

УДК 621.315.592

PACS: 73.40Qv, 73.21As

## Неоднородное распределение дефектов и времени жизни при диффузии фосфора в кремний, выращенного методом Чохральского

М. Н. Вильдяева, Е. А. Климанов, А. В. Ляликов, П. С. Скребнева

*Методом спада фотопроводимости  $\mu$ -PCD и селективного травления исследовалось влияние диффузии фосфора на образование кольцевых неоднородностей в распределении микродефектов и времени жизни неосновных носителей заряда в кремниевых образцах. С помощью метода селективного травления показано, что диффузия фосфора с высокой концентрацией приводит к процессу роста кислородных преципитатов, приводящему к возрастанию неравномерности в распределении микродефектов и времени жизни неосновных носителей заряда. Причиной, вызывающей ускоренный рост преципитатов в областях диффузии, является генерация вакансий диффузионным слоем.*

*Ключевые слова:* время жизни носителей заряда, диффузия фосфора, микродефекты, окисные преципитаты.

### Введение

В целом ряде работ установлена связь между неоднородным (кольцевым) распределением времени жизни неосновных носителей заряда (н.н.з.) в кремнии, выращенным по методу Чохральского, и параметрами солнечных элементов [1–5] и фотодиодов [6, 7]. Показано, что указанная неоднородность может приводить к значительному разбросу в значениях темновых токов и чувствительности фотодиодов по площади пластины [6].

Значительное число работ посвящено исследованию микродефектов (МД), ответственных за образование кольцевой неоднородности в распределении времени жизни н.н.з, и механизмам их образования [8–10]. В большинстве работ в качестве этих дефектов рассматриваются кислородные преципитаты или дефекты, с ними связанные, а именно: дислокации и дефекты упаковки [11–13]. Рассмотрено влияние температурных режимов термических обработок (ТО) на их образование, однако в большинстве случаев не учитывается

воздействие самих процессов диффузии легирующих примесей на образование МД.

Целью данной работы является рассмотрение влияния процессов диффузии фосфора с высокой концентрацией на размер и распределение микродефектов.

### Эксперимент

Пластины монокристаллического кремния  $n$ -типа диаметром 100 мм с удельным сопротивлением 4–5 Ом см и ориентацией (100) химически обрабатывались и окислялись в парах воды при температуре 950 °С. С помощью фотолитографии в окисле формировались квадратные окна с размерами 2,4×2,4 мм, в которые проводилась диффузия фосфора при температуре 1050 °С с последующим медленным охлаждением до температуры около 400 °С (скорость охлаждения  $\leq 3$  град/мин.). Затем измерялось распределение времени жизни н.н.з.  $\tau$  методом спада фотопроводимости  $\mu$ -PCD на установке Semilab Model WT-2000 с использованием излучения с длиной волны 0,9 мкм [6].

После удаления термического окисла проводилось травление пластин в полирующем растворе HF: HNO<sub>3</sub>: CH<sub>3</sub>COOH на глубину 15–50 мкм для удаления диффузионного слоя и последующее селективное травление в растворе состава 0,15M K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (1 часть): HF (2 части) [14].

На рис. 1 приведены изображения распределения ямок травления микродефектов (МД) в локальных областях диффузии (квадратные области) и зазорах между ними, а на рис. 2 при большем увеличении представлено изображение ямок трав-

Вильдяева Мария Николаевна<sup>1</sup>, инженер.

Климанов Евгений Алексеевич<sup>1,2</sup>, г.н.с., профессор, д.т.н.

Ляликов Алексей Владимирович<sup>1</sup>, вед. инженер.

Скребнева Полина Станиславовна<sup>1</sup>, инженер.

<sup>1</sup> АО «НПО «Орион».

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

E-mail: orion@orion-ir.ru

<sup>2</sup> Московский технологический университет МИРЭА.

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

Статья поступила в редакцию 10 мая 2018 г.

ления МД на границе раздела между областью диффузии и областью, закрытой окислом. Приведенные изображения ясно демонстрируют увеличение размеров МД под областями локальной диффузии фосфора.

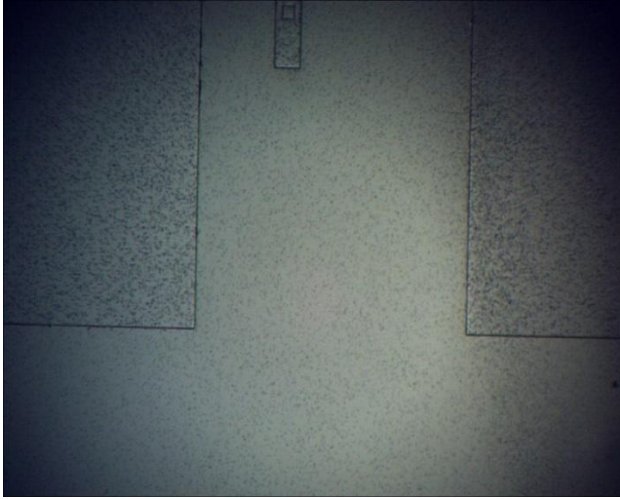


Рис. 1. Распределение микродефектов (МД) в областях диффузии фосфора и между ними.

