

Морфологическая характеристика межзеренных границ в мультикристаллическом кремнии

© С.М. Пещерова[†], А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова, И.А. Елисеев, Р.В. Пресняков

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033 Иркутск, Россия

(Получена 28 марта 2013 г. Принята к печати 20 сентября 2013 г.)

Проведены исследования структуры мультикристаллического кремния и распределения времени жизни неравновесных носителей заряда по поверхности и в объеме образцов. Выявлены закономерные зависимости электрофизических характеристик от строения зерен и межзеренных границ. Изучены межзеренные границы в мультикремнии, выращенном методом Бриджмена–Стокбаргера из расплава металлургического рафинированного кремния. Полученные с помощью металлографии и микроскопии описания границ зерен могут учитываться при подборе условий кристаллизации, при которых возможно получение мультикремния с совершенной структурой как материала для солнечных преобразователей.

1. Введение

Распределение электрофизических параметров в слитках мультикристаллического кремния (мультикремния, МК), используемого в качестве материала для фотоэлектротранзисторов, прежде всего связано с особенностями его структуры [1]. Такие факторы, как присутствие в слитке различных типов межзеренных границ, размеры и параметры взаимной ориентации зерен, плотность микродефектов и особенности их взаимодействия с примесями, оказывают сильнейшее воздействие на одну из основных электрофизических характеристик мультикристаллического кремния — время жизни неравновесных носителей заряда (τ). Высокая чувствительность этого параметра к структурным несовершенствам предполагает характерную для мультикремния неравномерность распределения его величины в объеме слитка [2]. Целью настоящего исследования является установление основных характеристик макроструктуры кристаллов мультикремния. Исследования морфологических особенностей границ зерен необходимо для понимания процессов формирования макро- и микроструктуры мультикремния при направленной кристаллизации методом Бриджмена–Стокбаргера. Особое внимание в данной работе также уделено исследованию рекомбинационных явлений, обусловленных особенностями макроструктуры мультикремния.

2. Методика эксперимента

Исследованы кристаллы мультикремния с различным содержанием примесей, обусловленным выбором исходного материала для направленной кристаллизации. Кристалл Крс 145 выращен из скрапа полупроводникового кремния, кристалл Крс 26н — из рафинированного металлургического кремния (ЗАО „Кремний“, г. Шелехов, Иркутская обл.).

Для исследования электрической активности протяженных дефектов были сделаны дискретные измерения

эффективного времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) в объеме слитков мультикремния. Эффективное время жизни ННЗ измерялось на установке „Тауметр-2М“ бесконтактным СВЧ резонаторным методом по кривой затухания фотопроводимости. Генерация фотоносителей осуществлялась воздействием импульсного лазерного излучения с длиной волны 1.06 мкм на исследуемую область мультикремния. Измерения эффективного времени жизни ННЗ выполнялись по стандарту MF1535 [3]. При этом уровень начальной точки на кривой затухания составлял 0.7 сигнала фотопроводимости, уровень конечной точки — $0.7/e$ сигнала фотопроводимости. Это позволяет исключить влияние „высших мод“ и переходных процессов, связанных с переключением электроники и являющихся недостатком данного стандарта.

Регистрировались значения времени жизни ННЗ, соответствующие последовательно расположенным областям поверхности МК (2×2 мм), соизмеримым с размером светового пятна (диаметр 2 мм).

Основными критериями выделения типов границ зерен в мультикремнии являлись закономерности изменений распределения времени жизни ННЗ в объеме мультикремния и особенности дефектно-чувствительного рельефа, выявленные с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора JXA8200 и атомно-силового микроскопа после металлографического многостадийного травления. Регистрировались топографические особенности рельефа поверхностей кристаллов мультикремния, обработанных в селективном травителе. Для исследований морфологических особенностей образцы мультикремния были механически полированы алмазной пастой с последующей обработкой в полирующем травителе (HF , HNO_3) в течение 2–3 мин при комнатной температуре. Время селективного кислотного травления подбиралось экспериментальным путем (многостадийное послойное травление в течение 2 мин, травитель Дэша) и для образцов мультикремния в зависимости от концентрации примесей в них составляло: 20 мин для мультикремния из скрапа, 2–4 мин

