

Влияние примесей металлов на рекомбинационную активность дислокаций в мультикристаллическом кремнии

© О.В. Феклисова, Х. Ю*, Д. Янг*, Е.Б. Якимов[†]

Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Россия

* Государственная ключевая лаборатория кремниевых материалов, Чжэцзянский университет,
310027 Ханьжоу, Китай

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

Методом наведенного тока исследовано влияние атомов железа, меди и никеля, введенных при высокотемпературной диффузии, на рекомбинационные свойства дислокаций в мультикристаллическом кремнии. Показано, что влияние всех трех примесей качественно одинаково. Рекомбинационная активность дислокаций остается ниже предела обнаружения в режиме наведенного тока как в исходных образцах, так и после диффузии переходных металлов. Такое поведение дислокаций объясняется в предположении, что дислокации уже в исходных образцах насыщены примесями.

1. Введение

Мультикристаллический кремний, широко используемый для производства солнечных элементов, кроме протяженных дефектов (дислокаций и границ зерен) обычно содержит в достаточно высоких концентрациях примеси переходных металлов [1,2]. Поэтому исследования состояния примесей металлов, их взаимодействия с протяженными дефектами и влияния этого взаимодействия на рекомбинационную активность протяженных дефектов помимо научного интереса имеют большое практическое значение. Изучению этого вопроса было посвящено достаточно много исследований, однако подавляющее большинство из них было проведено на пластически деформированных монокристаллах кремния [3,4] или на дислокациях несоответствия, формирующихся на гетерогранице Si/SiGe [5–8]. Применение результатов таких исследований к дислокациям в мультикристаллическом кремнии молчаливо предполагает, что свойства дислокаций в мульти- и монокристаллическом кремнии одинаковы. В то же время ростовые дислокации и дислокации, введенные при пластической деформации, формируются при разных температурах, а, как показано, например, в [9,10], электрические свойства дислокаций существенно зависят от температуры термообработки. Кроме того, присутствие значительной концентрации примесей может также приводить к различному поведению дислокаций в мульти- и монокристаллическом кремнии. Так, дислокации в Si, пластически деформированном в чистых условиях, не выявляются в режиме наведенного тока (НТ), и только дислокации, введенные при деформации в металлической оправе, демонстрируют заметный контраст [11]. В то же время в кремниевых лентах контраст дислокаций в режиме НТ ниже предела обнаружения ($\sim 0.5\%$) [12]. О низкой рекомбинационной активности дислокаций в мультикристаллическом кремнии свидетельствуют и результаты исследований

рекомбинации неравновесных носителей заряда в областях с разной плотностью дислокаций [13,14]. Вследствие сказанного представляет интерес исследование рекомбинационной активности индивидуальных дислокаций в мультикристаллическом кремнии и влияния на эту активность загрязнения примесями переходных металлов.

В настоящей работе методом наведенного тока проведено исследование влияния загрязнения железом, медью и никелем на рекомбинационную активность дислокаций в мультикристаллическом кремнии. Показано, что в мультикристаллическом кремнии контраст дислокаций в режиме НТ чрезвычайно низок и остается практически без изменений после диффузии металлов, хотя введение металлических примесей проявляется в повышении контраста границ зерен.

2. Методика

Слитки мультикристаллического кремния получали методом литья, затем из них вырезали квадратные пластины толщиной 200 мкм и размером 150×150 мм. Поверхность пластин была текстурирована в процессе специального химического травления. Далее из этих пластин вырезались образцы для исследования. Плотность дислокаций в образцах варьировалась в диапазоне $10^5 - 10^6$ см⁻². Для диффузии железа, меди или никеля на образцы наносился раствор соответствующих примесей, далее раствор высушивался и проводился диффузионный отжиг образцов при 1000°С в атмосфере аргона. После отжига ампулы с образцами извлекали из печи. При использовавшейся температуре коэффициенты диффузии Fe, Cu и Ni достаточно высоки, и можно считать, что их концентрации достигают предела растворимости при 1000°С, который для Fe составляет $4 \cdot 10^{14}$ см⁻³, а для Cu и Ni больше чем 10^{17} см⁻³ [15].