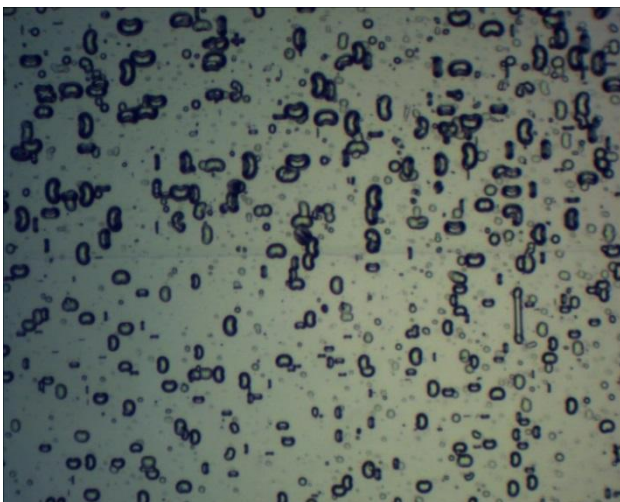


Рис. 2. Микродефекты на границе области диффузии (большое увеличение).

Следует отметить, что большинство ямок травления вытянуты вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  или в перпендикулярном направлении, что совпадает с ориентацией кислородных преципитатов, установленной в работе [15].

На рис. 4 приведено распределение времени жизни н.н.з. на этом же образце, показывающее увеличение времени жизни под областями диффузии фосфора по сравнению с областями, защищенными при диффузии термическим окислом. При этом и внутри и вне областей диффузии на участках с большей плотностью ямок травления (темные полосы на рис. 3) наблюдаются меньшие значения  $\tau$ .

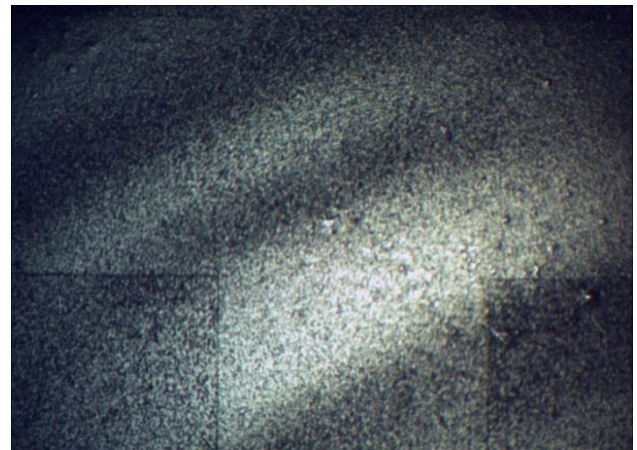


Рис. 3. Полосы большой концентрации микродефектов.

### Обсуждение результатов

Влияние диффузии фосфора на распределение значений времени жизни н.н.з. по пластине может быть объяснено следующим образом.

При термическом окислении происходит генерация межузельных атомов кремния, что подавляет рост преципитатов кислорода [16]. При последующей диффузии фосфора дополнительного окисления почти не происходит, и под окислом происходит рост преципитатов, образовавшихся в процессе окисления.

При диффузии фосфора с высокой концентрацией генерируются вакансии [17], что приводит к росту в областях диффузии и под ними окисных преципитатов, а при достижении критического размера к образованию на них дислокаций или дефектов упаковки (ДУ) за счет эмиссии растущими преципитатами межузельных атомов кремния [18]. При локальной диффузии это приводит к значительной разнице в размерах МД, выявляемых селективным травлением, в областях диффузии и вне этих областей (см. рис. 1 и 2). Таким образом, причиной этого различия является не температурный режим, а образование потока вакансий при диффузии фосфора, создающей концентрацию электронов  $n > 4,5 n_i$ , где  $n_i$  – собственная концентрация носителей при температуре процесса [19].

В работе [10] показано, что скорость зарождения преципитатов резко зависит от концентрации вакансий ( $\sim C_v^5$ ) и кислорода ( $\sim C^2$ ). Поэтому в процессе диффузии фосфора происходит рост преципитатов по всей площади диффузии, но с большей скоростью в полосах с большей концентрацией кислорода (см. рис. 3).

