

Электрическая активность протяженных дефектов в мультикремнии

© С.М. Пещерова¹, Е.Б. Якимов², А.И. Непомнящих¹, Л.А. Павлова¹, О.В. Феклисова², Р.В. Пресняков¹

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033 Иркутск, Россия

² Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Россия

E-mail: spescherova@mail.ru

(Получена 9 февраля 2017 г. Принята к печати 16 февраля 2017 г.)

Проведены исследования по распределению времени жизни неравновесных носителей заряда (τ) в мультикристаллическом кремнии (мультикремнии), выращенном методом Бриджмена из высокочистого рафинированного металлургического кремния. Выявлены закономерности изменения τ , обусловленные особенностями зеренно-границной структуры слитков. Границы зерен, дислокации и примесные микровключения исследовали методами рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА/ЕРМА) и электронной микроскопии (РЭМ/SEM) с применением селективного кислотного травления. Электрическую активность протяженных дефектов регистрировали методом наведенного тока (НТ/ЕВІС).

DOI: 10.21883/FTP.2018.02.45454.8546

1. Введение

Основными параметрами мультикристаллического кремния (мультикремния) для солнечной энергетики, используемыми для оценки его качества, являются электрофизические характеристики (удельное электрическое сопротивление, время жизни неравновесных носителей заряда) и параметры макроструктуры, где немаловажную роль играют количество границ зерен в единице объема слитка и их типы, а также ориентация кристаллитов. Считается, что столбчатый рост кристаллитов и формирование крупноблочной структуры происходят вследствие реализации условий плоского фронта кристаллизации (метод Бриджмена). Достижение электрофизических характеристик мультикремния, соответствующих требованиям солнечной энергетики, возможно при использовании исходного кремния с долей основного вещества от 99.99 до 99.999 ат%. В этом случае концентрации примесей в слитке будут на уровне пределов их растворимости в кремнии и ниже [1]. Установленные нами ранее особенности получения мультикристаллического кремния из металлургического кремния высокой чистоты показали, что нарушения столбчатого роста кремния связаны с переходом к вогнутой форме фронта кристаллизации [2]. Это также приводит к возникновению дополнительных дефектов (дислокации, специальные границы и др.), которые, в свою очередь, оказывают влияние на распределение времени жизни неравновесных носителей заряда [3]. Электрическая активность специальных границ зерен зависит не только от структуры границ, но и от процессов геттерирования примесей на них и ретикулярной плотности содержащих их материнских зерен [4–7]. Настоящая статья посвящена исследованию взаимосвязи электрической активности протяженных дефектов с пространственным распределением времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ).

2. Материалы и методы исследования

В данной работе объектами исследования были блоки мультикремния, выращенные методом Бриджмена из высокочистого металлургического кремния (чистота > 99.99%). При соблюдении одинаковых условий кристаллизации слитков Крс1, Крс2, Крс3 и Крс4 (скорость перемещения тигля 0.5 см/ч, скорость вращения тигля 1 об/мин) варьировалось содержание примесей в исходном металлургическом кремнии. Исходные составы, приведенные в табл. 1, определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [2].

Измерения эффективного времени жизни ННЗ в образцах мультикремния проводились на установке „Тауметр-2М“ бесконтактным СВЧ резонаторным методом по кривой затухания фотопроводимости. Объемную генерацию фотоносителей осуществляли воздействием на образец импульсным лазерным излучением с длиной волны $\lambda = 1.06$ мкм с коэффициентом поглощения в кремнии $\alpha \approx 10\text{--}15$ см⁻¹. В расчете объемного времени жизни мы учитывали диффузионную составляющую поверхностной рекомбинации. Измерения эффективного времени жизни ННЗ τ выполнялись по стандарту SEMI MF 1535. При этом уровень начальной точки на кривой затухания составлял 0.7 сигнала фотопроводимости, уровень конечной точки — 0.7/e сигнала фотопроводимости. Тип проводимости определяли методом выпрямления тока точечным контактом металл–полупроводник, удельное электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом на установке „Рометр“.