Затем образцы подвергались химической полировке для удаления приповерхностного слоя толщиной

[†] E-mail: yakimov@iptm.ru

несколько десятков микрометров. Дислокации выявлялись с помощью избирательного химического травления в растворе Шиммеля, а их плотность оценивалась в оптическом микроскопе как плотность ямок травления.

Для исследования методом НТ на образцах формировались барьеры Шоттки путем напыления тонких слоев Al, омические контакты создавались путем втирания Al-Ga пасты в обратную сторону образцов. Исследования методом НТ проводились в растровом электронном микроскопе JSM-840A (Jeol) при комнатной температуре с использованием энергии пучка 25 кэВ и тока $\sim 10^{-10}$ А. В качестве усилителя тока применялся усилитель Keithley 428. Поскольку поверхность образца была текстурирована, что приводило к пространственной модуляции сигнала НТ, дислокации можно было уверенно выявлять, только если их контраст превышал 1%. Тип границ зерен определялся методом дифракции обратно рассеянных электронов в растровом электронном микроскопе вне барьеров Шоттки.

3. Результаты и обсуждение

В исходных образцах мульткристаллического кремния в режиме НТ только малая часть границ зерен проявляла заметную рекомбинационную активность (до 10–15%) при комнатной температуре. Это легко понять, принимая во внимание, что значительная часть границ в этом материале является специальными границами $\Sigma 3$ [16,17], рекомбинационная активность которых мала [18,19]. Контраст дислокаций в режиме НТ также не наблюдался.

Типичное изображение образца, насыщенного железом, приведено на рис. 1. Контраст рекомбинационно активных в исходном образце границ зерен после диффузии Fe возрос до 25–30%, что подтверждает присутствие железа. В то же время контраст границ $\Sigma 3$ и $\Sigma 9$ оставался очень слабым и не превышал 1–2%. На этом изображении не видно темных точек, связанных с дислокациями, пересекающими поверхность, хотя их плотность была порядка 10^5 – 10^6 см $^{-2}$. Таким образом, можно констатировать, что даже после диффузии железа контраст дислокаций остается ниже предела обнаружения методом НТ ($\sim 1\%$). Следует отметить, что диффузия железа при похожих условиях в образцы пластически деформированного кремния приводила к значительному увеличению контраста дислокаций [17,20].

Схожие результаты были получены и после диффузии меди и никеля. Так, на рис. 2 приведено изображение образца с медью. Темная линия соответствует активной границе зерна, а светлые точки — ямки травления дислокаций. Ямки травления дают слабый светлый контраст в режиме НТ, потому что при попадании пучка в ямку повышается доля поглощенной энергии, а значит, и величина НТ. Видно, что рекомбинационная активность дислокаций, которая должна была бы приводить к темному контрасту, ниже предела чувствительности метода.

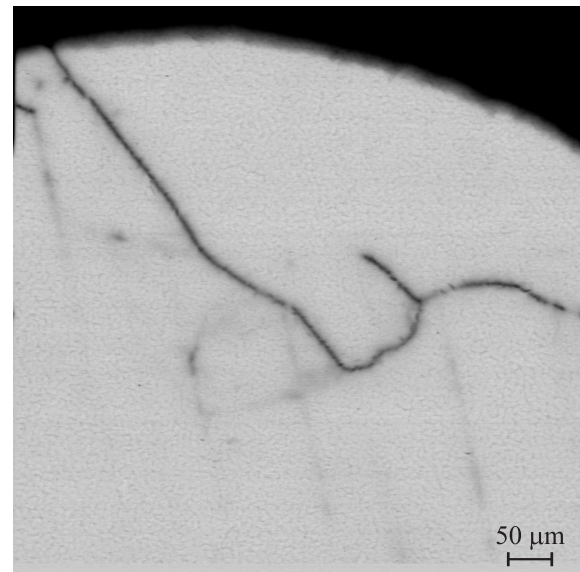


Рис. 1. Изображение фрагмента образца мульткристаллического кремния, загрязненного железом, в режиме наведенного тока, $E_b = 25$ кэВ.