[†] E-mail: spescherova@mail.ru

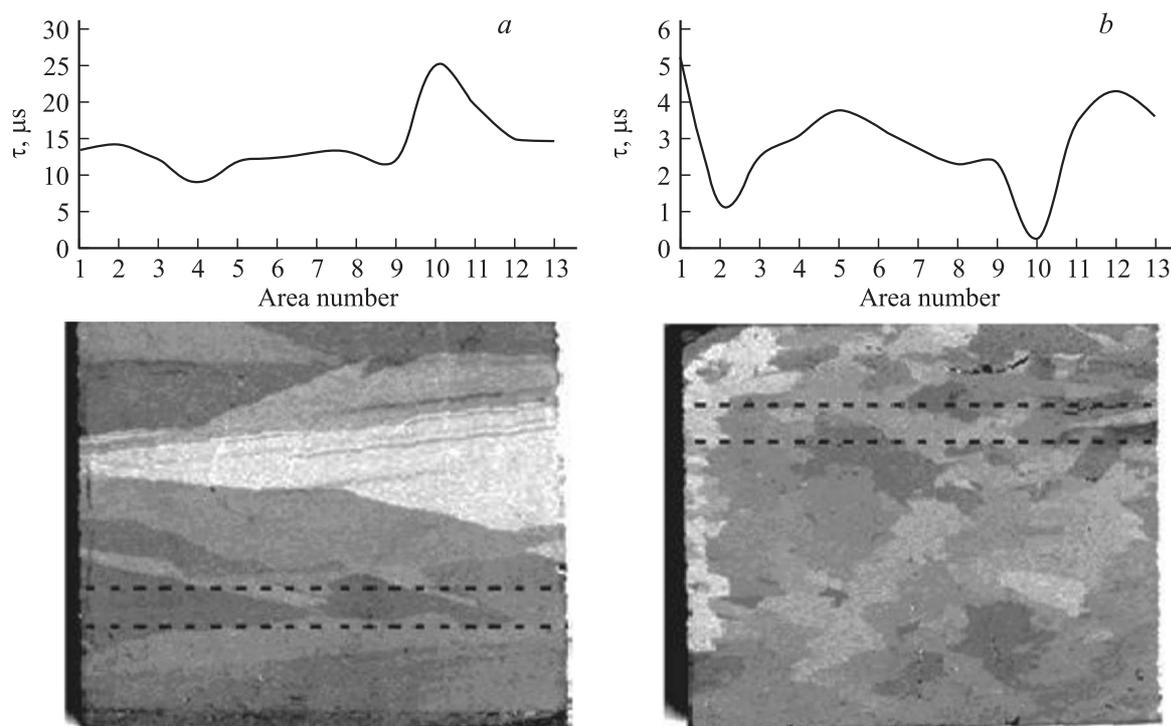


Рис. 1. Распределение времени жизни НЗ τ в областях № 1–13 (выделены штриховыми линиями на изображениях образцов внизу) в направлении оси роста слитков: *a* — Крс 145, *b* — Крс 26н. Размеры областей пошаговых измерений составляют 2×2 мм в соответствии с размерами измерительного зонда 2×2 мм и величиной шага 2 мм.

для мультикремния из металлургического сырья [4]. Цель травления заключалась в формировании дефектно-чувствительного рельефа исследуемой поверхности для дальнейшего изучения и выделения типов границ зерен в мультикремнии методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и атомно-силовой микроскопии.

3. Экспериментальные результаты

Электрофизические параметры мультикремния сильно зависят от степени чистоты кремния, являются структурно-чувствительными, и поэтому необходимо кроме соответствующей очистки кремния от примесей особое внимание уделять структуре мультикремния, формируя ее при направленной кристаллизации таким образом, чтобы рос столбчатый крупноблочный слиток с минимальным количеством межзеренных границ и наиболее однородным распределением электрофизических характеристик.