В нижней и верхней частях каждого слитка (2 см от основания и 2 см от вершины соответственно) перпендикулярно оси роста были вырезаны пластинки размером 8 × 6 × 2 мм, на которых проводили замеры времени жизни ННЗ в последовательно расположенных областях поверхности образца размером 2 × 2 мм, соизмеримым с диаметром светового пятна 2 мм. Для определения ско-

Таблица 1. Содержание (ppm) основных примесей в исходных составах шихты для выращивания кристаллов мультикремния

Слиток	B	P	Al	Ca	Mg	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zr
Крс1	0.62	0.55	0.97	0.16	0.25	0.76	0.66	0.09	0.1	5.36	0.44	0.07	0.34
Крс2	0.21	0.18	0.32	0.05	0.08	0.26	0.22	0.03	0.03	1.79	0.15	0.02	0.11
Крс3	0.03	0.026	0.015	0.008	0.012	0.036	0.031	0.004	0.005	0.26	0.021	0.003	0.016
Крс4	0.21	0.18	0.45	0.24	0.3	0.38	0.3	0.014	0.04	6.12	0.17	0.1	0.12

рости рекомбинации неравновесных носителей заряда методом наведенного тока, индуцированного электронами (ЕВІС), образцы химически полировали в растворе кислот HF и HNO₃, затем напыляли Al для создания барьеров Шоттки, омические контакты формировали на обратной стороне путем втирания пасты Al–Ga. После измерений наведенного тока напыленный слой удаляли в растворе HF:H₂O, затем механически полировали поверхность образцов с последующим применением селективного травителя Дэша (HF:HNO₃:CH₃COOH) для исследования структуры поверхности образцов в режиме растрового электронного микроскопа (РЭМ) на микроанализаторе JXA8200 (JEOL).

3. Результаты и их обсуждение

Вдоль оси роста по всей высоте слитков (10.5 см) определяли электрофизические параметры, такие как

тип проводимости, удельное электрическое сопротивление (ρ) и время жизни ННЗ (τ). Кристаллы Крс1, Крс2 и Крс4 имели *p*-тип проводимости, кристалл Крс3 — *n*-тип. Полученные данные представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, характер распределения значений удельного сопротивления и τ ННЗ в слитках заметно различается: если величина ρ плавно варьируется по высоте всех исследуемых кристаллов, то значение τ претерпевает резкие изменения. Особенно хорошо это заметно в образце Крс3, где наблюдаются самые высокие усредненные значения ρ и τ . Среди оставшихся кристаллов наибольшие усредненные значения ρ наблюдаются в Крс4, а τ — в Крс2. Особый интерес представляли факторы, ответственные за характер распределения значений τ в кристаллах. Поэтому были осуществлены дальнейшие измерения по поверхности образцов, вырезанных из нижней (Н) и верхней (В) частей каждого слитка. На рис. 1 приведено схематическое

