

06

Электрическая активность специальных границ в мультикремнии, выращенном из металлургического рафинированного кремния

© С.М. Пещерова, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск
E-mail: spescherova@mail.ru

Поступило в Редакцию 15 июля 2014 г.

Исследованы свойства специальных границ зерен в мультикремнии, выращенном из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена–Стокбаргера. Электрическую активность границ зерен исследовали методом наведенного тока (ЕВИС). Структурные особенности мультикремния определяли методами сканирующей электронной микроскопии (SEM, EPMA) и атомно-силовой микроскопии (AFM).

Мультикристаллический кремний (МК), выращенный из металлургического рафинированного кремния, является перспективным материалом для солнечной энергетики. Преимуществом данного материала является его низкая себестоимость и относительная простота получения по сравнению с МК из скрапа для микроэлектроники. Следует отметить, что примеси, присутствующие в металлургическом кремнии, оказывают сильнейшее влияние на процессы формирования макро- и микроструктуры МК [1–3]. В процессе кристаллизации примеси активно взаимодействуют с различными дефектами структуры мультикремния и образуют дополнительные центры рекомбинации неравновесных носителей заряда (ННЗ). Множество работ посвящено исследованиям влияния примесей на электрофизические свойства протяженных дефектов [4–12]. Однако единого мнения относительно электрической активности специальных границ зерен, наиболее распространенных дефектов в мультикремнии, пока не существует. Таким образом, актуальность исследования специальных границ в МК не только основана на необходимости оптимизации технологического процесса получения качественного МК для солнечной энергетики, но и охватывает так-

же ряд фундаментальных вопросов физики полупроводников. Данная работа посвящена исследованию структурных и электрофизических свойств межзеренных границ специального типа в мультикремнии, выращенном из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена–Стокбаргера.

Исследовались образцы поперечного распила МК, выращенные методом Бриджмена–Стокбаргера, с наиболее крупными кристаллитами, содержащими двойниковые ламели. Поверхность образца полировали механически алмазными пастами, химически смесью кислот HF и HNO₃, затем напыляли Al барьеры Шоттки для исследования распределения скорости рекомбинации методом наведенного тока, индуцированного электронами (EBIC). После удаления приповерхностного слоя в кислоте (HF) и механического полирования поверхности алмазными пастами были проведены исследования структуры и химического состава поверхности образца методами рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА) и дифракции обратнорассеянных электронов (ДОРЭ).

Как было установлено ранее, для большинства крупных зерен мультикремния, достигающих в поперечном сечении нескольких сантиметров, является характерным наличие двойниковых ламелей и низкие показатели времени жизни ННЗ [13]. Однако снижение времени жизни ННЗ отмечалось не во всех крупных зернах с двойниковыми ламелями. Результаты исследований распределения пространственной скорости рекомбинации по поверхности мультикремния наведенным током и основных параметров структуры различными методами микроскопии представлены на рис. 1. Как видно на рис. 1, *a*, электрически активными являются все границы случайного типа (Random GBs) и двойниковые границы второго порядка ($\Sigma 3$ GBs) в области 2. Следует отметить, что в области 1 также присутствуют $\Sigma 3$ -границы, однако они являются электрически неактивными. Поскольку перед напылением поверхность исследуемого образца подвергали полирующему травлению в течение нескольких секунд, она должна быть оптически гладкой согласно методике пробоподготовки мультикремния для исследований EBIC. Как показывают данные исследования атомно-силовой микроскопии при высоких увеличениях, рельеф поверхности области 1 образуют прямые линии, расположенные под различными углами друг к другу. На поверхности области 2 обнаружены глобулообразные частицы, расположенные вдоль линий, идентичных таковым в области 1 (рис. 1, *d*). Различия