Основные электрофизические характеристики исследуемых слитков мультикремния приведены в таблице. Для исследований влияния границ зерен на изменения основного электрофизического параметра мультикремния — времени жизни НЗ — применили бесконтактный способ измерения данной величины. Это позволило наблюдать за изменениями величины времени жизни НЗ в зависимости от присутствия границ зерен различных типов в исследуемых областях. Эффективное время жизни НЗ зависит непосредственно от текстуры поверхности и расположенных на ней дефектов и является лишь одной из составляющих объемного времени жизни НЗ для ограниченной исследуемой площади поверхности кристалла. При пошаговом перемещении (шаг 2 мм) зонда Тауметра-2М значение τ изменяется, что связано со структурой кристалла и распределением примесей в объеме и на поверхности исследуемой области. Измерения τ НЗ проведены на поверхностях образцов продольного распила МК в направлении оси роста слитков. На рис. 1 представлены полученные

Общие параметры мультикристаллического кремния

Кристалл	Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	Подвижность носителей заряда, см ² /В · с	Среднее время жизни носителей заряда, мкс	Тип проводимости
Крс 145	10	245	14.7	<i>p</i>
Крс 26н	0.05	150	2.4	<i>p</i>

сканированием изображения фрагментов поверхностей образцов Крс 145 и Крс 26н с различными вариантами макроструктур, соответствующих измеренным в них значениям времени жизни ННЗ.

Для макроструктуры образца Крс 145 (рис. 1, *a*) характерны ровные колонны крупных кристаллитов с непрерывными прямолинейными границами. Подобная структура занимает более 80% объема слитка. Среднее значение времени жизни ННЗ, измеренного вдоль указанного на рис. 1, *a* направления, составляет 14.2 мкс. Из рис. 1, *a* видно, что резкие изменения величины τ ННЗ наблюдаются в областях № 4 (минимальное значение $\tau_{\min} = 8.8$ мкс) и № 10 (максимальное значение $\tau_{\max} = 25$ мкс). На изображении поверхности кристалла Крс 145 (рис. 1, *a*) видно, что область № 4 не имеет видимых границ зерен, поскольку целиком принадлежит крупному кристаллиту, область № 10, напротив, включает в себя отдельные зерна и соответственно границы зерен.

В Крс 26н (рис. 1, *b*) среднее значение τ ННЗ в разы меньше, чем в Крс 145, и составляет 2.9 мкс. В областях № 10 и 12 зарегистрированы минимальное ($\tau_{\min} = 0.3$ мкс) и максимальное ($\tau_{\max} = 4.3$ мкс) значения времени жизни ННЗ соответственно. Так же как и в Крс 145, область с наименьшим значением времени жизни ННЗ содержит меньшее количество видимых на изображении макроструктуры образца границ зерен: область № 10 включает в себя 3 зерна, область № 12 — 5 зерен (рис. 1, *b*).

Границы, разделяющие соседние зерна, разориентированные относительно друг друга и плоскости, параллельной направлению роста, на угол, превышающий $(5-7)^\circ$, считаются границами общего типа (general boundary, GB) [5]. Поскольку разориентация соседних кристаллитов на поверхности, обработанной 10%-м водным раствором КОН, выражается в виде контрастности серого цвета зерен, на поверхности МК хорошо видны границы общего типа. На изображении макроструктуры МК (рис. 1, *a, b*) они представляют собой границы изменений интенсивности серого цвета. Более детально границы в МК исследовали при помощи электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора и атомно-силового микроскопа в совокупности с применением методик селективного кислотного травления. Проведенные исследования структуры позволили выявить варианты границ зерен и их количественные и морфологические характеристики в исследуемых областях обоих кристаллов. Области, которым соответствуют наименьшие значения времени жизни ННЗ (№ 4 и 10 в кристаллах Крс 145 и Крс 26н соответственно), содержат повышенное количество субграниц специального типа (subgrain boundary, sB), 4 и более. При этом количество границ общего типа в данных областях умеренное, 2 и менее. Более того, в областях с максимальными значениями времени жизни ННЗ (№ 10 и 13 в кристаллах Крс 145 и Крс 26н соответственно) присутствие границ

общего типа не оказывает существенного влияния на измеряемую величину. Для данных областей характерным является отсутствие субграниц пересечения (crossing subgrain boundary, sB (cr)). Распределение эффективного времени жизни по поверхности мультикремния, безусловно, связано с присутствием в измеряемых областях границ зерен. Очевидно, что степень влияния той или иной границы на деградацию времени жизни ННЗ зависит прежде всего от типа данной границы. Так, границы общего типа в меньшей степени оказывают негативное воздействие на величину τ ННЗ, чем специальные границы. Структурные особенности разновидностей границ зерен общего и специального типов исследовали при помощи электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора и атомно-силового микроскопа. Так, границы зерен GB выявлены двух видов: линейризованные границы (linearized boundary) и границы обрыва (break boundary). На рис. 2, *a, f* они обозначены как GB(1) и GB(b) соответственно, а на рис. 2, *b, d* приведены изображения в атомно-силовом микроскопе данных границ. Наряду с границами общего типа на изображениях полированных поверхностей мультикремния (рис. 2, *a, f*) показаны границы двойников (twin boundary, tB) и приведено изображение данного типа границ в атомно-силовом микроскопе (рис. 2, *e*).

