

Зависимость объемных электрофизических свойств мультикремния от параметров разориентации зерен

© С.М. Пещерова¹, Е.Б. Якимов², А.И. Непомнящих¹, В.И. Орлов², О.В. Феклисова²,
Л.А. Павлова¹, 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 10 января 2018 г. Принята к печати 11 января 2018 г.)

Методами тока, индуцированного электронным или лазерным пучком, исследована рекомбинационная активность внутризеренных дефектов в мультикристаллическом кремнии. Выявлена взаимосвязь ориентации зерен с характером распределения внутризеренных дефектов (дислокаций и примесных включений) и их рекомбинационной активностью. Дефектная структура зерен исследована с использованием различных методик травления для выявления дефектов. Показано, что плотность и распределение дефектов в зернах зависят от их ориентации относительно оси роста. Поэтому именно внутризеренные дефекты и примеси в большей степени, чем границы зерен, ответственны за деградацию времени жизни неравновесных носителей заряда.

DOI: 10.21883/FTP.2019.01.46988.8814

1. Введение

Мультикристаллический кремний (мультикремний), полученный методом направленной кристаллизации из высокочистого рафинированного металлургического кремния, так называемый UMG кремний, с одной стороны, является доступным и недорогим материалом для фотоэлектрореобразователей (ФЭП). Из монокристалла, выращенного из UMG кремния, к настоящему времени произведены солнечные элементы с эффективностью 19.8% [1]. С другой стороны, повышенное содержание примесей в нем оказывает неблагоприятное влияние на электрофизические свойства мультикремния. Причем рекомбинационно активные дефекты, ухудшающие эти свойства, необязательно локализованы в областях границ зерен, они присутствуют также и в зернах [2]. Если в мультикремнии электронного качества основными электрически активными дефектами являются границы зерен случайного типа [3], а внутризеренные дислокации в меньшей степени ответственны за деградацию объемных электрофизических свойств материала, то наличие примесей даже в допустимых для требований к мультикремнию „солнечного“ качества концентрациях и их распределение по объему слитка существенно усиливают неоднородность рекомбинационных свойств мультикремния [4–6]. Помимо электрически активных случайных границ зерен, специальные границы в мультикремнии, содержащем примеси, могут проявлять высокую рекомбинационную активность [7–9]. Однако наличие или отсутствие электрически активных границ в исследуемых областях мультикремния не всегда коррелирует с низкими значениями времени жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) для этих областей, существуют еще комплексы типа „дислокации–примеси“,

роль которых в деградации электрофизических свойств мультикремния нельзя не учитывать. Исследованиями внутризеренных дефектов и их влияния на распределение рекомбинационной активности в объеме слитков мультикремния „солнечного“ качества посвящена данная работа [10].

2. Материалы и методы исследований

Исследованы образцы слитков мультикристаллического кремния, выращенного из расплава UMG кремния вертикальным методом Бриджмена. Образцы размерами 0.5 × 0.5 см ориентированы перпендикулярно направлению роста слитков. Содержание элементов, выделенных в таблице, в структуре слитков не превышает предела

Содержание элементов примесей в исследуемом слитке мультикремния, определенное методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

Элемент	Элементный состав, ppmw	Допустимый предел в мультикремнии для ФЭП, ppmw [10]
Ca	5.91	22
Ni	< 0.01	0.66
Cu	0.041	0.22
Al	1.14	0.2
Cr	< 0.004	0.012
Mn	0.024	0.016
Co	0.00107	0.026
Ti	0.31	0.00009
V	0.0035	0.0001
Zr	0.0012	0.00007
Fe	1.93	0.02