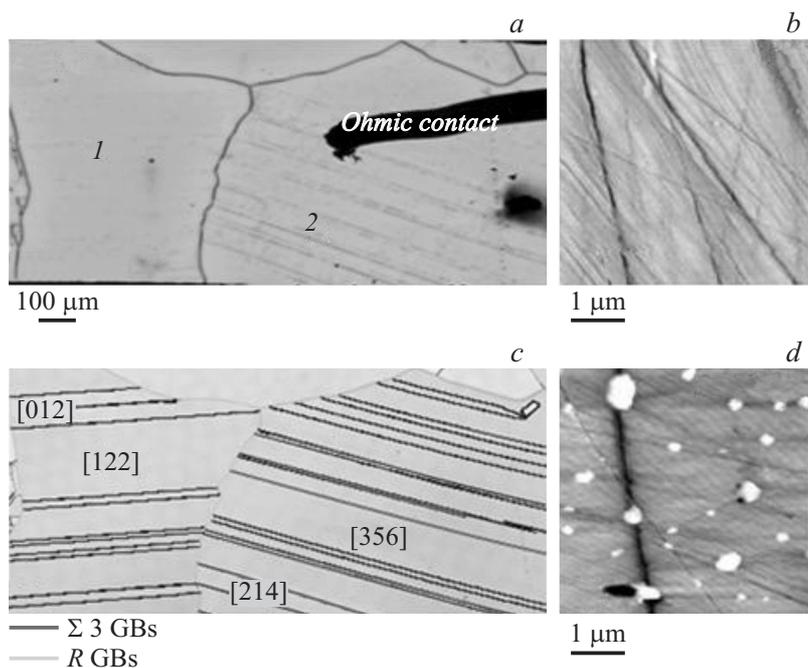


Рис. 1. Результаты исследований поверхности мультикремния: *a* — карта пространственного распределения скорости рекомбинации (EBIC); *b, d* — изображения атомно-силовой микроскопии участков поверхности областей 1 и 2 (*a*); *c* — карта распределения границ зерен специального типа (EBSD).

в текстуре поверхности соседних областей 1 и 2 при воздействии на нее полирующим травителем указывают, прежде всего, на различия в структуре зерен, которым они принадлежат. Так, область 1 содержит материнское зерно [122] и двойники [012], а область 2 включает в себя материнское зерно [356] и двойники [214]. Поскольку ретикулярная плотность (плотность атомов на единицу площади) обратно пропорциональна величине индексов Миллера, то в области 2 силы химической связи слабее и расстояния больше между атомами, чем в области 1. Следовательно, область 2 в процессе кристаллизации наиболее эффективно захватывала примеси, которые локализовались

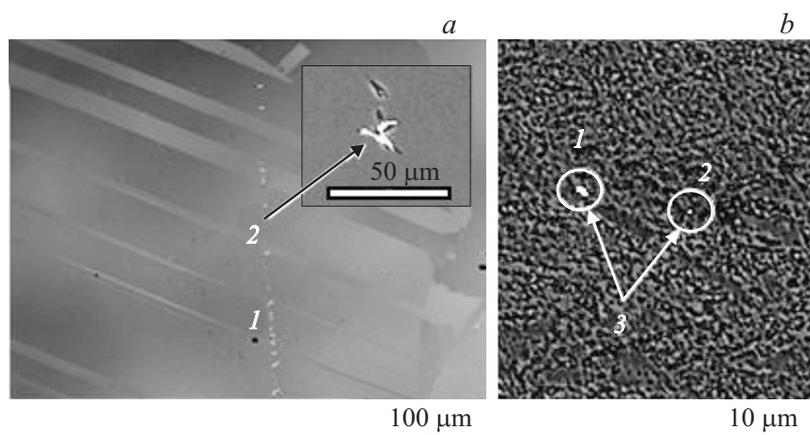


Рис. 2. Изображения РСМА области 2 в обратнорассеянных электронах: *a* — полированная поверхность; *b* — травленая поверхность.

на протяженных дефектах. Таким образом, электрическая активность специальных $\Sigma 3$ границ связана с концентрацией микродефектов и примесей в областях 1 и 2. Исследования распределения примесей в области 2 подтвердили предположение о присутствии в ней повышенного количества микровключений. На рис. 2 приведены результаты исследований полированной и травленой поверхности области 2, проведенных с помощью РСМА. В качестве селективного травителя использовали СР4-А в течение 5 с при комнатной температуре.

Наблюдаемая ранее полоса электрически активных дефектов (рис. 1, *a*) представляет собой скопление крупных (до $20\ \mu\text{m}$) микровключений. Микровключения, расположенные вдоль линии, по составу

Составы включений на поверхности мультикремния (рис. 2), mass%

№ (микровключение)	Si	O	C	Cr	Fe	Cu	S
<i>a-1</i>	28.3	26.7	25.8	19.2	0	0	0
<i>a-2</i>	29.9	21.6	37.7	10.8	0	0	0
<i>b-1</i>	96.4	0	0	1.3	2.3	0	0
<i>b-2</i>	98.7	0	0	0	0	1.1	0.2

идентичны между собой. Составы микровключений 1 и 2 приведены в таблице. На рис. 2, *b* представлено изображение фрагмента области 2 после травления, где наблюдается множество ямок травления, а пересекающиеся линии проявляются в виде канавок. Несмотря на то что большая часть примесей покинула поверхность в результате травления, хорошо видно, что немногочисленные микровключения (см. таблицу), оставшиеся после травления, располагаются внутри линий. Это указывает на то, что линии представляют собой протяженные дефекты, которые образуются в процессе кристаллизации как энергетически выгодные позиции для преципитатов. Они пересекают зерна мультикремния вдоль и поперек под определенными углами друг относительно друга. Наиболее вероятно, что эти линии являются проекциями плоскостей сдвига и свидетельствуют о присутствии краевых дислокаций в объеме зерен мультикремния. Следует отметить, что сами по себе линии сдвига не являются электрически активными дефектами, как видно на рис 1, *a*. Однако в местах расположения преципитатов они могут проявлять электрическую активность, как в области 2. Стоит отметить, что исследуемая в области 2 полоса преципитатов хрома проявила существенную электрическую активность при исследовании EBIC, а после химического удаления алюминиевой маски и механического полирования поверхности (примерно на глубине 100 μm от исходной поверхности) нам также удалось исследовать данный дефект методом EPMA. Из этого следует, что линия сдвига с преципитатами хрома присутствует в объеме зерна, так же как и другие наблюдаемые на поверхности линии сдвига.