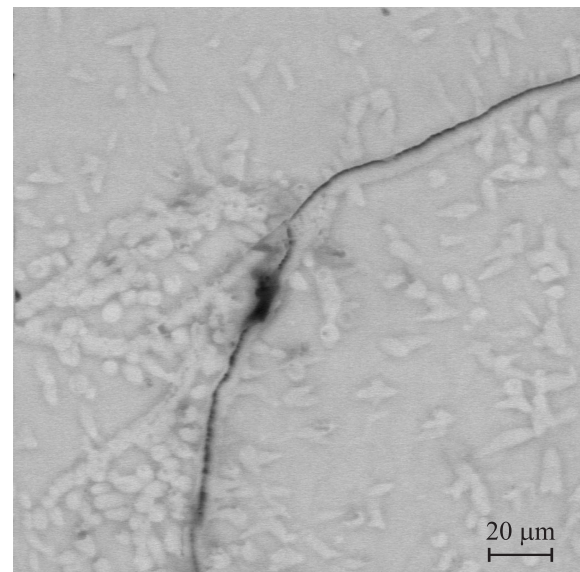


Рис. 2. Изображение фрагмента образца мульткристаллического кремния, загрязненного медью, в режиме наведенного тока, $E_b = 25$ кэВ.

На рис. 3 приведено аналогичное изображение образца с никелем. Как и в случае с железом и медью, контраст рекомбинационно активных границ зерен возрастает в несколько раз (до 20–40%), однако темный контраст не выявляется в местах наблюдения дислокационных ямок травления.

Повышение контраста активных границ зерен свидетельствует о том, что атомы металлов вводятся при диффузии и геттерируются на этих границах. В то же

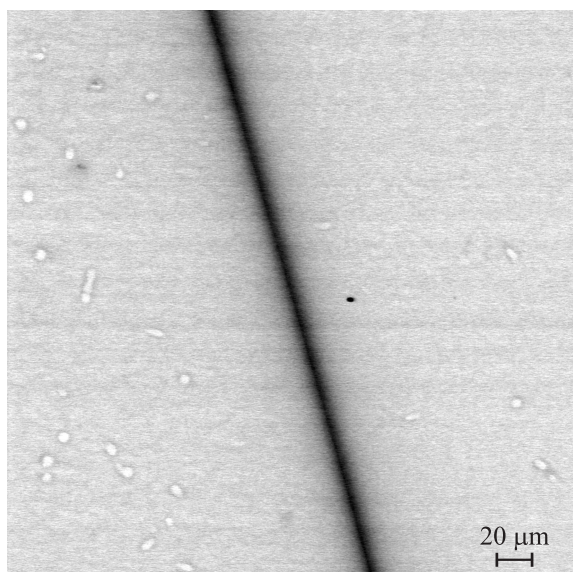


Рис. 3. Изображение фрагмента образца мульткристаллического кремния, загрязненного никелем, в режиме наведенного тока, $E_b = 25$ кэВ.

время плотность таких границ зерен мала. Как правило, на диодах Шоттки диаметром 1.5 мм выявляется всего одна или несколько границ, на некоторых диодах активные границы и вовсе отсутствуют. Поэтому вряд ли собирание примесей на такие границы может существенно влиять на процесс их собирания на дислокации. В то же время показано [5–8], что собирание никеля и меди на дислокации несоответствия приводит к существенному повышению их контраста в режиме НТ.

Таким образом, полученные результаты показывают, что поведение дислокаций в мульткристаллическом кремнии, в частности их способность геттерировать примеси металлов, может отличаться от поведения дислокаций в монокристаллическом кремнии. По нашему мнению, такое отличие в основном определяется тем, что в мульткристаллическом кремнии дислокации уже насыщены электрически неактивными примесями, либо комплексами с низкой рекомбинационной активностью. Вследствие этого возможность переноса представлений, сложившихся на основе исследования дислокаций в монокристаллическом кремнии, на мульткристаллический кремний не представляется очевидной и требует дальнейшего исследования.