Оценивая степень контрастности соседних кристаллитов, разделенных линейризованной границей зерен общего типа, можно видеть, что соседние кристаллиты менее разориентированы по отношению друг к другу, чем кристаллиты с общей границей обрыва. Данное явление можно наблюдать по изменению контраста изображения соседних кристаллитов [6]. На изображении границы GB(1) в атомно-силовом микроскопе (рис. 2, *b*) видны морфологические различия между соседними кристаллитами. На поверхности кристаллита, изображенного снизу от границы, наблюдаются наноразмерные глобулы, преимущественно расположенные в шахматном порядке, тогда как поверхность верхнего кристаллита состоит из продолговатых „каналов“, расположенных также в шахматном порядке. Линия границы на травленной поверхности сохраняет свою прямолинейность, в процессе травления растворяются приграничные области, как показано на рис. 2, *b*, полученном в атомно-силовом микроскопе при увеличении $\times 3000$. По профилю рельефа поверхности можно заметить, что поверхность верхнего кристаллита отличается выраженной рельефностью, вероятнее всего связанной с микродефектами, которые хорошо выявляются в виде ямок травления. Характерной особенностью границ данного типа является следующий эффект при травлении: области с наиболее сильными связями устойчивы к воздействию кислот, в то время как приграничные участки соседних зерен сильно растравлены по сравнению с границей. Представленный на рис. 2, *b* рельеф поверхности вдоль обозначенной линии, пересекающей границу, показывает, что оба соседних зерна находятся на одинаковом отдалении (в среднем 40–50 нм) от вершины границы. Граница несимметрич-