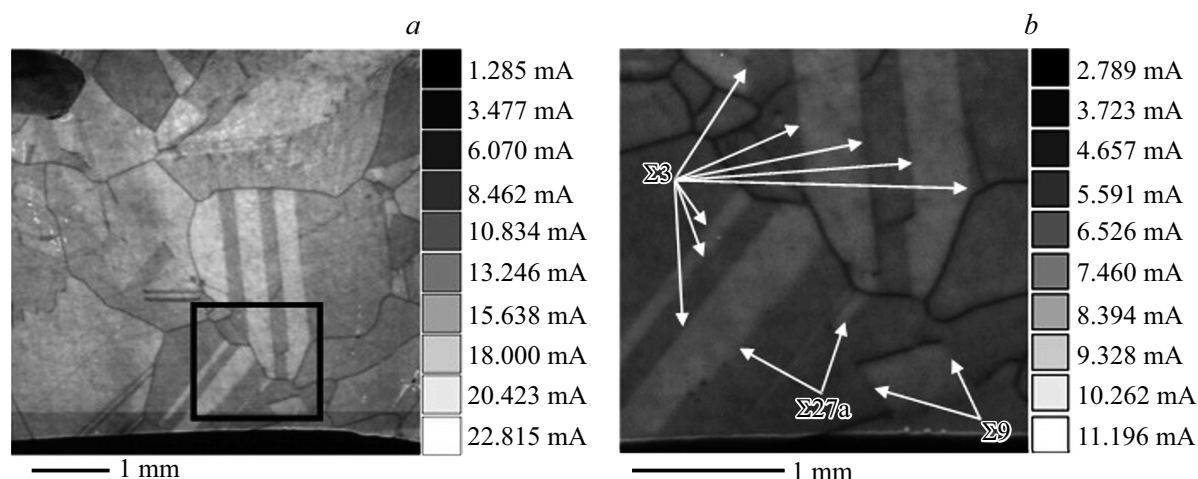


Рис. 1. Изображения LBIC поверхности мультикремния при длине волны лазера, нм: *a* — 635, *b* — 980 (фрагмент поверхности, выделенный на рис. 1, *a*).

допустимой концентрации в мультикремнии для ФЭП. Измерения эффективного времени жизни ННЗ в образцах мультикремния проводились на установке „Тауметр-2М“ бесконтактным СВЧ резонаторным методом по кривой затухания фотопроводимости. Объемная генерация фотоносителей осуществлялась посредством воздействия на образец импульсного лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1.06$ мкм, коэффициент поглощения в кремнии $\alpha = 10\text{--}15$ см⁻¹. В расчете объемного времени жизни мы учитывали диффузионную составляющую поверхностной рекомбинации. Измерения эффективного времени жизни ННЗ 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“. Значения удельного электрического сопротивления для образцов из нижних, центральных и верхних частей слитков варьировались от 0.7 до 0.5 Ом · см, значения времени жизни ННЗ — от 0.5 до 12 мкс. Регистрировались значения времени жизни ННЗ, соответствующие последовательно расположенным областям мультикремния (2 × 2 мм). Области с низкими значениями времени жизни ННЗ наблюдались по всему объему слитков мультикремния, а не только в верхних частях. Рекомбинационную активность дефектов в областях с низкими значениями времени жизни ННЗ исследовали методами тока, индуцированного электронным и лазерным пучком (EBIC/LBIC). Измерения EBIC (electron beam induced current) проводились при комнатной температуре в сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 840 при энергии пучка 35 кэВ и токе пучка 10⁻¹⁰ А, что обеспечивает полную интенсивность генерации электронно-дырочных пар 5.5 · 10¹² с⁻¹. Для регистрации сигнала в EBIC

