

Дефекты с глубокими уровнями в кристаллах кремния, легированных галлиемВ. П. Маркевич^{1*}, С. Б. Ластовский², Д. Н. Жданович², И. Ф. Медведева³¹ *Университет г. Манчестер, ул. Оксфордская, M13 9PL г. Манчестер, Великобритания*² *ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», ул. П.Бровки, 19,**220072 г. Минск, Беларусь*³ *Белорусский государственный медицинский университет, пр. Дзержинского, 83,**220116 г. Минск, Беларусь** e-mail: v.markevich@manchester.ac.uk**Аннотация**

Емкостная спектроскопия глубоких уровней использовалась для исследования электрически активных дефектов в кристаллах кремния, выращенных как путем вытягиванием из расплава по методу Чохральского (Cz-Si), так и посредством зонной плавки (FZ-Si), и легированных галлием (Ga) в процессах роста. Дефекты с глубокими уровнями, вызывающие остаточную фотопроводимость при комнатной температуре, были обнаружены как в кристаллах Cz-Si:Ga, так и в кристаллах FZ-Si:Ga. Проведены измерения температурных зависимостей скоростей эмиссии дырок, равновесного заполнения, и кинетики захвата дырок для обнаруженных ловушек. Определены электронные характеристики центров и построены их координатно-конфигурационные диаграммы. Обсуждаются атомные модели дефектов, ответственных за обнаруженные глубокие уровни в кристаллах Si:Ga.

Ключевые слова: кремний, галлий, диоды Шоттки, спектроскопия глубоких уровней.**Введение**

Устранение негативного влияния комплексов, включающих примесные атомы бора и кислорода на эффективность работы фотопреобразователей на основе монокристаллического кремния, выращенного по методу Чохральского (Cz-Si) и легированного бором, стало причиной замещения пластин Cz-Si:B на пластины Cz-Si:Ga в производстве солнечных фотопреобразователей и панелей [1,2]. Было показано, что деградация фотопреобразователей на основе Cz-Si:Ga в процессе их эксплуатации существенно меньше, чем деградация фотоэлементов на основе Cz-Si:B [1-4]. Сообщалось также, что эффективное время жизни неосновных носителей заряда в кремнии, легированном галлием (как Cz-Si, так и выращенного методом зонной плавки (FZ-Si)) меньше, чем в кремнии с таким же удельным сопротивлением, легированном бором [1]. Причины этих различий до настоящего времени не установлены [5]. В литературе нет твердых результатов по электрически активным дефектам с глубокими уровнями, ответственным за рекомбинацию неравновесных носителей заряда, в кристаллах Si:Ga [6,7]. В настоящей работе, емкостная спектроскопия глубоких уровней использовалась для обнаружения и характеристики электрически активных дефектов в кристаллах Si:Ga, выращенных как по методу Чохральского, так и путем зонной плавки.

Экспериментальная часть

Образцы для этой работы были получены из наборов пластин Cz-Si:Ga и FZ-Si:Ga с различным удельным сопротивлением. Концентрация дырок, p , определялась из вольт-фарадных измерений при комнатной температуре на диодах Шоттки, и была в интервале от 2.0×10^{15} до $1.4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в кристаллах Cz-Si:Ga, и в интервале от 1.5×10^{15} до $1.5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в кристаллах FZ-Si:Ga. Диоды Шоттки диаметром 1 мм были изготовлены плазменным напылением слоев Ti и Al на поверхность образцов через металлическую маску. Были

проведены измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик диодов для определения концентрации основных носителей заряда и длины исследуемых слоев в образцах. Методы емкостной спектроскопии глубоких уровней [8], такие как deep level transient spectroscopy (DLTS), minority carrier transient spectroscopy (MCTS), и Laplace-DLTS с высоким разрешением использовались для получения информации о дефектах с глубокими уровнями.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры DLTS, записанные в температурном интервале 300 -420 К, для образцов из выращенных кристаллов Cz-Si и FZ-Si, которые были легированы галлием при росте. Параметры аппаратуры, которые использовались для записи спектров, приведены на рисунке. В спектре образца Cz-Si:Ga наблюдается пик с максимумом при температуре 390 К, а в спектре образца FZ-Si:Ga имеет место пик с максимумом при температуре 327 К. Оба пика вызваны эмиссией дырок с глубоких уровней дефектов. Следует отметить, что амплитуды обоих сигналов сильно зависели от длительности импульсов заполнения, используемых для записи спектров. В спектрах, записанных при использовании импульсов заполнения с длительностью меньше 10 мс, амплитуды импульсов только немного превышали уровень шума. Эти результаты указывают на относительно медленные скорости захвата дырок обоими центрами при температурах наблюдения эмиссии, и, следовательно, на высокую вероятность существования энергетических барьеров для захвата дырок. Было найдено, что обнаруженные центры вызывают в образцах обоих типов длительные (несколько минут) релаксации неравновесной фотопроводимости при комнатной температуре после инжекции электронов импульсами света с энергией фотонов больше 1 эВ.