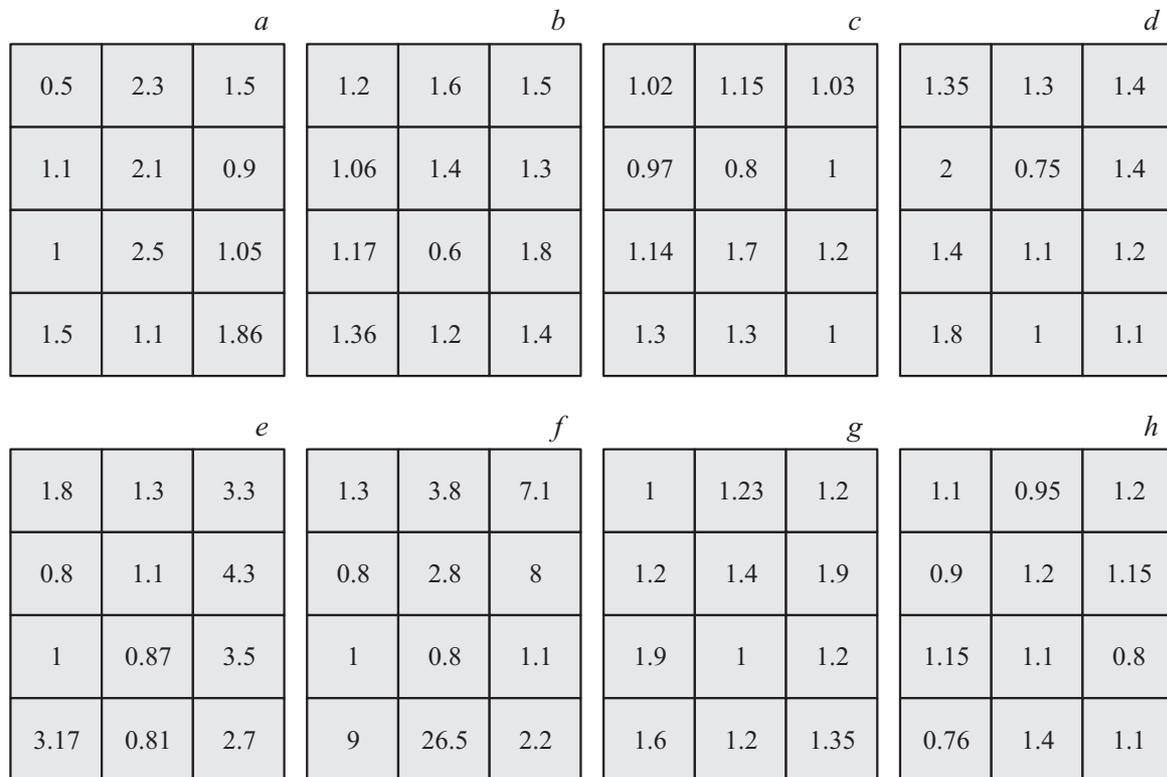


Рис. 1. Карты распределения τ ННЗ (в мкс) по поверхности образцов, перпендикулярной оси роста слитков мультикремния. Образцы: *a* — Крс1(Н), *b* — Крс1(В), *c* — Крс2(Н), *d* — Крс2(В), *e* — Крс3(Н), *f* — Крс3(В), *g* — Крс4(Н), *h* — Крс4(В).

Таблица 2. Электрофизические параметры слитков мультикремния, измеренные вдоль оси роста по высоте F от нижнего края слитка

F , см		0.5	0.15	0.25	0.35	0.45	0.55	0.65	0.75	0.85	0.95	Среднее значение
Крс1	ρ , Ом·см	0.23	0.22	0.22	0.22	0.22	0.26	0.23	0.19	0.18	0.17	0.21
	τ , мкс	2.53	2.06	2	2.23	2.03	2.2	2.6	1.93	1.93	2.03	2.15
Крс2	ρ , Ом·см	0.67	0.66	0.66	0.65	0.63	0.6	0.56	0.53	0.5	0.46	0.59
	τ , мкс	3.1	2.7	3.5	3.4	3.2	3.1	2.4	2.4	2.3	3.1	2.92
Крс3	ρ , Ом·см	1.6	1.7	1.8	1.8	1.73	1.67	1.62	1.79	2.25	2.61	1.85
	τ , мкс	3.8	3.7	3.5	4	5.3	44	19.3	12.9	9.26	6.73	11.25
Крс4	ρ , Ом·см	0.8	0.77	0.72	0.7	0.68	0.66	0.64	0.62	0.6	0.55	0.67
	τ , мкс	1.17	0.8	0.9	1.17	0.96	0.92	0.93	0.73	1.15	1.12	0.98

изображение областей измерения τ ННЗ на поверхности образцов Крс1, Крс2, Крс3 и Крс4.

Для дальнейших исследований были выбраны образцы Крс2(В) и Крс3(В) с более высокими значениями τ ННЗ. Помимо этого, в образце Крс3(В) были зарегистрированы аномально высокие значения τ ННЗ (26.5 и 9 мкс) на двух соседних участках образца (рис. 1). Для установления взаимосвязей между параметрами τ и макроструктурой мультикремния были проведены исследования поверхности с использованием РЭМ. На рис. 2 представлены РЭМ-изображения поверхности образцов Крс2(В) и Крс3(В), составленные из фрагментов, про-

нумерованных нами в виде матрицы, полученные в обратно-рассеянных электронах (ВЕИ).

Как видно из рис. 2, макроструктура исследуемых образцов существенно различается. Если для Крс2(В), как и для всего слитка в целом, характерными являются мелкозернистая структура с прямолинейными, преимущественно параллельными относительно друг друга границами (рис. 2, *a*), то Крс3 (рис. 2, *b*) обладает крупноблочной, столбчатой структурой зерен с изогнутыми границами. На рис. 2 поверхности образцов разделены на сектора, каждый из которых соответствует определенному значению τ ННЗ (мкс). Наиболее высокие