измерениях использовался усилитель тока Keithley 428. Метод LBIC (light beam induced current) в настоящей работе применялся для характеристики мультикремния, поскольку этот метод позволяет выявлять дефекты с более низкой рекомбинационной активностью, а также получать сигнал с большей глубины [11] в отличие от метода EBIC. Для измерений методом LBIC была использована установка на основе оптического микроскопа и сканирующего столика [12]. В качестве возбуждающего светового луча использовались полупроводниковые лазеры с длиной волны излучения $\lambda = 980$ нм (глубина проникновения ~ 150 мкм) и 635 нм (глубина проникновения ~ 4 мкм). Мощность лазеров составляла 20 мВт. Поверхность образцов подвергали щелочному (10%-й водный раствор КОН) и кислотному селективному (травитель Дэша для всех плоскостей) травлениям для выявления структурно-чувствительного рельефа и исследовали методами электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа FEI Company Quanta 200 с приставкой рентгеновского микроанализатора EDAX и электронной сканирующей микроскопии (сканирующий электронный микроскоп Philips' SEM 525-M).

3. Экспериментальные результаты

В большинстве случаев при исследовании пространственной рекомбинации в мультикремнии методами EBIC/LBIC/XBIC (*X*-ray beam induced current) уделяют внимание границам зерен, случайным и специальным. Несомненно они являются активными центрами рекомбинации ННЗ, однако в процессе многократных экспериментов мы наблюдали большой контраст внутри зерен, причем плотность распределения электрически активных дефектов изменялась от зерна к зерну. На рис. 1 приведены изображения LBIC, полученные при $\lambda = 635$ нм (*a*) и $\lambda = 980$ нм выделенного на рис. 1, *a*

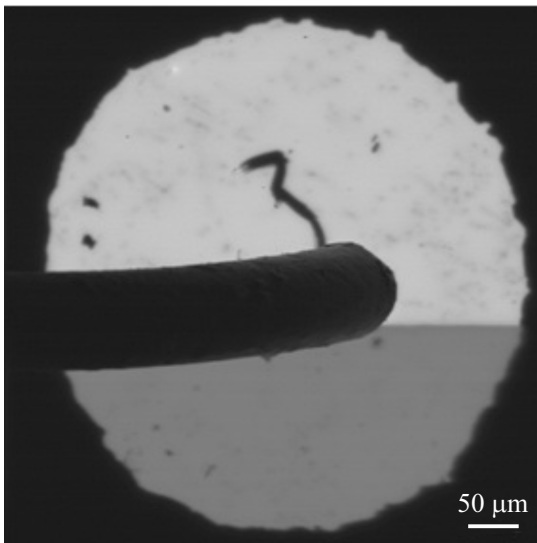


Рис. 2. EBIC изображение поверхности мультикремния.

фрагмента поверхности (*b*). Наличие центров рекомбинации ННЗ приводит к увеличению контраста не только отдельных границ, но и целых зерен. На рис. 1, *b* отчетливо видно изменение контраста между соседними зернами, разделенными электрически нейтральными специальными $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ и $\Sigma 27a$ границами (показаны белыми стрелками). Тип границ и параметры разориентации определялись методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD).

Поскольку отдельные зерна (более темные) или даже участки внутри одного зерна демонстрируют меньшее время жизни ННЗ по сравнению с соседними более светлыми зернами (рис. 1), мы попытались определить разницу в дефектной структуре зерен и их границ методом сканирующей электронной микроскопии. Методом EBIC также наблюдались различия в контрасте зерен. Оба метода (EBIC и LBIC) показали, что у специаль-

ной $\Sigma 9$ границы электрическая активность практически отсутствует (рис. 1, *b* и 2). Несмотря на отсутствие в измеряемой области границ случайного типа, которые, как правило, проявляют высокую электрическую активность, время жизни ННЗ в области, которая состоит полностью из нижнего зерна, оказалось минимальным для исследуемого образца и составило 0.8 мкс. Время жизни ННЗ в области измерения EBIC, целиком состоящей из верхнего зерна, значительно выше — 2.8 мкс.

Так как центры рекомбинации ННЗ, как правило, связаны с дефектами кристаллической структуры, исследуемую поверхность (рис. 1) подвергали двум видам селективного травления: щелочному и кислотному. Щелочное травление позволяет выявлять структурно-чувствительную текстуру поверхности, не оказывая при этом существенного воздействия на возможные примесные микровключения. В большинстве случаев исследования поверхности, подвергнутой щелочному травлению, с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа позволяют регистрировать составы и особенности расположения микровключений (размерами от 1 мкм) в микроструктуре мультикремния.