В процессе кристаллизации мультикремния из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена–Стокбаргера формируется преимущественно крупноблочная макроструктура слитка. Большая часть крупных зерен в мультикремнии содержит границы двойников, более 90% из которых $\Sigma 3$ -границы. В зависимости от условий кристаллизации, исходной концентрации примесей в металлургическом рафинированном кремнии, а также от кристаллографической ориентации растущего зерна одни и те же дефекты могут проявлять различную электрическую активность. Выявлено сильное влияние кристаллографических параметров зерна на особенности его структуры, формирующейся в процессе кристаллизации. А именно, зерна с высокими индексами Миллера имеют меньшую ретикулярную плотность, чем зерна с малыми индексами Миллера, т.е. скорость их кристаллизации

выше и поверхности кристаллизации являются атомно-шероховатыми. Механизм присоединения частиц (атомов) к такой поверхности предполагает образование вакансий и пор по всему объему кристаллизующегося зерна, а также более высокую концентрацию примесей и дефектов. Несмотря на то что зерно может иметь крупные размеры и содержать при этом электрически малоактивные $\Sigma 3$ -границы, от его кристаллографической ориентации в первую очередь будут зависеть его электрофизические характеристики. Поскольку одни и те же дефекты могут влиять по-разному на перенос носителей заряда, важно понимать их месторасположение в структуре слитка и учитывать эти факторы при подборе условий кристаллизации методом Бриджмена–Стокбаргера.

Авторы выражают свою признательность доктору физ.-мат. наук, профессору Е.Б. Якимову и кандидату физ.-мат. наук О.В. Феклисовой (ИПТМ РАН, лаборатория локальной диагностики полупроводниковых материалов) за проведение исследований наведенным током, индуцированным электронами, а также С.С. Колесникову (Технопарк НИ ИргТУ) за проведение исследований ДОРЭ.

Основные результаты исследования получены с использованием материально-технической базы ЦКП СО РАН „Байкальский аналитический центр“.

Список литературы

- [1] *Пещерова С.М., Непомнящих А.И., Бычинский В.А., Павлова Л.А., Сокольникова Ю.В.* // Материаловедение. 2013. № 6. С. 52–56.
- [2] *Nepomnyashchikh A.I., Presnyakov R.V., Eliseev I.A., Sokol'nikova Yu.V.* // Technical Physics Letters. 2011. V. 37. N 15. P. 103–110.
- [3] *Пещерова С.М., Павлова Л.А., Непомнящих А.И., Елисеев И.А., Сокольникова Ю.В.* // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2012. № 4 (60). С. 12–17.
- [4] *Chen J., Sekiguchi T., Xie R., Ahmet P., Chicyo T., Yang D., Ito S., Yin F.* // Scripta Materialia. 2005. V. 52. P. 1211–1215.
- [5] *Bailey J., McHugo S.A., Hieslmair H., Weber E.R.* // J. Electron. Mat. 1996. V. 25. P. 1417.
- [6] *McHugo S.A., Bailey J., Hieslmair H., Weber E.R.* // J. Electron. Mat. 1994. V. 25. P. 1417.
- [7] *McHugo S.A., Hieslmair H., Weber E.R.* // Appl. Phys. A. 1997. V. 64. P. 127.
- [8] *Weber E.R.* // Appl. Phys. A. 1983. V. 30. P. 1.

- [9] *Davis J.R., Rohatgi A., Hopkins R.H., Blais P.D., Rai-Choudhury P., Mc Cormic J.R., Mollenkopf H.C.* // IEEE Trans. Electron. Dev. 1980. ED-27. P. 677.
- [10] *Hopkins R.H., Rohatgi A.* // J. Cryst. Growth. 1985. V. 75. P. 67.
- [11] *Mc Hugo S.A.* // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 71. P. 1984.
- [12] *Voight A., Hassler C., Karg D., Strunk H.P., Pensl G., Schulz M.* // Solid State Phenom. 1996. V. 51–52. P. 497.
- [13] *Пещерова С.М., Непомнящих А.И., Павлова Л.А., Елисеев И.А., Пресняков Р.В.* // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 4. С. 492–497.