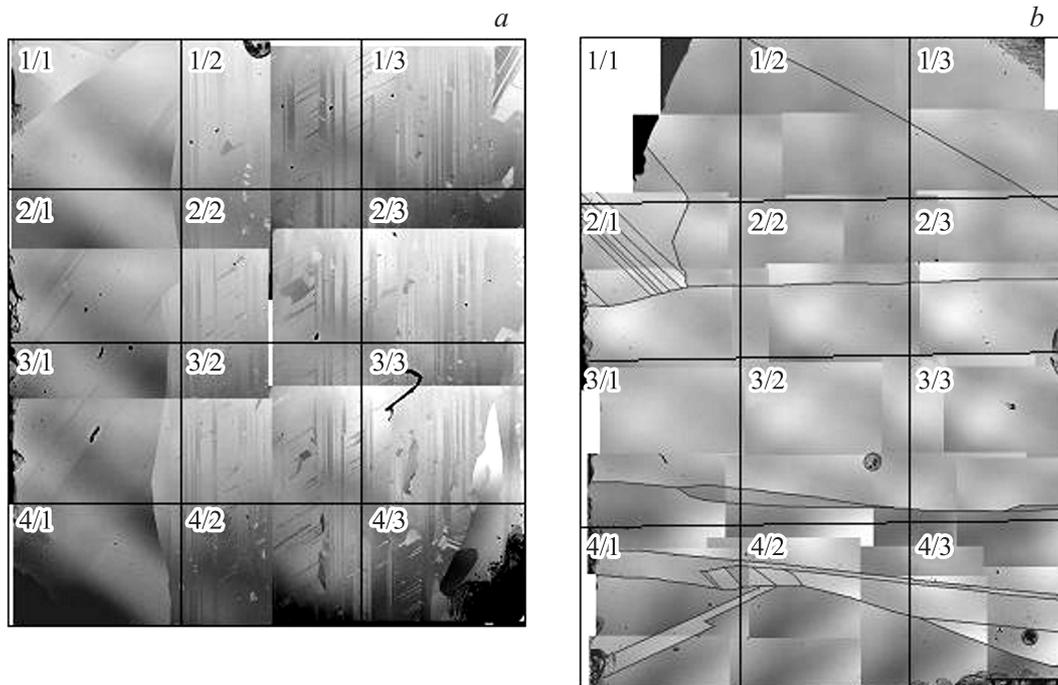


Рис. 2. РЭМ-изображения полированной поверхности образцов в обратно-рассеянных электронах (ВЕИ), составленные из фрагментов: *a* — Крс2(В), увеличение $\times 60$; *b* — Крс3(В), увеличение $\times 40$.

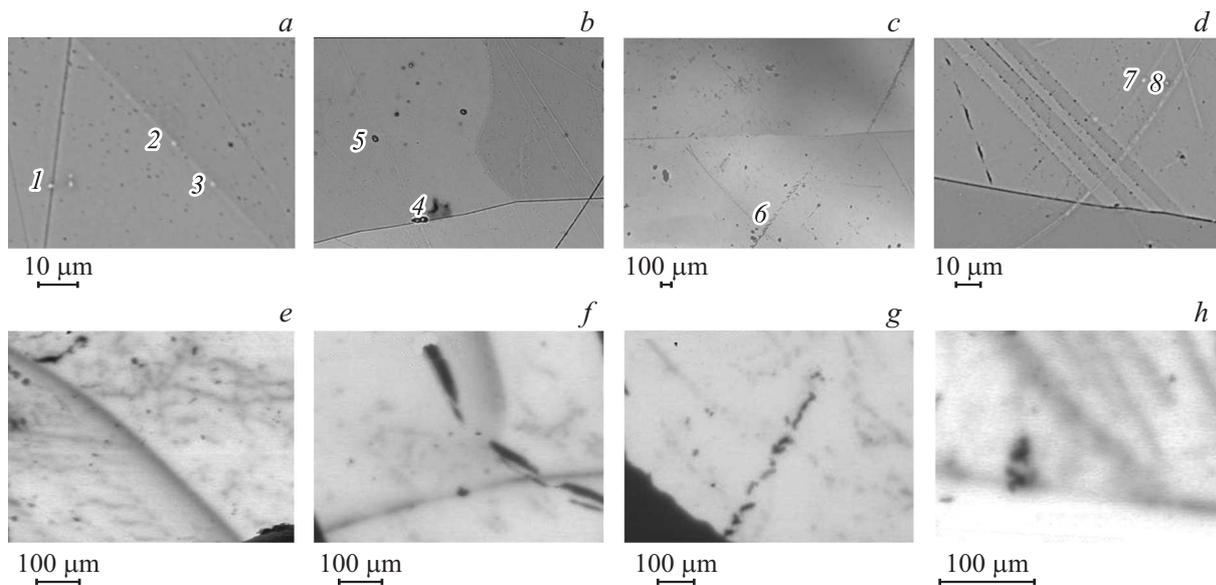


Рис. 3. Изображения секторов: *a, b, c, d* — РЭМ изображения (ВЕИ) травленной поверхности фрагментов секторов Крс3(В) 1/1, 2/1, 3/2 и 4/1 соответственно (1–8 — микровключения); *e, f, g, h* — EBIC-изображения фрагментов секторов 1/1, 2/1, 2/2 и 4/1.