На электронно-микроскопическом изображении фрагмента поверхности после щелочного травления (рис. 3, *a*) видно, что текстура поверхности зерен состоит из призматических колонн, расположенных относительно поверхности исследования в соответствии с кристаллографической ориентацией зерна. В исследуемом образце направление роста кристалла перпендикулярно исследуемой поверхности, при этом в зерне 1 $[214]$ (рис. 3, *a*), чья электрическая активность выше, угол отклонения направленности призматических колонн зерна относительно оси роста слитка меньше, чем в зерне 2 $[112]$. Ранее в своих исследованиях мы наблюдали присутствие электрически активных дефектов на поверхности зерен, кристаллографические плоскости которых имеют высокие индексы Миллера. Нами было установлено, что плотность распределения электрически активных дефектов (дислокаций, чистых

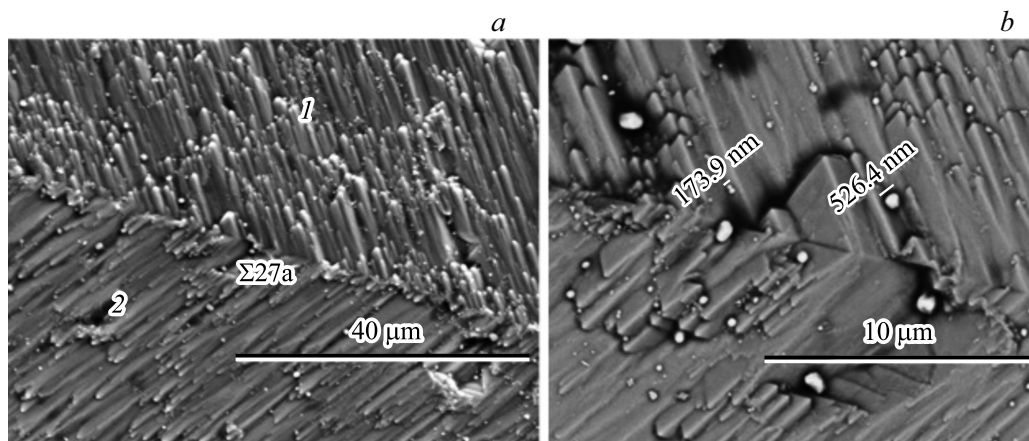


Рис. 3. PCMA изображения при разных увеличениях поверхности мультикремния после щелочного травления: *a* — при $\times 1500$, *b* — при $\times 6000$.