4. Заключение

В работе исследовано влияние введения в мульткристаллический кремний атомов железа, меди или никеля на рекомбинационные свойства дислокаций. Показано, что влияние всех трех примесей качественно одинаково, а именно: их введение в 2–3 раза повышает контраст в режиме НТ активных границ зерен, однако контраст

дислокаций остается ниже 1%. Такое поведение не согласуется с данными, полученными ранее на дислокациях в монокристаллическом кремнии, и требует дальнейшего исследования.

Работа частично финансировалась РФФИ (грант 11-02-91166-ГФЕН_a).

Список литературы

- [1] S. Martinuzzi, S. Pizzini. In: *Advanced Silicon & Semiconducting Silicon-Alloy Based Materials & Devices*, ed. by J.F.A. Nijss (Norfolk, IOP Publishing Ltd, 1994) p. 323.
- [2] A.A. Istratov, T. Buonassisi, R.J. McDonald, A.R. Smith, R. Schindler, J.A. Rand, J.P. Kalejs, E.R. Weber. *J. Appl. Phys.*, **94**, 6552 (2003).
- [3] I.E. Bondarenko, E.B. Yakimov. *Sol. St. Phenomena*, **1–2**, 59 (1988).
- [4] V. Kveder, M. Kittler, W. Schroter. *Phys. Rev. B*, **63**, 115 208 (2001).
- [5] M. Kittler, W. Seifert, Z.J. Radzimski. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 2513 (1993).
- [6] V. Higgs, M. Kittler. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2085 (1993).
- [7] M. Kittler, C. Ulhaq-Bouillet, V. Higgs. *J. Appl. Phys.*, **78**, 4573 (1995).
- [8] O.F. Vyvenko, M. Kittler, W. Seifert. *J. Appl. Phys.*, **96**, 6425 (2004).
- [9] В.Г. Еременко, В.И. Никитенко, Е.Б. Якимов. *Письма ЖЭТФ*, **26** (2), 72 (1977).
- [10] Е.В. Якимов. *J. Phys. III*, **7**, 2293 (1997).
- [11] Е.Б. Якимов. *Поверхность*, **3**, 15 (2003).
- [12] С.К. Брантов, О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов. *Поверхность*, **10**, 42 (2011).
- [13] M. Kittler, W. Seifert, O. Krüger. *Sol. St. Phenomena*, **78–79**, 39 (2001).
- [14] M. Rinio, S. Peters, M. Werner, A. Lawrenz, H.J. Möller. *Sol. St. Phenomena*, **82–84**, 701 (2002).
- [15] K. Graff. *Metal impurities in silicon-device fabrication* (Berlin, Springer, 1995) chap. 4.
- [16] J. Chen, T. Sekiguchi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 6489 (2007).
- [17] О.В. Феклисова, Х. Ю, Д. Янг, Е.Б. Якимов. *Поверхность* (2012) (принята к печати).
- [18] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido, S. Tsurekawa. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5490 (2004).
- [19] A. Ihlal, R. Rizk, O.V.M. Hardouin Duparc. *J. Appl. Phys.*, **80**, 2665 (1996).
- [20] О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов. *ФТТ*, **53**, 1175 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of metal impurities on the recombination activity of dislocations in multicrystalline silicon

O.V. Feklisova, X. Yu, D. Yang*, E.B. Yakimov*

Institute of Microelectronics Technology of the
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

* State Key Lab of Silicon Materials,
Zhejiang University,
310027 Hangzhou, China

Abstract The influence of iron, copper and nickel atoms introduced by high temperature diffusion on the recombination properties of dislocations in multicrystalline silicon was studied by the Electron Beam Induced Current method. It is shown, that the influence of all the three impurities is qualitatively the same. In the EBIC mode the recombination activity of dislocations remains below the detection limit both in the initial samples and after the transition metal diffusion. The behaviour of dislocations is explained on the assumption that dislocations are already impurity-saturated in the initial samples.