значения τ ННЗ в Крс2(В) (см. рис. 1, *b*) соответствуют секторам 1/1 (1.35 мкс), 2/1 (2 мкс), 3/1 (1.4 мкс), 4/1 (1.8 мкс) с крупнозернистой структурой и минимальным количеством изогнутых границ (области секторов 2/1 и 3/1 содержат субзерна с двойниковыми границами). В Крс3(В) высокие значения τ относятся к секторам 1/3 (7.1 мкс), 2/3 (8 мкс), 4/1 (9 мкс) и 4/2 (26.5 мкс), в которых содержатся границы зерен, тогда как в секторах с наименьшими значениями τ (сектора 3/2 и 3/3) границы отсутствуют. Для установления основных причин снижения параметра τ были проведены исследования пространственного распределения электрической активности по всей площади поверхности образцов Крс2(В) и Крс3(В). Затем образцы подвергались селективному химическому травлению для выявления тонкой структуры поверхности и электрически активных дефектов. Полученные результаты отображены на рис. 3.

Межзеренная граница из сектора 1/1, как видно на изображении (рис. 3, *a, e*), является электрически активной и после травления представляет собой выпуклую линию, вдоль которой располагаются микровключения (1–3 на рис. 3, *a*) и ямки травления. При этом, если ямки травления с одинаковой вероятностью встречаются как в плоскости границы, так и в зерне, то микровключения располагаются преимущественно по линии границы. В секторе 2/1 микровключения являются электрически активными дефектами и присутствуют как на границе (4 на рис. 3, *b*), так и в зерне (5 на рис. 3, *b*). Полоса из дислокационных ямок травления в секторе 3/2 проявляет выраженную электрическую активность и содержит микровключения (6 на рис. 3, *c, g*). Несмотря на то что границы в секторе 4/1 частично или целиком проявляют электрическую активность, значение τ в данном секторе

является высоким по сравнению с секторами 1/1, 2/1 и 3/2. Наибольший контраст EBIC в данном секторе проявляют специальные границы с повышенным содержанием ямок травления по сравнению с близлежащими областями зерен (рис. 3, *d, h*). Составы микровключений 1–8 на рис. 3 представлены в табл. 3.

Практически все микровключения являются электрически активными независимо от их месторасположения. Характерными особенностями являются малый размер (диаметр не более 0.5 мкм) и сферичная форма. Наиболее вероятно, что все это микровключения вторичного типа, они формируются в пограничном кристаллическом слое мультикремния, локализуясь на протяженных микродефектах структуры (дислокации, границы зерен). Так, микровключения 2, 3, 4 (рис. 3, *a, b*) располагаются на

Таблица 3. Элементный состав точек, отмеченных на рис. 3 как микровключения в Крс3(В)

№	Si	O	C	Al	Na	Mg	Ca	Cr	Cu	Zn
1	100.0	н.о.	н.о.	н.о.	< 0.1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
2	99.9	н.о.	н.о.	< 0.1	н.о.	< 0.1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
3	99.9	н.о.	н.о.	н.о.	< 0.1	< 0.1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
4	85.8	13.1	н.о.	1.082	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
5	59.4	29.2	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	11.4	н.о.	н.о.	н.о.
6	20.6	22.7	23.3	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	33.4	н.о.	н.о.
7	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	60.5	39.5
8	99.9	н.о.	н.о.	н.о.	< 0.1	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.

Примечание. № — номер микровключения. Определение состава выполнено на микроанализаторе JXA8200 с помощью энергодисперсионного спектрометра EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония). Приведено содержание элементов в массовых %; н.о. — не обнаружено.