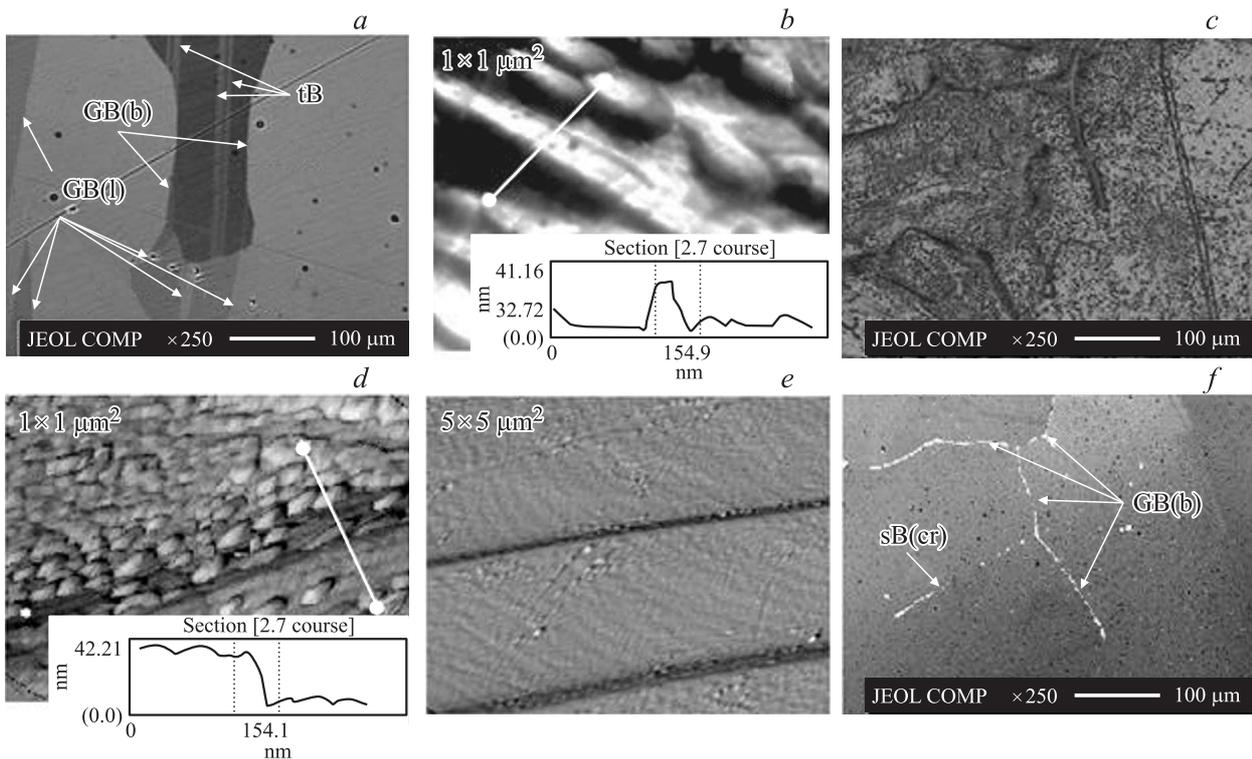


Рис. 2. Границы зерен в мультикремнии: *a, f* — изображения в обратно рассеянных электронах полированных алмазной пастой фрагментов поверхностей мультикремния Крс 145 и Крс 26н соответственно; *b, d, e* — изображения границ зерен при больших увеличениях в атомно-силовом микроскопе; *c* — изображение поверхности *f* в обратно рассеянных электронах после травления.

на в разрезе, состоит из двух сопряженных частей, структура каждой из которых обусловлена кристаллографическими особенностями прилежащего зерна. Таким образом, если связи на границе сильнее таковых в приграничном слое зерна, то в процессе травления линия границы растворяется более медленно, чем соседние участки зерен. Таким образом, линеаризованная граница общего типа обладает собственной структурой. В мультикремнии из металлургического рафинированного кремния Крс 26н (рис. 2, *f*) границы зерен подобного типа (в поперечном сечении слитка) почти во всех случаях представляют собой равномерно (не считая дефектных областей и дислокаций) сопряженные области структур соседних кристаллитов, составляющих непрерывную линию границы (линеаризованная граница общего типа). Микродефекты на границах, выявленные травлением (ямки травления произвольной формы), не влияют на форму и направление самой границы. Скорее всего, они выявляют области слабого сопряжения плоскостей соседних зерен, характерной особенностью которых являются различные нарушения строения кристаллической решетки. Повышенная концентрация микродефектов в областях зерен характерна, как правило, для одного из двух соседних зерен, разделенных линеаризованной границей общего типа. Зерна, разделенные линеаризованными границами общего типа, показанные на рис. 2, *a, f*, контрастируют между собой по цвету, т. е.

разориентированы относительно друг друга. Линии границ в обоих случаях сохраняют свою прямолинейность вплоть до следующего тройного стыка границ.

Другая разновидность границ общего типа, наблюдаемых в мультикремнии, — границы обрыва GB(b) — представлена на рис. 2, *e, f* и на изображении, полученном методом атомно-силовой микроскопии (рис. 2, *d*). Изменение направления границы или ее смещение происходит ступенчато, вследствие чего образуются так называемые фасетки различной величины (размер фасетированных ступеней зависит от степени смещения границы). Во многих случаях фасетированные границы GB(b) могут сопровождаться двойниковыми границами. На рис. 2, *d* представлен фрагмент границы GB(b) при большом увеличении в атомно-силовом микроскопе. Плоскость травленной поверхности зерна, расположенного ниже границы, на 42.2 нм ниже верхнего зерна, сама же линия границы представляет собой тонкую грань между травленными плоскостями поверхности соседних зерен. В верхнем зерне видны плотные ряды дислокационных линий, расположенных вдоль границы (в данном случае логично назвать границу линией обрыва или границей обрыва), что подтверждает обязательное участие дислокаций в развитии границ данного типа. Чем больше степень разориентации соседних зерен, тем сильнее растравливается граница. На рис. 2, *c, f* изображена поверхность мультикремния Крс 26н до и после травления:

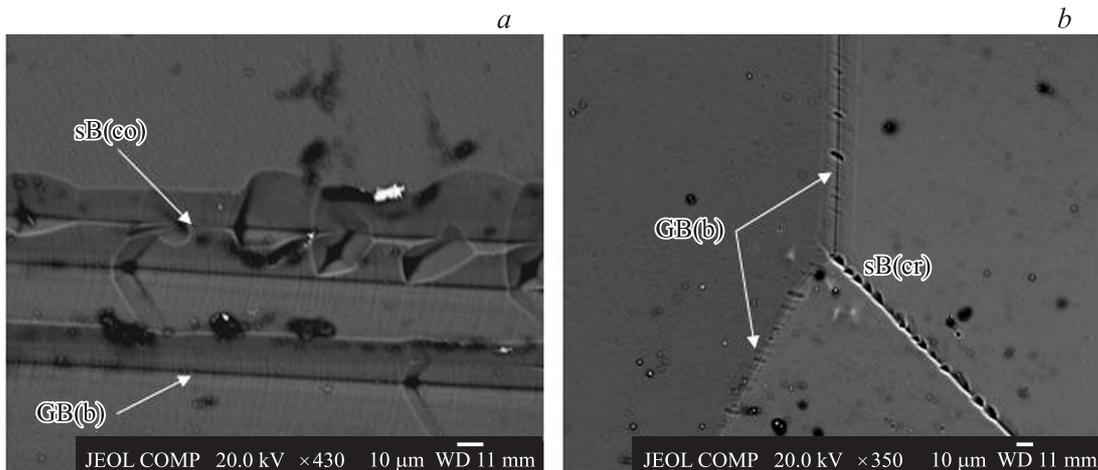


Рис. 3. Изображения специальных границ зерен на поверхности продольного распила мультикремния Крс 26н в обратно рассеянных электронах: *a* — граница сопровождения $sB(co)$; *b* — граница пересечения $sB(cr)$.

по сравнению с другими границами на поверхности после травления границы обрыва наиболее растравлены. Это означает, что из всех остальных границ в них наибольшая плотность дефектов. Действительно, на полированной поверхности мультикремния, полученной в обратно рассеянных электронах, видны микровключения (светлые области), располагающиеся вдоль границ обрыва [7]. В процессе травления микровключения в совокупности с другими всевозможными микродефектами образуют канавки и трещины на поверхности образца, как показано на рис. 2, *c*.

В мультикремнии наблюдаются границы двойников двух видов: когерентные и некогерентные границы двойникования [8]. Подобного типа границы могут создавать целые ассоциации расположенных параллельно друг другу когерентных границ, сопряженных между собой некогерентными границами. При этом наблюдается разориентация соседних блоков и резкая локальная деградация электрофизических свойств мультикремния. Так, в областях № 5–9, 11–13 на кривой распределения времени жизни ННЗ в Крс 145 (рис. 1, *a*) и № 5–10, 13 в Крс 26н (рис. 1, *b*) наблюдаются скопления двойниковых границ. Границы двойников после травления выглядят как ровные канавки с плоскопараллельными стенками, шероховатость текстуры зерен с обеих сторон от границ неизменна, особенно в мультикремнии из скрапа Крс 145 (рис. 2, *e*).

Помимо границ общего типа, или межзеренных границ, разделяющих области с отличными друг от друга кристаллографическими параметрами, существуют границы внутри зерен, или так называемые границы специального типа, с углом разориентации $< 5^\circ$. Они образуются вследствие последовательного движения дислокационных плоскостей (сеток) в области одного зерна, разделяющих его части на отклоненные на незначительный угол области. Сетки дислокаций, стянутые в линии вдоль границ $GB(b)$, образуют специальные границы

сопровождения (concomitant subgrain boundary, $sB(co)$), присутствующие во всех образцах мультикремния (с той разницей, что в мультикремнии из скрапа они встречаются крайне редко, а в мультикремнии из металлургического кремния — в каждом образце). Границы данного типа в мультикремнии Крс 26н содержат примесные включения, локализованные в дислокациях (рис. 3, *a*). Специальные границы могут располагаться не только вдоль границ обрыва общего типа, но и пересекать области зерен. Как правило, они представляют собой последовательно расположенные ямки травления на дислокациях, соединенные линией плоскости смещения частей зерна (субзерен) на малый угол. Границы пересечения (crossing subgrain boundary, $sB(cr)$) соединяют противоположные грани зерна и являются эффективными стоками для примесей и дефектов. Специальные границы пересечения появляются в том случае, когда крутизна излома границы обрыва уже невозможно компенсировать двойникованием, или фасетками, тогда ее начало определено вершиной ступени, а конец — противоположной границей (рис. 3, *b*). Границы данного типа можно наблюдать только после травления поверхности мультикремния, так как на полированной и необработанной поверхности они не дают контраста изображения. Возможности метода локального определения химического состава поверхности (PCMA) ограничены пределами концентраций примесей, однако по выраженному контрасту ямок травления на $sB(cr)$, не связанному с кристаллографическими параметрами, можно сделать вывод о том, что границы пересечения содержат примеси в малых концентрациях [8]. Специальные границы пересечения необходимы геометрически для компенсации искривленных контуров границ обрыва в зернах с малыми размерами или в случае замены границы общего типа в тройных стыках границ при нарушениях линейности граней зерна, или при сильных нарушениях ровности линий границы общего типа в местах изгиба.