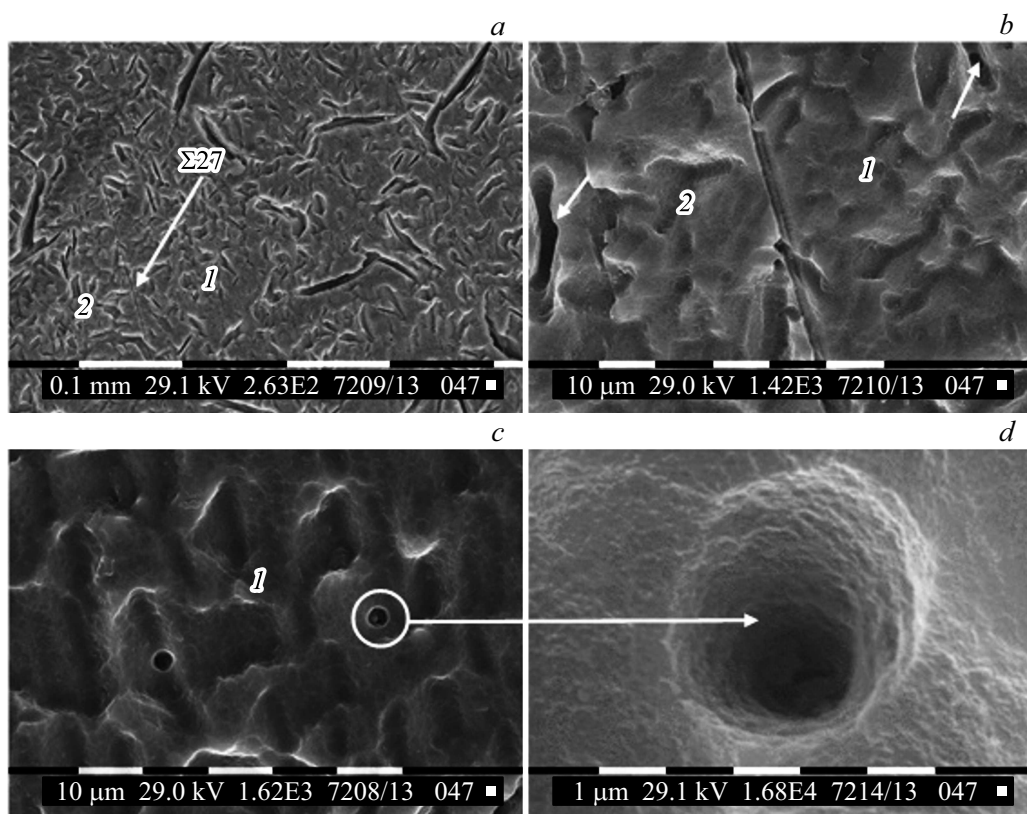


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения травленной поверхности мультикремния при разных увеличениях.

и декорированных примесями) тем выше, чем меньше ретикулярная плотность плоскости зерна [7]. На рис. 3, *b* контраст изображения связан не только с особенностями рельефа, но и с химическим составом поверхности. Так, на гранях призматических пирамид, которые являются характерными фигурами данного метода травления, обнаружены включения размерами от 100 до 600 нм. Включения, содержащие примеси более тяжелых элементов относительно кремния, на изображениях выглядят намного светлее, чем основная матрица. В местах их локализации наблюдается прерывание роста пирамид, т.е. локальные нарушения кристаллической структуры зерен. По характерным признакам (сферическая форма и размеры включений) можно предположить, что это вторичные включения. Процесс их образования происходит в затвердевающем слое кремния вблизи границы фронта кристаллизации: изначально элементы примесей входят в структуру кремния, образуя слабые химические связи, а в процессе затвердевания кристаллического слоя выделяются в виде вторичных включений из основной матрицы. Если включений слишком много, как в данном случае, то дефектная структура зерна стремится к упорядоченности, т.е. во всем объеме зерна образуется дислокационная сетка, вмещающая в себя вторичные включения. Распределение крупных включений (размерами от 600 нм) в структуре мультикремния происходит в дефектных областях, образованных дислокациями. Дисло-

кации с включениями могут присутствовать как в области зерна, так и на границах зерен. Поскольку вторичные включения на 70% состоят из кремния, при таких малых их размерах определить составы, используя метод рентгеноспектральной микроскопии (РСМА), не представляется возможным [13]. Несмотря на это, присутствие примесей в мультикремнии в виде вторичных включений нанометровой размерности является очевидным. Более того, плотность распределения включений в объеме слитка мультикремния неравномерна и зависит от кристаллографической ориентации зерен относительно нормали к оси роста. Это явление так называемой избирательной (специфической) адсорбции примесей на гранях растущего кристалла, препятствующей присоединению собственных частиц. Интенсивность адсорбции характеризуется степенью покрытия грани примесью (1), где N — полное число доступных для адсорбции позиций, N_a — число позиций, занятых адсорбированной примесью. Степень покрытия зависит как от концентрации примеси в растворе C_{imp} , так и, гораздо сильнее, от энергии адсорбции (связи) примеси U_a с поверхностью (2). Энергия адсорбции в свою очередь зависит от атомной структуры зерна, т.е. от его кристаллографической ориентации (3) [14,15]. Понятно, что наибольшая плотность распределения примесных включений соответствует зернам, плоскости которых имеют малую ретикулярную плотность. В зависимости от кристаллографической

