

лінії, проведеної у визначеному напрямку, повинний бути однаковим в усіх напрямках, проведених через дану точку;

- розмір й форма виступів та відстань між ними в даному місці не повинні відрізнятися від сусід-

ніх ділянок поверхні. Повинен існувати – виступ для усієї поверхні дороги;

- з погляду водозбірної здатності поверхонь, необхідно, щоб відвідні канали були не занадто довгими й у той же час не занадто глибокими.

Література

1. Павлюк, Д. О. Визначення залежності коефіцієнта зчеплення від швидкості [Текст] / Д. О. Павлюк, С. С. Кизима, С. І. Андреев // Автомобільні дороги і дорожнє будівництво. – 1988. – Вип. 42 – С. 99–101.
2. Немчинов, М. В. Сцепные качества дорожных покрытий и безопасность движения автомобилей [Текст] / М. В. Немчинов. – М.: Транспорт, 1985. – 231с.
3. Білятинський, О. А. Проектування капітального ремонту і реконструкції доріг [Текст] : підручник / О. А. Білятинський, В. П. Старовойда ; – К. : Вища освіта, 2003. – 343 с. – ISBN 966-8081-13-7.

Abstract

Operation of roadway surfaces shows that the maximum roughness of a surface layer reduces the possibility of emergence of the "soap effect" in the zone of "treadmill", especially during the deposition of fog or storm water on the surface. Such deposition of particles may be a reason of accidents or may enlarge the conditions of their occurrence. The article concerns the question of improvement of a driver's working conditions, the properties of tires, transverse and longitudinal sloping of the surface at annual operation of roads and a car. Operation of car tires leads to wear of a tread of a car wheel. Galling leads to additional wear, which can be significant in certain conditions (frequent stops, drops, crossroads, tram and railway crossings). The process of reshaping of a microprofile is very diverse and its changes occur gradually and depend on many factors. Each layer of wear requires special assessment on the following: static evaluation within local profile, taking into account the midline, which takes into account size and shape of surface appearances

Keywords: wear of a tread, roadway surface, aggressive environment

Наведено експериментальні дані про величину ефективних коефіцієнтів розподілу домішок бору, кисню та вуглецю на різних стадіях процесу вирощування монокристал кремнію за методом Чохральського. Показано, що зміна величини ефективних коефіцієнтів розподілу цих домішок по ходу спрямованої кристалізації є наслідком зміни співвідношення їхньої концентрації в розплаві та монокристалі, яке впливає на процеси комплексоутворення

Ключові слова: кремній, монокристал, ефективний коефіцієнт розподілу домішки

Представлены экспериментальные данные о величине эффективных коэффициентов распределения примесей бора, кислорода и углерода на различных стадиях процесса роста монокристалла кремния по методу Чохральского. Показано, что изменение величины эффективных коэффициентов распределения этих примесей в ходе направленной кристаллизации является следствием изменения соотношения их концентраций в расплаве и монокристалле, которое влияет на процессы комплексообразования.

Ключевые слова: кремний, монокристалл, эффективный коэффициент распределения примеси

УДК 621.315.592

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ПРОЦЕССЕ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю. В. Головко

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра физической и

биомедицинской электроники

Запорожская государственная

инженерная академия

пр. Ленина 226, г. Запорожье, Украина, 69006

Контактный тел. (0612) 52-14-69, 067-584-47-02

E-mail: derek-50@bk.ru

1. Введение

Исследования, о которых идет речь в статье, относятся к областям материаловедения и технологии полупроводниковых материалов, к разделу направленной кристаллизации кремния из расплава.

Управление концентрацией примесей в процессе выращивания монокристаллов кремния, предназначенных для солнечной энергетики, является одной из актуальных задач их производства.

2. Особенности процесса выращивания монокристалла кремния по методу Чохральского

Монокристаллы кремния для солнечной энергетики выращивают из расплава по методу Чохральского, который относится к методам направленной кристаллизации и заключается в непрерывном вытягивании из расплава затравки вместе с растущим на ней монокристаллом. Расплав кремния находится в кварцевом тигле. Резистивный нагреватель и подставка для кварцевого тигля изготовлены из графита, а тепловые экраны – из материалов на основе графита.

Монокристаллический кремний – один из самых чистых современных материалов. Концентрация неконтролируемых примесей в нем менее $10^{-9}\%$, однако монокристаллы кремния загрязняются в процессе выращивания по методу Чохральского двумя фоновыми примесями – кислородом и углеродом. Основным источником поступления этих примесей в монокристалл является исходное сырьё (поликристаллический кремний полупроводниковой чистоты). Дополнительные источники – поступление в расплав кислорода за счёт частичного растворения в нём внутренней поверхности кварцевого тигля, а углерода – в форме пыли и газообразных его оксидов, выделяющихся деталями графитового оснащения плавильной камеры. Монокристаллы кремния для солнечной энергетики легируют акцепторной примесью – бором, концентрация которой определяет p -тип электропроводности монокристалла и величину электрического сопротивления, которое должно отвечать заданному потребителем диапазону.