4. Заключение

При росте кристаллов мультикремния в вертикальном методе Бриджмена–Стокбаргера из расплава происходит образование нескольких типов межзеренных границ. В зависимости от взаимной ориентации образующих границу зерен, а также степени разориентации этих зерен по отношению к плоскости, перпендикулярной направлению роста, формируются границы зерен различных типов. Установлены основные типы границ зерен — общие и специальные. Границы общего типа можно наблюдать непосредственно на поверхности среза слитков мультикремния, поскольку они разделяют разориентированные зерна, различающиеся по цвету. Выявлены основные виды границ общего типа: линеаризованные границы, разделяющие направленные вдоль оси роста зерна, и границы обрыва, образующиеся между отклоненными от направления роста зернами. Соответственно нарушения направленности кристаллитов вдоль оси роста слитка в процессе кристаллизации приводят к образованию и увеличению кристаллитов, разделенных между собой границами обрыва общего типа. Установлено также, что границы обрыва проявляют высокую рекомбинационную активность по сравнению с линеаризованными границами. Более того, они представляют собой области с высокими концентрациями таких дефектов, как границы двойников, дислокационные сетки, границы специального типа и микровключения. Специальные границы и другие микродефекты наблюдаются в местах изломов границ обрыва и являются эффективными стоками для примесей, что сильно влияет на распределение электрофизических свойств в объеме слитка. Таким образом, при выращивании кристаллов мультикремния методом Бриджмена–Стокбаргера необходимым является выполнение ряда условий кристаллизации, при которых возможна вертикальная направленность крупных кристаллитов преимущественно с линеаризованными границами зерен общего типа. Немаловажным также является контроль содержания примесей в исходном расплаве, ответственных за появление микровключений и распределение их по границам зерен в мультикремнии.

Список литературы

- [1] Б.А. Красин, А.И. Непомнящих, А.С. Токарев, Т.С. Шамиряев, Р.В. Пресняков, А.П. Максиков. Изв. вузов. Матер. электрон. техн., № 1, 28 (2005).
- [2] Б.А. Красин, А.И. Непомнящих, Ю.С. Мухачев, Р.В. Пресняков. Изв. вузов. Матер. электрон. техн., № 1, 73 (2006).
- [3] www.igc.irk.ru/СКР/spisok-ckp19.html
- [4] R. Einhaus, E. Vazsonyi, J. Szlufcik, J. Nijs. Sol. Energy Mater. & Sol. Cells, 74, 155 (2002).
- [5] Е.В. Найденкин, Н.В. Гирсова, М.Б. Иванов, В.Н. Даниленко. Физическая мезомеханика, 7 (S2), 42 (2004).
- [6] Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих, С.М. Пещерова. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 10, 37 (2011).

- [7] W. Seifert, G. Morgenstern, M. Kittler. Semicond. Sci. Technol., 8, 1687 (1993).
- [8] С.М. Пещерова, Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих, И.А. Елисеев, Ю.В. Сокольникова. Изв. вузов. Матер. электрон. техн., № 4, 12 (2012).

Редактор Л.В. Шаронова

The morphological performance of grain boundaries in multicrystalline silicon

S.M. Pescherova, A.I. Nepomnyaschih, L.A. Pavlova, I.A. Eliseev, R.V. Presnyakov

Vinogradov Institute of Geochemistry,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
664033 Irkutsk, Russia

Abstract The structure of multicrystalline silicon and distribution of minority-carrier lifetime over the surface and in the bulk of the sample have been researched. Regular dependences of electro physical parameters on the structure of grains and grain boundaries were revealed. The description of the grain boundaries is suggested for multisilicon which has been grown up by of Bridzhmen–Stockbarger method from melt of metallurgical refined silicon. Available experimental data can be used in the further research of crystallization conditions to reach more perfect structure of multicrystalline silicon as the material for solar power engineering.