Одновременно идет процесс геттерирования примесей, являющихся генерационно-рекомбинационными центрами (ГРЦ), диффузионным  $n^+$ -слоем. Поскольку геттерирование ГРЦ из области

преципитата затруднено по сравнению с ГРЦ, растворенными в объеме [20], это приводит к значительному возрастанию неравномерности значений  $\tau$  по площади пластины [7].

Таким образом, увеличение неравномерности значений  $\tau$  при диффузии фосфора по всей площади пластины связано с возрастанием размеров и, возможно, концентрации преципитатов в полосах с большей концентрацией кислорода, а также с различием в эффективности геттерирования ГРЦ растворенных в решетке и декорирующих преципитаты и связанные с ними петлевые дислокации. Так, сами полосы преципитатов могут играть роль геттера для ГРЦ аналогично процессу внутреннего геттерирования.

При локальной диффузии более высокие средние значения  $\tau$  в  $n^+$ -областях (см. рис. 4) можно объяснить геттерированием металлических примесей диффузионным слоем фосфора, что приводит в среднем к меньшей рекомбинационной активности преципитатов в этих областях. Однако неоднородность в распределении МД и  $\tau$  внутри областей сохраняется.

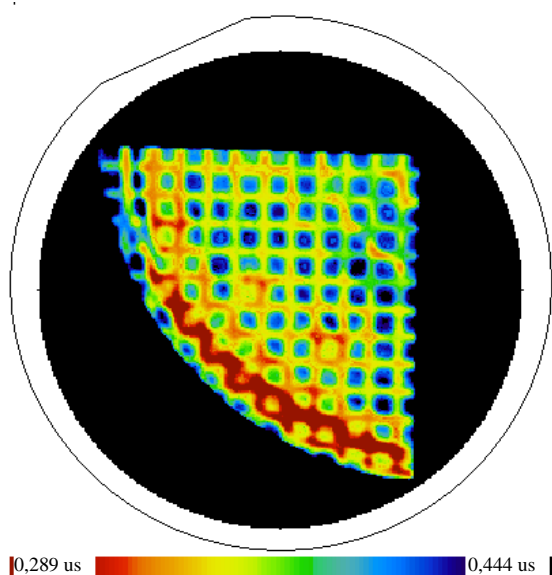


Рис. 4. Распределение значений времени жизни н.н.з. на исследованном образце.

Диффузия бора, как и окисление, не вызывает подобного эффекта, что подтверждает связь неравномерности в распределении времени жизни с неравномерностью в распределении преципитатов.

Устранение рассмотренной неоднородности в распределении  $\tau$  является сложной задачей. В технологии фотодиодов (ФД) и солнечных элементов необходимо обеспечить большую длину диффузии фотоносителей, а процесс создания зоны с пониженной концентрацией кислорода, используемый для внутреннего геттерирования, свя-

зан с длительной высокотемпературной термообработкой, приводящей к дополнительному загрязнению образцов металлическими примесями. Возможным способом решения, помимо выращивания слитков с однородным распределением кислорода, является использование процесса предварительного геттерирования для удаления центров зарождения преципитатов. Однако этот вопрос требует дополнительных исследований.

### Заключение

В работе с помощью метода селективного травления показано, что диффузия фосфора с высокой концентрацией приводит к процессу роста кислородных преципитатов, стимулирующих возрастание неравномерности в распределении времени жизни неосновных носителей заряда. Причиной, вызывающей ускоренный рост преципитатов в областях диффузии, является генерация вакансий диффузионным слоем.

### 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. 8. 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. Вильдяева М. Н., Демидов С. С., Климанов Е. А., Ляликов А. В., Фокина А. С. // Прикладная физика. 2017. № 6. С. 54.
8. Rougieux P. E., Nguyen H. T., McDonald D. H., Mitchell B., Falster R. // IEEE Journal of photovoltaics. 2017. Vol. 7. No. 3. P. 735.
9. Murphy J. D., Al-Amin M., Bothe K., Olmo M., Voronkov V. V., Falster R. J. // Journal of applied physics. 2015. Vol. 118. No. 21. P. 215706.
10. Voronkov V. V., Falster R. // Materials Science in Semiconductor Processing. 2002. Vol. 5. No. 4-5. P. 387.
11. Angelskar H., Sendena K., Wiig M. S., Marstein E. S. // Energy Procedia. 2012. Vol. 27. P. 160.
12. Hasebe M., Takeoka Y., Shinoyama S., Naito S. // Japanese journal of applied physics. 1989. P. L1999-L2002.
13. Marsden K., Sadamitsu S., Yamamoto T., Shigematsu T. // Japanese journal of applied physics. 1995. Vol. 34. P. 2974.
14. Yang K. H. // Journal of Electrochemical society. 1984. Vol. 131. No. 5. P. 1140.
15. Gupta S., Messloras S., Schnelder J. R., Stewart R. J., Zubehner W. // Semiconductor Science and Technology. 1990. Vol. 5. No. 7. P. 783.