Согласно современным требованиям [1], в монокристаллах кремния для солнечных элементов содержание кислорода не должно превышать $1 \cdot 10^{18} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$, углерода – $(2 \dots 4) \cdot 10^{16} \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$, а наиболее нежелательной металлической примеси железа – $5 \times 10^9 \text{ ат} \cdot \text{см}^{-3}$. Эти три примеси участвуют в процессах комплексообразования в монокристаллическом кремнии [2].

Цель настоящей работы – исследование распределения примесей бора, кислорода, углерода и железа между жидкой и твердой фазами в ходе роста монокристаллов кремния в условиях промышленного их производства.

При выращивании по методу Чохральского примеси попадают в растущий монокристалл кремния из расплава. Соотношение между содержанием примеси в твердой и жидкой фазах в условиях кристаллизации, отличных от равновесных, характеризуют эффективным коэффициентом её распределения k [4]

$$k = \frac{C_{\text{ТВ}}}{C_{\text{Ж}}} \quad \text{или} \quad k = \frac{\gamma_{\text{Ж}}}{\gamma_{\text{ТВ}}} \cdot \frac{N_{\text{ТВ}}}{N_{\text{Ж}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{ТВ}}$ и $C_{\text{Ж}}$ – концентрация примеси соответственно в монокристалле и расплаве, $\%_{\text{ат}}$; $N_{\text{ТВ}}$ и $N_{\text{Ж}}$ – плотность атомов примеси соответственно в монокристалле и расплаве, $\text{ат}/\text{м}^3$; $\gamma_{\text{Ж}}$ и $\gamma_{\text{ТВ}}$ – плотность соответственно жидкого и кристаллического кремния, $\text{кг}/\text{м}^3$.

На основе уравнения баланса атомов примеси в каждый момент процесса выращивания ранее были разработаны [3-5] математические модели распределения:

$$\text{бора} \quad \frac{N_{\text{ТВБ}}(g)}{k_{\text{Б}} \gamma_{\text{ТВ}}} (1-g) + \frac{1}{\gamma_{\text{ТВ}}} \int_0^g N_{\text{ТВБ}}(g) dg = \frac{N_{\text{ТВБ}}(0)}{\gamma_{\text{Ж}}}, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} & \text{кислорода} \quad \left[\frac{N_{\text{ТВО}}(0)}{k_{\text{О}}(0)} - \frac{N_{\text{ТВО}}(g)(1-g)}{k_{\text{О}}(g)} \right] + \\ & + \frac{1}{v_p(g)} \int_0^g v_{\text{О}}(g) \left[\left(\frac{R^2}{r^2} + \frac{2m_0}{\gamma_{\text{Ж}} \pi r^2 R} \right) - \frac{2m_0}{\gamma_{\text{Ж}} \pi r^2 R} g \right] dg - \\ & \frac{(R^2 - r^2)}{r^2 v_p(g)} \int_0^g w_{\text{О}}(g) dg = \int_0^g N_{\text{ТВО}}(g) dg, \quad (3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{углерода} \quad \frac{N_{\text{ТВС}}(g) \cdot (1-g)}{k_{\text{С}}(g)} - \left(\frac{R^2}{r^2} - 1 \right) \times \\ & \int_{g_{\text{к}}}^g \frac{v_{\text{носмС}}(g)}{v_p(g)} dg = \frac{N_{\text{ТВС}}(0)}{k_{\text{С}}(0)} - \int_{g_{\text{к}}}^g N_{\text{ТВС}} dg, \quad (4) \end{aligned}$$

где $N_{\text{ТВ}}(0)$ и $N_{\text{ТВ}}(g)$ – плотность атомов соответствующей примеси в монокристалле кремния на начальной стадии его роста и на момент кристаллизации доли расплава g , соответственно, $\text{ат}/\text{м}^3$; $k(0)$ и $k(g)$ – эффективный коэффициент распределения той же примеси на начальной стадии роста и на момент кристаллизации доли расплава g , соответственно; v_p – скорость роста монокристалла, $\text{м}/\text{с}$; $v_{\text{О}}$ – скорость поступления атомов кислорода в расплав вследствие растворения кварца тигля, $\text{ат}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$; $w_{\text{О}}$ – скорость испарения атомов кислорода с поверхности расплава, $\text{ат}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; $v_{\text{носмС}}$ – скорость поступления углерода в расплав из пространства плавильной камеры, $\text{ат}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; R и r – радиус соответственно тигля и монокристалла, м .