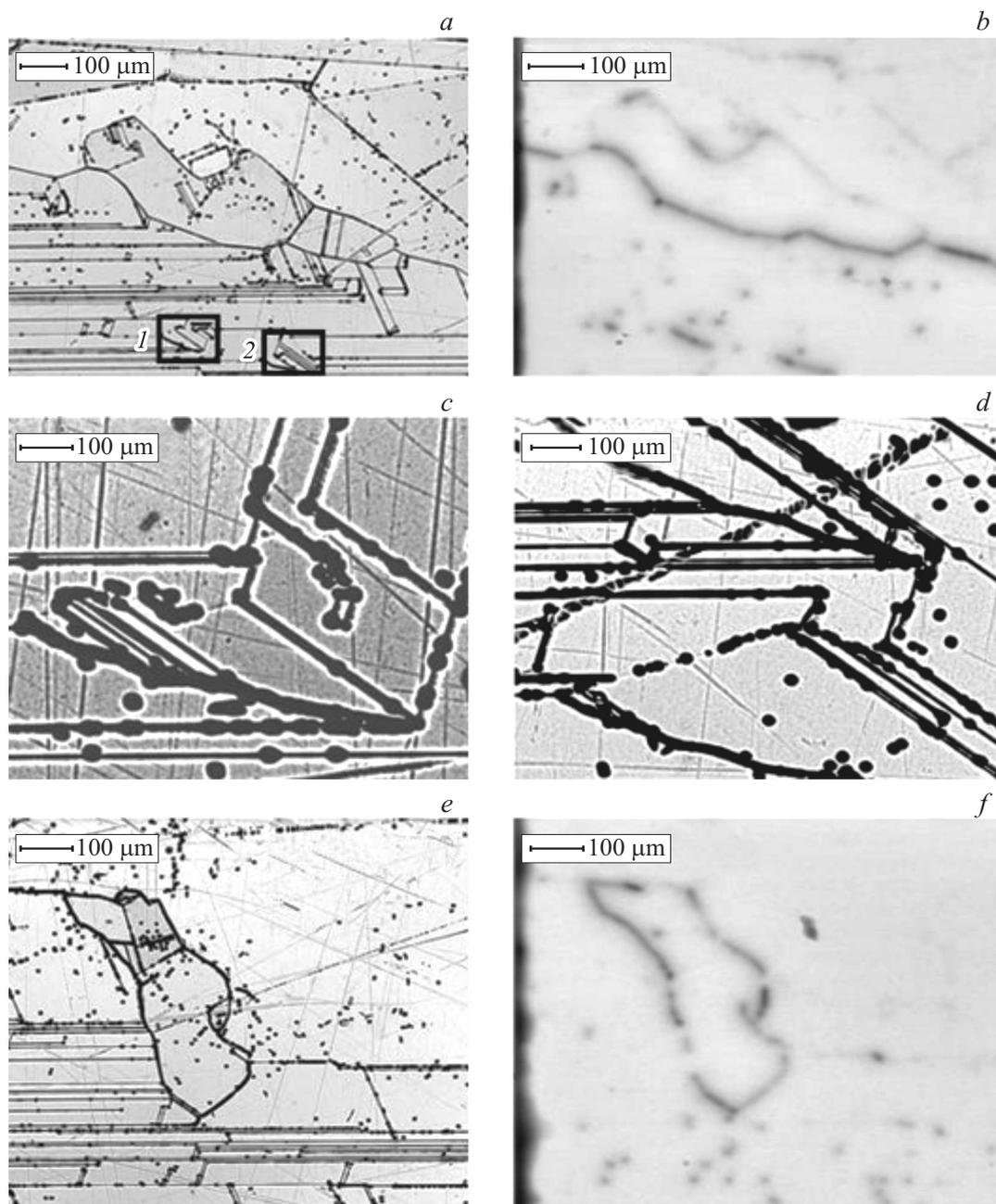


Рис. 4. *a* — РЭМ-изображение (BEI) травленной поверхности фрагмента сектора 1/3 Крс2(В); *b* — EBI-изображение поверхности сектора 1/3 Крс2(В); *c, d* — РЭМ-изображение травленной поверхности выделенных на (*a*) фрагментов 1 и 2 соответственно; *e* — РЭМ-изображение (BEI) травленной поверхности сектора 2/3 Крс2(В), *f* — EBI-изображение поверхности сектора 2/3 Крс2(В).