16. Cui Can, Yang Deren, Ma Xiangyang, Fan Ruixin, Que Duanlin // *Physica status solidi A*. 2006. Vol. 203. No.10. P. 2370.

17. Matsumoto S., Akai E., Nakamura H., Niimi T. // *Japanese journal of applied physics*. 1977. Vol. 16. No. 7. P. 1177.

18. Patel J. R., Jackson K. A., Reiss H. // *Journal of Applied Physics*. 1977. Vol. 48. No. 12. P. 5279.

19. Климанов Е. А. // *Прикладная физика*. 2011. № 6. С. 133.

20. Murphy J. D., McGuire R. E., Bothe K., Voronkov V. V., Falster R. J. // *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 116. P. 053514.

PACS: 73.40Qv, 73.21As

## Inhomogeneous distribution of defects and lifetime when phosphorus is diffused into silicon grown by the Czochralski method

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

<sup>1</sup> Orion R&P Association  
9 Kosinskaya str., Moscow, 111538, Russia  
E-mail: orion@orion-ir.ru

<sup>2</sup> Moscow Technological University (MIREA)  
78 Vernadsky av., Moscow, 119454, Russia

Received May 10, 2018

*The effect of the diffusion of phosphorus on the formation of ring inhomogeneities in the distribution of microdefects and the lifetime of minority charge carriers in silicon samples was studied by the photoconductivity decay  $\mu$ -PCD and selective etching. Using the method of selective etching, it was shown that the diffusion of phosphorus with a high concentration leads to a process of growth of oxygen precipitates, which leads to an increase in the nonuniformity in the distribution of microdefects and the lifetime of minority charge carriers. The cause that causes the accelerated growth of precipitates in the diffusion regions is the generation of vacancies by the diffusion layer.*

**Keywords:** carrier lifetime, phosphorus diffusion, microdefects, oxide precipitates.

### REFERENCES

1. Chun-lan Zhou, Wen-Jing Wang, Hai-Ling Li, Lei Zhao, Hong-Wei Diao, and Xu-Dong Li, *Chinese Physical Letters* **25** (8), 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. M. N. Vil'dyaeva, S. S. Demidov, E. A. Klimanov, A. V. Lyalikov, and A. S. Fokina, *Prikl. Fiz.*, No. 6, 54 (2017).
8. P. E. Rougieux, H. T. Nguyen, D. H. McDonald, B. Mitchell, and R. Falster, *IEEE Journal of photovoltaics* **7** (3), 735 (2017).
9. J. D. Murphy, M. Al-Amin, K. Bothe, M. Olmo, V. V. Voronkov, and R. J. Falster, *Journal of applied physics* **118** (21), 215706 (2015).
10. V. V. Voronkov, R. Falster, *Materials Science in Semiconductor Processing* **5** (4-5), 387 (2002).
11. H. Angelskar, K. Sendena, M. S. Wiig, and E. S. Marstein, *Energy Procedia* **27**, 160 (2012).
12. M. Hasebe, Y. Takeoka, S. Shinoyama, and S. Naito, *Japanese journal of applied physics*, L1999–L2002 (1989).
13. K. Marsden, S. Sadamitsu, T. Yamamoto, and T. Shigematsu, *Japanese journal of applied physics* **34**, 2974 (1995).
14. K. H. Yang, *Journal of Electrochemical society* **131** (5), 1140 (1984).
15. S. Gupta, S. Messloras, J. R. Schnelder, R. J. Stewart, and W. Zubehner, *Semiconductor Science and Technology* **5** (7), 783 (1990).
16. Can Cui, Deren Yang, Xiangyang Ma, Ruixin Fan, and Duanlin Que, *Physica status solidi A*. **203** (10), 2370 (2006).
17. S. Matsumoto, E. Akai, H. Nakamura, and T. Niimi, *Japanese journal of applied physics* **16** (7), 1177 (1977).
18. J. R. Patel, K. A. Jackson, and H. Reiss, *Journal of Applied Physics* **48** (12), 5279 (1977).
19. E. A. Klimanov, *Prikl. Fiz.*, No. 6, 133 (2011).
20. J. D. Murphy, R. E. McGuire, K. Bothe, V. V. Voronkov, and R. J. Falster, *Journal of Applied Physics* **116**, 053514 (2014).