Из величин, входящих в уравнения (2)-(4): $N(0)$, $N_{\text{ТВ}}(g)$, v_p , R , r , g – определяются экспериментально, $\gamma_{\text{Ж}}$ и $\gamma_{\text{ТВ}}$ – табличные величины. Неизвестными являются: для (2) – одна величина – $k_{\text{Б}}$, для (3) – три величины – $k_{\text{О}}$, $v_{\text{О}}$, $w_{\text{О}}$, для (4) – две величины – $k_{\text{С}}$ и $v_{\text{носмС}}$. Для нахождения значений $k_{\text{С}}$ и $v_{\text{носмС}}$ составляется система из двух уравнений, для $k_{\text{О}}$, $v_{\text{О}}$, $w_{\text{О}}$ – система из трех уравнений путем подстановки в (2) и (4) табличных и экспериментально определенных величин для двух последовательных значений доли закристаллизовавшегося расплава g_i и g_{i+1} , а в (3) – соответственно трех последовательных значений g_i , g_{i+1} и g_{i+2} . Разрешив полученные системы уравнений относительно k , находим значения эффективного коэффициента распределения каждой из этих примесей на разных стадиях выращивания монокристалла (при разных значениях g_i). Основным достоинством моделей (2)-(4) является то, что при их

построении величины эффективного коэффициента распределения $k(g)$, скорости поступления в расплав кислорода v_O и углерода $v_{nocm}(g)$, скорости испарения атомов кислорода w_{OC} с поверхности расплава, а также скорости выращивания монокристалла из расплава $v_p(g)$ рассматриваются как функции закристаллизовавшейся доли расплава g , которая является опосредованным показателем всего комплекса технологических факторов, изменяющихся на протяжении процесса выращивания монокристалла. Кроме того в них не используются физические параметры, которые нельзя измерить в конкретных условиях промышленного производства. Приведенные модели позволяют по данным стандартного контроля качества монокристалла кремния определить реальные для промышленных условий его выращивания величины эффективных коэффициентов распределения всех основных примесей.

3. Анализ распределения основных примесей в процессе роста монокристалла кремния

Монокристалл кремния с кристаллографической ориентацией $\langle 100 \rangle$, диаметром 100 мм был выращен по методу Чохральского в промышленных условиях с использованием установки типа «Редмет-30». Концентрацию бора определяли по величине удельного электросопротивления [7], кислорода и углерода - стандартными методами поглощения инфракрасного излучения [8, 9]. Для определения на основании экспериментальных данных величины k для основных примесей в монокристалле кремния, легированного бором (концентрация $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$), использованы математические модели (2)-(4). Результаты измерений концентрации и оценок эффективных коэффициентов примесей приведены на рис. 1.

Как видно из рис.1, концентрации всех четырех примесей в расплаве изменяются по мере кристаллизации. Причины таких изменений различны для каждой из примесей. Вследствие того, что величины коэффициентов распределения примесей бора (равновесный коэффициент распределения $k_0 = 0,8$) и железа ($k_0 = 6 \cdot 10^{-5}$) меньше единицы, в процессе кристаллизации происходит постепенное их накопление в расплаве по причине отталкивания их атомов от фронта кристаллизации в расплав. В результате происходит увеличение концентрации примесей бора и железа как в расплаве, так и в растущем из него монокристалле в течение процесса кристаллизации. Равновесный коэффициент распределения кислорода также меньше единицы ($k_0 = 0,5$) и по этой причине его концентрация в расплаве постепенно растет. Одновременно в расплав поступает дополнительное количество атомов кислорода (вследствие растворения кварца тигля) и испарение части атомов кислорода с поверхности расплава в составе образующихся там молекул монооксида кремния SiO . Практика показывает, что испарение атомов кислорода с поверхности расплава преобладает над их накоплением в расплаве из-за отталкивания от фронта кристаллизации и

дополнительного поступления в расплав [5]. Поэтому концентрация кислорода уменьшается как в расплаве, так и в растущем из него монокристалле в течение процесса кристаллизации. Равновесный коэффициент распределения углерода $k_0 = 1$ [5], то есть его концентрация в процессе кристаллизации кремния должна была бы оставаться неизменной, однако вследствие непрерывного поступления его атомов в расплав через атмосферу плавильной камеры от графитовых деталей теплового узла она постепенно растет. На рис.1, а видно также, что относительное изменение концентрации разных примесей различно. Следовательно, соотношение концентраций легирующей примеси бора и комплексобразующих примесей кислорода, углерода, железа в процессе кристаллизации непрерывно изменяется и особенно сильно - особенно на поздних стадиях кристаллизации. Как видно из рис. 1, б, именно на этой стадии наблюдаются заметные изменения эффективных коэффициентов распределения примесей в кремнии.

