Physical Letters. 2008. Vol. 25. No. 6. P. 3005.
2. Haunschild J., Reis I. T., Geilker J., Rein S. // Physica Status Solidi RRL. 2011. No. 5–6. P. 199.
3. Coletti G., Manshanden P., Bernardini S, Bronsveld P. S. P., Gutjahr A., Hu Z., Li G. // Solar Energy Materials and Solar cells. 2014. Vol. 130. P. 647.
4. Le Donne A., Binetti S., Folegatti V., Coletti G. // Applied physics letters. 2016. Vol. 109. P. 033907.
5. Murphy J. D., McGuire R. E., Bothe K., Voronkov V. V., Falster R. // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014. Vol. 120. P. 402.
6. Вильдяева М. Н., Демидов С. С., Климанов Е. А., Ляликов А. В., Фокина А. С. // Успехи прикладной физики. 2017. Т. 5. № 3. С. 282.
7. Murphy J. D., Bothe K., Krain R., Ojmo M., Voronkov V. V., Falster R. // Solid State Phenomena. 2011. Vol. 178–179. P. 205.
8. Murphy J. D., Bothe K., Voronkov V. V., Falster R. // Applied Physics Letters. 2013. Vol. 102. P. 042105.
9. Ravi R. V., Varker C. V. // J. Applied physics. 1974. Vol. 26. No. 1. P. 69.
10. Fucuda J., Iwasaki T., Tanaka M., Kitahara K.K., Hasebe M., Harada H., Nfkai K. / Nippon steel Technical report, No. 83, January 2001.
11. de Kock A. J. R., Severin P. J., Rocsnoer P. J. // Phys. stat. solidi(a). 1974. Vol. 22. P. 163
12. Hu S. M. // Applied Physics Letters. Vol. 36. No. 7. P. 561.
13. Климанов Е. А. // Прикладная физика. 2011. № 6. С. 133.
14. Craven R. A., Korb H. W. // Solid-State Technology. 1981. P. 55.

PACS: 85.60.-q

## Influence of heat treatment on forming the ring distribution carrier lifetime in silicon wafers

*M. N. Vil'dyaeva<sup>1</sup>, S. S. Demidov<sup>2</sup>, E. A. Klimanov<sup>1,2</sup>, A. V. Lyalikov<sup>2</sup>, and A. S. Fokina<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Moscow Technological University (MIREA)  
78 Vernadsky av., Moscow, 119454, Russia

<sup>2</sup> Orion R&P Association  
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia  
E-mail: orion@orion-ir.ru

Received May 30, 2017

*The microwave-detected photoconductance decay ( $\mu$ -PCD) was used to monitor influence of heat treatment on forming the ring distribution carrier lifetime in silicon wafers. The increase in ring-like*

*patterns size was observed after high temperature treatments for the photodiodes realization. This ring patterns are weaker in p-type silicon. A strong correlation was observed between distributions of the carrier lifetime and microdefects. From our results, it can be reasonably deduced that ring-like patterns in distribution of the carrier lifetime are related to oxide precipitates decorated by fast impurities.*

*Keywords:* photoconductance, ring-like patterns, microdefects, silicon wafer.

## REFERENCES

1. ZHOU Chun-lan, WANG Wen-Jing, LI Hai-Ling, ZHAO Lei, DIAO Hong-Wei, LI-Xu-Dong, Chinese Physical Letters **25** (6), 3005 (2008).
2. J. Haunschild, I. T. Reis, J. Geilker, and S. Rein, Physica Status Solidi RRL, No. 5–6, 199 (2011).
3. G. Coletti, P. Manshanden, S. Bernardini, P. S. P. Bronsveld, A. Gutjahr, Z. Hu, and G. Li, Solar Energy Materials and Solar cells **130**, 647 (2014).
4. A. Le Donne, S. Binetti, V. Folegatti, and G. Coletti, Applied physics letters **109**, 033907 (2016)
5. J. D. Murphy, R. E. McGuire, K. Bothe, V. V. Voronkov, and R. Falster, Solar Energy Materials and Solar Cells **120**, 402 (2014).
6. M. N. Vil'dyaeva, S. S. Demidov, E. A. Klimanov, A. V. Lyalikov, and A. S. Fokina, Usp. Prikl. Fiz. **5** (3), 282 (2017).
7. J. D. Murphy, K. Bothe, R. Krain, M. Ojmo, V. V. Voronkov, and R. Falster, Solid State Phenomena **178–179**, 205 (2011).
8. J. D. Murphy, K. Bothe, V. V. Voronkov, and R. Falster, Applied Physics Letters **102**, 042105 (2013).
9. R. V. Ravi and C. V. Varker, J. Applied Physics **26**, 69 (1974).
10. J. Fucuda, T. Iwasaki, M. Tanaka, K. K. Kitahara, M. Hasebe, H. Harada, and K. Nfkai, *Micro-fluctuation of Growth Rate and Growth-in Defect Distribution in CZ-Si*, (Nippon steel Technical report, No. 83, January 2001).
11. A. J. R. de Kock, P. J. Severin, and P. J. Rocsnoer, Phys. stat. solidi(a) **22**, 163 (1974).
12. S. M. Hu, Applied Physics Letters **36**, 561.
13. E. A. Klimanov, Prikl. Fiz., No. 6, 133 (2011).
14. R. A. Craven and H. W. Korb, Solid-State Technology, 55 (1981).