ориентации зерен относительно направления роста слитка, скорость их кристаллизации и соответственно плотность дефектов будут принимать разные значения:

$$\Theta = N_a/N, \quad (1)$$

$$\Theta \sim C_{\text{imp}} \exp(U_a/kT), \quad (2)$$

$$U_a = U_a(hkl). \quad (3)$$

Критерием „рыхлости“ или шероховатости поверхности является α -фактор Джексона:

$$a = \eta L/ZkT_m, \quad (4)$$

где η — количество ближайших соседей атома матрицы, адсорбированных на межфазной поверхности, Z — общее количество ближайших соседей поверхностного атома матрицы в кристалле ($\eta/Z < 1$), L — скрытая теплота плавления ($L_{\text{Si}} = 46 \text{ кДж/моль}$), T_m — температура плавления вещества (1685 К), k — постоянная Больцмана. Среднее значение безразмерной энтропии плавления кремния $L/kT_m \approx 3.3$ предполагает существование как атомно-шероховатых, так и атомно-гладких поверхностей. К первым из них относится наиболее гладкая грань $\{111\}$ с минимальной поверхностной энергией ($\eta/Z = 0.75$; $\alpha \approx 2.47$). Ко вторым — любая другая поверхность ($\eta/Z \leq 0.5$; $\alpha \leq 1.65$). Считается, что поверхности, для которых $\alpha > 2$, являются атомно-гладкими, а поверхности, для которых $\alpha < 2$, являются шероховатыми [13]. Выражается это в том, что результатом минимизации свободной энергии поверхности зерна является ее пирамидальная текстура, образованная плоскостями, структурно-эквивалентными $\{111\}$ [15]. На рис. 3, *a* мы видим, что количество включений в зерне коррелирует с количеством выходов пирамидок на поверхность. Для выявления тонкой структуры исследуемую поверхность повторно полировали алмазными пастами, затем образец подвергали кислотному селективному травлению (травитель Дэша для всех плоскостей). Изображения травленной поверхности при различных увеличениях, полученные с помощью электронного сканирующего микроскопа, представлены на рис. 4.

После селективного кислотного травления на исследуемой поверхности наблюдаются следы выхода дислокаций в зернах 1 и 2 (рис. 4, *a*), а при более высоком увеличении видны микротрещины, которые могут быть образованы вследствие скоплений дислокаций (рис. 4, *b*). Ямки травления, как и включения на рис. 3, *b*, различаются по размерам, наиболее мелкие ($\sim 1 \text{ мкм}$) располагаются на вытравленных гранях текстурированной поверхности (рис. 4, *c*) и представляют собой кратерообразные углубления с плоскими внутренними стенками (рис. 4, *d*). Сопоставление размеров ямок травления с размерами и формами включений дает основания предполагать, что ямки являются областями локализации преципитатов металлов, растворенных в кислотном травителе. Внутренняя поверхность ямок свидетельствует о том, что включения автономны от основной матрицы и не имеют каких-либо связей с кристаллической структурой зерен.