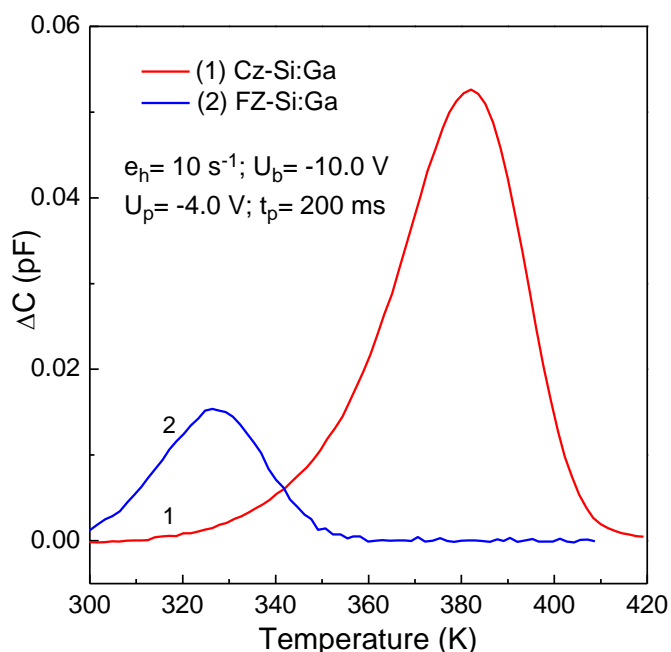


Рисунок 1. Спектры DLTS для образцов из выращенных кристаллов Cz-Si:Ga и FZ-Si:Ga. Условия записи спектров приведены на рисунке.

Температурные зависимости скоростей эмиссии и захвата дырок для обнаруженных центров были измерены в кристаллах обоих типов с различными концентрациями дырок с использованием методики Laplace-DLTS [8]. На рис. 2 представлены зависимости Аррениуса для скоростей эмиссии и захвата дырок обнаруженными центрами в некоторых из исследованных кристаллов. Из анализа полученных зависимостей скоростей эмиссии и захвата дырок было найдено, что электронные характеристики центра в кристаллах Cz-Si:Ga близки к характеристикам центра, включающего атом бора и два атома кислорода (B_sO_2),

который был идентифицирован ранее в кристаллах Cz-Si:B [9,10]. Было установлено, что подобно центру V_sO_2 , дефект в кристаллах Cz-Si:Ga является центром с отрицательной корреляционной энергией ($U < 0$) с уровнем заполнения $E(-/+)$ у $E_v + 0.31$ эВ. В работе [9] утверждалось, что центр V_sO_2 ответственен за деградацию эффективности фотопреобразования в солнечных элементах на основе кристаллов Cz-Si:B,O.

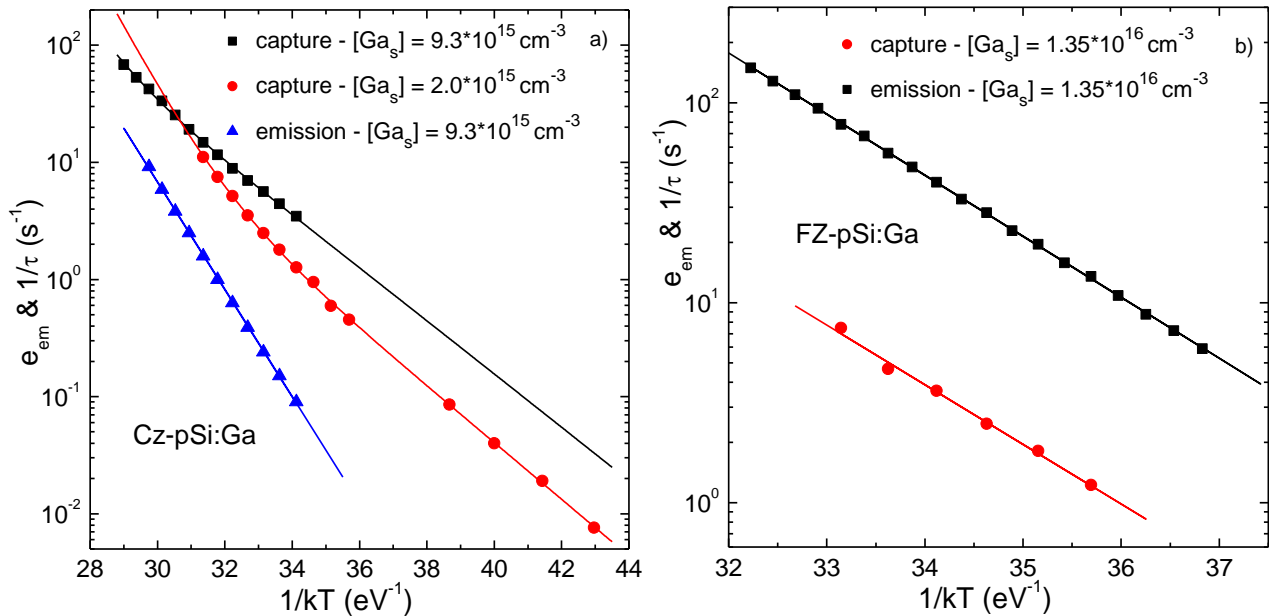


Рисунок 2. Зависимости Аррениуса для скоростей эмиссии и захвата дырок обнаруженными центрами с глубокими уровнями в выращенных кристаллах Cz-Si:Ga (а) и FZ-Si:Ga (б). Концентрации дырок в исследованных кристаллах приведены на рисунке