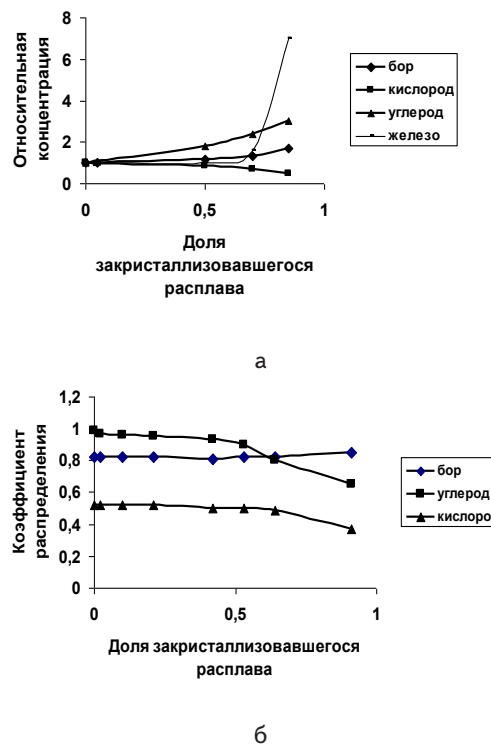


Рис. 1. Изменение относительной концентрации и эффективного коэффициента распределения примесей при кристаллизации кремния: а) доля закристаллизовавшегося расплава от относительной концентрации; б) доля закристаллизовавшегося расплава от коэффициента распределения

4. Выводы

По ходу направленной кристаллизации при выращивании монокристалла кремния вследствие изменения соотношения концентрации легирующей примеси

бора и комплексообразующих примесей кислорода, углерода, железа изменяется величина эффективных коэффициентов распределения примесей.

Литература

1. Проспект фирмы MEMC, 1994-1995. – 12 с.
2. Wijaranacula W. Numerical modeling of the point defect aggregation during the Czochralski silicon crystal growth / W. Wijaranacula // Journal of electrochemical society. – 1992. - Vol. 139, № 2. - P. 604-616.
3. Швец, Е.Я. Моделирование распределения примеси бора в процессе выращивания монокристаллов кремния / Швец Е.Я., Головки О.П., Баев В.С., Головки Ю.В. / Металургія. Збірник наукових праць ЗДІА. - Запоріжжя: ЗДІА, 2007. – Вип. 16. – С. 59 – 63.
4. Швец, Е.Я. Исследование массообмена кислорода в процессе выращивания монокристаллов кремния по методу Чохральского // Е.Я. Швец, Ю.В. Головки / Теория и практика металлургии, 2008. - № 4-5 (65). – С.3-7.
5. Швец, Е.Я. Исследование распределения углерода между расплавом, твердой и газовой фазами в процессе выращивания монокристаллов кремния / Е.Я. Швец, Ю.В. Головки / Металургія. Збірник наукових праць ЗДІА. - Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – Вип. 17. – С. 104-108.
6. F 723. Standard Practice for Conversion Between Resistivity and Dopant Density for Boron-Doped, Phosphorus-Doped, and Arsenic-Doped Silicon // Annual Book of ASTM Standards.Vol.10.05 (1997).
7. ASTM F1188. Test method for interstitial atomic oxygen content of silicon by infrared absorption // Annual Book of ASTM Standards.Vol.10.05 (1997).
8. ASTM F1391. Standard test method for substitutional atomic carbon content of silicon by infrared absorption // Annual Book of ASTM Standards.Vol.10.05 (1997).

Abstract

The article represents the experimental data on the study of the distribution of the main impurities between the liquid and solid phases in the course of growing of the silicon single crystal by the Czochralski method. The mathematical models of the distribution of boron, oxygen, carbon impurities, based on the balance equation of the impurity atoms at each moment of growing, were presented. The main advantage of the developed models is the fact that in their construction, the effective distribution coefficient of impurities is considered as a function of the crystallized fraction of the melt, which is a proxy indicator of the whole complex of technological factors, which vary throughout the process of growing of a single crystal. In addition they do not use physical parameters that can not be measured in specific industrial environments. The suggested models permit to determine the real effective coefficients of distribution of the main impurities, according to the data of the standard quality control of silicon single crystal. The models are used to determine, according to the experimental data of the impurity concentration in the silicon single crystal with a crystallographic orientation <100> and the diameter 100 mm, the values of the effective coefficients of distribution of impurities of boron, oxygen, carbon, at various stages of growing

Keywords: *silicon, single crystal, effective coefficient of distribution of impurity*