4. Заключение

Требования к чистоте мультикремния для солнечной энергетики допускают содержание элементов примесей в определенном количестве. При кристаллизации данного материала из расплава методом Бриджмена даже низкая концентрация примесей влияет на процесс кристаллизации мультикремния и определяет неоднородность электрофизических свойств слитков мультикремния. Так, в плоскостях с высокими индексами Миллера и малой ретикулярной плотностью, могут достаточно равномерно распределяться включения бесконечно малых размеров (до десятков нанометров), нарушая при этом кристаллическую структуру. Происходит образование дополнительных дефектов структуры, декорированных примесями, и, как следствие, большие области мультикремния площадью до нескольких квадратных сантиметров, состоящие из зерен с повышенным содержанием таких дефектов, проявляют высокую электрическую активность, что негативным образом сказывается на времени жизни ННЗ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-35-00140-мол_а с использованием научного оборудования ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН и ЦКП „Утрамикроанализ“ ЛИИ СО РАН Объединенного Центра ультрамикрoанализа ЛИИ СО РАН. Работа, выполненная с использованием научного оборудования ИПТМ РАН, проводилась в рамках государственного задания № 007-01609-17-01.

Список литературы

- [1] F. Rougieux, C. Samundsett, K.C. Fong, P. Zheng, D. Macdonald, J. Degoulangue, R. Einhaus, M. Forster. *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, **24**, 725 (2016).
- [2] O. Martinez, J. Mass, A. Tejero, B. Moralejo, V. Hortelano, M.A. Gonzalez, J. Jimenez, V. Parra. *Acta Phys. Polon. A*, **125** (4), 1013 (2014).
- [3] H.C. Sio, S.P. Phang, H.T. Nguyen, D. Yan, T. Trupke, D. Macdonald. *Proc. 31st Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition* (Hamburg, Germany, 2015) p. 328.
- [4] K. Fujiwara. *Int. J. Photoenergy*, **2012**, 1 (2012).
- [5] T. Buonassisi, A.A. Istratov, M.A. Marcus, B. Lai, Z. Cai, S.M. Heald, E.R. Weh. *Nature Materials*, **4** (9), 676 (2005).
- [6] N. Guillemin, R.C.G. Naber, L.J. Geerligs, A.R. Burgers, L.J. Geerligs, A.W. Weeber. *Proc. 19th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells & Modules. Materials and Processes* (Wail, Colorado, USA, 2009) p. 26.
- [7] С.М. Пещерова, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова. *ЖТФ*, **40** (22), 30 (2014).
- [8] С.М. Пещерова, Е.Б. Якимов, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова, О.В. Фуклисова, Р.В. Пресняков. *ФТП*, **49** (6), 741 (2015).
- [9] С.М. Пещерова, Е.Б. Якимов, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова, О.В. Фуклисова, Р.В. Пресняков. *ФТП*, **2**, 266 (2018).
- [10] S. Pizzini, M. Acciarri, S. Binetti. *Phys. Status Solidi A*, **202** (15), 2928 (2005).
- [11] Е.Б. Якимов, В.И. Орлов. *Поверхность*, **9**, 5 (2014).

- [12] В.И. Орлов, О.В. Феклисова, Е.Б. Якимов. ФТП, **49** (6), 737 (2015).
- [13] Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих, С.М. Пещерова. Поверхность, **10**, 37 (2011).
- [14] K.M. Beatty, K.A. Jackson. J. Cryst. Growth, **211** (1–4), 13 (2000).
- [15] K. Fujiwara, K. Maeda, N. Usami, G. Sazaki, Y. Nose, K. Nakajima. Scripta Mater., **57** (2), 81 (2007).

Редактор Г.А. Оганесян

Dependence of the bulk electrophysical properties of multisilicon on the grain misorientation parameters

S.M. Peshcherova¹, E.B. Yakimov²,
A.I. Nepomnyashchikh¹, V.I. Orlov², O.V. Feklisova¹,
L.A. Pavlova¹, 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 The recombination activity of intragrain defects in multicrystalline silicon was investigated using the electron and laser beam induced current methods. The interrelation between grain orientation and the distribution of intragrain defects (dislocations and impurity precipitates) is revealed. The defective structure of grains was studied using various etching techniques to reveal defects. It is shown that the intragrain defect density and distribution depends on grain orientation relative the grown axis. Therefore, it is intra-grain defects largely than the grain boundaries are responsible for the degradation of excess carrier lifetime.