Подобие электронных характеристик дефекта, обнаруженного в кремнии выращенном по методу Чохральского и легированном галлием, с характеристиками центра V_sO_2 в кремнии легированном бором, вызывает вопрос не является ли этот дефект комплексом V_sO_2 , связанным с непреднамеренным загрязнением бором кристаллов Cz-Si:Ga. Был проведен ряд экспериментов и найдено, что такое загрязнение не имеет место в исследованных кристаллах Cz-Si:Ga,O. Предполагается, что наблюдаемый дефект связан с комплексом, включающим узловой атом галлия и два атома кислорода (Ga_sO_2), который с высокой вероятностью образуется в области температур 400-550 °C при охлаждении выращиваемых слитков или пластин, подвергающихся термообработкам. Общей особенностью комплексов V_sO_2 и Ga_sO_2 является зависимость от положения уровня Ферми обратимая реакция $(\{B,Ga\}O_2)^+ \leftrightarrow (\{B,Ga\}O_2)^- + 2h^+$, которая связана с трансформацией кислородного димера из конфигурации с трехвалентными атомами кислорода в конфигурацию с двухвалентными атомами при захвате или эмиссии подвижных носителей заряда. Эта реакция объясняет наличие отрицательной энергии у обоих дефектов и длительные релаксации фотопроводимости, вызываемые перестройкой их атомных конфигураций. Было установлено, что обработки с длительной инжекцией неосновных носителей заряда не приводят к трансформации центра Ga_sO_2 в метастабильную конфигурацию с повышенной рекомбинационной активностью, подобно тому, как это имеет место для центра V_sO_2 [9].

Анализ зависимостей, приведенных на рис. 2б показывает, что скорости эмиссии дырок для центра в кристаллах FZ-Si:Ga выше скоростей их захвата при одинаковых температурах. Такое соотношение является необычным для центров с глубокими уровнями в полупроводниках [8]. Далее, из анализа зависимостей, представленных на рис. 2б, было найдено, что энергия активации эмиссии дырок ($\Delta E_{em} = 0.645$ эВ) меньше барьера для их захвата ($\Delta E_c = 0.69$ эВ). Такое необычное соотношение этих величин может быть объяснено

только наличием двух стабильных конфигураций дефекта в зарядовом состоянии, которое имеет место после эмиссии дырок, т.е. этот дефект является бистабильным.

Заключение

Обнаружены центры с глубокими уровнями в кристаллах кремния выращенных по методу Чохральского и путем зонной плавки, и легированных галлием в процессе роста. Из анализа температурных зависимостей скоростей эмиссии дырок, равновесного заполнения, и кинетики захвата дырок определены электронные характеристики центров и построены их координатно-конфигурационные диаграммы. Анализ характеристик центра в кристаллах Cz-Si:Ga позволил высказать предположение, что это дефект связан с комплексом включающим узловой атом галлия и два атома кислорода. Ga_2O_2 комплекс является центром захвата электронов, ответственным за долговременные релаксации фотопроводимости при комнатной температуре в кристаллах Cz-Si:Ga, но не является эффективным центром рекомбинации неравновесных носителей заряда, и, следовательно, не приводит к деградации эффективности преобразования энергии в фотоэлементах изготовленных на основе этого материала. Природа бистабильного центра с высоким барьером для захвата дырок в кристаллах FZ-Si:Ga не определена и является объектом дальнейших исследований. Установлено, что дефектов с такими свойствами не наблюдается в кристаллах FZ-Si:B.

Список использованных источников:

- [1] N.E. Grant [и др.] Solar RRL 5 (2021) 2000754.
- [2] C. Chan [и др.] Sol. En. Mat. & Solar Cells 227 (2021) 111134.
- [3] S.W. Glunz [и др.] Prog. Photovolt.: Res. Appl. 7 (1999) 463-469.
- [4] V. Meemongkolkiat [и др.] Prog. Photovolt.: Res. Appl. 14 (2006) 125-134.
- [5] W. Kwapil [и др.] Solar RRL 5 (2021) 2100147.
- [6] A.R. Meyer [и др.] ACS Appl. En. Mat. 5 (2022) 13161-13165.
- [7] T. Niewelt [и др.] Sol. En. Mat. & Solar Cells 266 (2024) 112645.
- [8] A.R. Peaker [и др.] J. Appl. Phys. 123 (2018) 161559.
- [9] M. Vaquero-Contreras [и др.] J. Appl. Phys. 125 (2018) 185704.
- [10] V.P. Markevich [и др.] Phys. Stat. Solidi A 216 (2019) 1900315.

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
«НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ ПО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЮ»
(Институт Физики Твердого Тела и Полупроводников)



АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

СБОРНИК ДОКЛАДОВ
XI Международной научной конференции

19 – 23 мая 2025 г.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
Минск • 2025