границах зерен и локально усиливают их электрическую активность, тем самым существенно снижая среднее значение τ в данном секторе. Микровключения 1, 5, 7 и 8 (рис. 3, *a, b, d*) располагаются в областях зерен и в сочетании с дефектами структуры (судя по ямкам травления, характерным для дислокаций) оказывают не менее сильное влияние на снижение τ ННЗ, чем микровключения на границах зерен.

На рис. 3, *h* изображен фрагмент сектора 4/1 Крс3(В) с границами двойникования, вдоль которых располага-

ются множество дислокационных ямок травления. Эти границы проявляют более низкую электрическую активность, и значение τ в данном секторе на порядок выше, чем в секторах 2/1 и 3/2. Вероятно, это связано с отсутствием микровключений в области границ зерен.

Интересным является тот факт, что исходное содержание примесей в шихте (за исключением Al — см. табл. 1) Крс3 в (6.7 ± 0.7) раз меньше, чем в Крс2. При этом Крс3 имеет *n*-тип проводимости в отличие от остальных кристаллов. Следует отметить,

что единый режим травления по-разному повлиял на состояние поверхности образцов Крс2(В) и Крс3(В): на поверхности образца Крс2 микровключения не были обнаружены (рис. 4).

Как видно по результатам исследований методом ЕВІС поверхности Крс2(В), лишь малая часть межзеренных границ являются электрически активными (рис. 4, *b, f*). Если учесть, что на изображениях данных фрагментов наблюдается множество межзеренных границ, электрическую активность проявляют только границы определенного вида (они имеют изогнутые контуры и в них наблюдается высокое содержание ямок травления, а также отчетливо видны отличия их строения от соседних, электрически неактивных границ). Изогнутые границы являются границами со случайной ориентацией, и их контраст всегда больше, чем контраст специальных границ.

4. Заключение

Результаты исследований пространственного распределения рекомбинационной активности границ зерен и протяженных дефектов в мультикремнии показали, что для достижения оптимальных электрофизических характеристик данного материала недостаточно руководствоваться одними параметрами макроструктуры, такими как плотность границ зерен на единицу объема слитка или направленность кристаллитов. Важную роль в процессах формирования макро- и микроструктуры играют присутствующие в исходном металлургическом кремнии примеси. В зависимости от их концентрации и соотношений элементов происходит формирование микровключений определенных типов и составов. Установлено, что вторичные микровключения оказывают существенное влияние на рекомбинационную активность дефектов структуры (дислокаций, границ зерен) и в большей степени ответственны за снижение объемных электрофизических характеристик мультикремния, чем дефекты с более высокой плотностью распределения без микровключений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00140-мол_а с использованием научного оборудования ЦКП „Изоотно-геохимических исследований“ ИГХ СО РАН.

Список литературы

- [1] Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев. Неорг. матер., **39** (7), 775 (2003).
- [2] А.И. Непомнящих, Р.В. Пресняков, И.А. Елисеев, Ю.В. Сокольникова. Письма ЖТФ, **37** (15), 103 (2011).
- [3] С.М. Пещерова, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова, И.А. Елисеев, Р.В. Пресняков. ФТП, **48** (4), 492 (2014).
- [4] С.М. Пещерова, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова. Письма ЖТФ, **40** (22), 30 (2014).
- [5] С.М. Пещерова, Е.Б. Якимов, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова, О.В. Феклисова. ФТП, **49** (6), 741 (2015).

- [6] S. Tsurekawa, K. Kido, T. Watanabe. Mater. Sci. Eng. A, **462**, 61 (2007).
- [7] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido, S. Tsurekawa. J. Appl. Phys., **96**, 5490 (2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Electrical activity of extended defects in multicrystalline silicon

S.M. Pescherova¹, E.B. Yakimov²,
A.I. Nepomnyashchikh¹, L.A. Pavlova¹,
O.V. Feklisova², R.V. Presnyakov¹

¹ Vinogradov Institute of Geochemistry,
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
664033 Irkutsk, Russia

² Institute of Microelectronics Technology
and High Purity Materials,
Russian Academy of Sciences,
142432 Chernogolovka, Russia

Abstract Minority carrier lifetime distribution in multicrystalline silicon, grown by the Bridgman technique from upgraded metallurgical silicon (UMG-Si) is investigated. Regularities of minority carrier lifetime variation dependences on the structure of grains and grain boundaries are developed. The grain boundaries, dislocations and impurity micro inclusions were studied by electron-probe microanalysis, scanning electron microscopy after selective chemical etching. The electric activity of extended defects was characterized by measuring the electron-beam-induced current.