

Рекомбинационная активность границ раздела в мультикристаллическом кремнии

© С.М. Пещерова*[¶], Е.Б. Якимов⁺, А.И. Непомнящих*, Л.А. Павлова*, О.В. Феклисова⁺

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

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

(Получена 27 октября 2014 г. Принята к печати 5 ноября 2014 г.)

Методом наведенного тока, индуцированного электронным пучком, исследована электрическая активность границ зерен в мультикристаллическом кремнии, выращенном из металлургического кремния методом Бриджмена. Выявлены основные тенденции нетипичного проявления локальной электрической активности специальными границами $\Sigma 3\{111\}$ и $\Sigma 9\{110\}$. Методами дифракции обратно рассеянных электронов и электронно-зондового микроанализа определены структурные особенности границ зерен после селективного травления и характер распределения примесей в мультикристаллическом кремнии.

1. Введение

Исследование электрической активности межзеренных границ в мультикристаллическом кремнии (mc-Si), широко применяемом в качестве материала для фотоэлектропреобразователей, является важнейшим этапом определения его качества. Несмотря на внушительный объем работ, посвященных изучению электрических и структурных свойств границ раздела в мультикремнии, пригодного для создания как электронных устройств, так и солнечных элементов, многие вопросы до сих пор остаются открытыми. Результаты исследований электрической активности границ методом наведенного тока (EBIC) показали, что они не всегда являются эффективными центрами рекомбинации [1]. С помощью измерений контраста на границах зерен (GB) мультикремния солнечного качества в диапазоне температур 50–300 К установлено, что высокую электрическую активность (значения контраста EBIC достигают 40% при 50 К и 15% при 300 К) проявляют границы случайного типа (R), в то время как максимальный контраст на специальных границах (CLS) в общем случае не превышает 10% при 50 К и 5% при 300 К [2]. При этом локальные увеличения контраста таких специальных границ, как $\Sigma 3\{111\}$ и $\Sigma 9\{110\}$, объяснялись непосредственным соседством данных границ с некогерентными $\Sigma 3\{112\}$ границами, а не влиянием примесей [3]. Однако в более поздних исследованиях [4] авторы объясняют резкое увеличение контраста (в среднем от 10 до 20%) на границах зерен в мультикремнии до и после отжига в парах никеля интенсивной преципитацией никеля на границах зерен. В настоящей работе представлены исследования структурных особенностей и электрической активности границ зерен в мультикремнии, выращенном из рафинированного металлургического кремния, методами рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (EPMA), дифракции обратно-рассеянных электронов (EBSD) и наведенного электронным пучком

тока (EBIC) в растровом электронном микроскопе. Основной целью проведенных исследований является установление качественной взаимосвязи между аномально высокими значениями контраста при 300 К на границах зерен специального и случайного типов, особенностями структуры данных границ и распределением примесей и дефектов в объеме мультикристаллического кремния при его кристаллизации методом Бриджмена.

2. Материалы и методы исследований

Исследовались образцы поперечного распила из верхней части слитка mc-Si, выращенного методом Бриджмена из рафинированного металлургического кремния, с удельным электрическим сопротивлением $3.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и средним временем жизни неравновесных носителей заряда 4.2 мкс. Содержание элементов примесей в слитке mc-Si определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS, Element 2 Finnegan MAT). Средние значения концентрации элементов, рассчитанные из нескольких образцов по всей длине слитка mc-Si, приведены в табл. 1.

Поверхность исследуемого образца полировали механически алмазными пастами, химически смесью кислот HF и HNO₃, затем напыляли Al для создания барьеров Шоттки. Исследования распределения скорости рекомбинации методом тока, индуцированного электронами, проводили при комнатной температуре в сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 840 при энергии пучка 35 кэВ. Использовали ток пучка 10^{-10} А , что дает полную интенсивность генерации электронно-дырочных пар $5.5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Усилитель тока Keithley 428 использовали для регистрации сигнала в EBIC измерениях. Контраст изображений EBIC измеряли с помощью функции Grayscale в программном обеспечении Adobe Photoshop CS 5.1 multi [5,6].

После химического удаления приповерхностного слоя и механической полировки поверхности алмазными пастами были проведены исследования поверхности

[¶] E-mail: spescherova@mail.ru

Таблица 1. Средние значения концентрации примесей в слитке мультикристаллического кремния, ppm

Элемент	B	Al	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
Концентрация	0.24	0.72	0.09	1.91	0.09	0.003	0.05	0.04	1.22	0.01	0.04

образца методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (JXA8200/JEOL). Типы границ зерен и параметры разориентации определяли методом дифракции обратно рассеянных электронов (JIB-Z4500/JEOL).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* представлена карта границ зерен исследуемого образца mc-Si, полученная в режиме EBSD. Структурные параметры границ зерен на данном фрагменте (1–39), а также величина контраста данных границ зерен, рассчитанная из рис. 1, *b*, приведены в табл. 2. Однако у многих границ, наблюдаемых в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 1, *c*), контраст не превышает предела обнаружения метода ($\sim 0.5\%$), что видно из табл. 2. Более того, у ряда границ величина контраста неоднородна вдоль границы, поэтому в табл. 2 приведены минимальные и максимальные значения контраста, измеренного вдоль каждой границы. Таким образом, все наблюдаемые границы можно разделить на 3 категории:

1) границы зерен с переменным (неоднородным) контрастом — это специальные границы $\Sigma 3\{111\}$ (№ 3, 11, 12, 23, 33, 34), $\Sigma 9\{110\}$ (№ 5, 24, 35) и $\Sigma 27a\{110\}$ (№ 8);

2) границы зерен, проявляющие слабый контраст — это в основном границы $\Sigma 3\{111\}$ (№ 7, 13, 22, 25, 26, 29, 31, 36, 37) и $\Sigma 9\{110\}$ (№ 21);

3) границы с однородным сильным контрастом — основную часть границ данной категории составляют границы со случайной ориентацией R : (№ 9, 14–20, 27–32, 38, 39), а также границы $\Sigma 15\{210\}$ (№ 6, 10), $\Sigma 27b\{210\}$ (№ 1) и $\Sigma 3\{111\}$ (№ 4).

Особый интерес представляли специальные границы, относящиеся к первой категории. На рис. 1, *b* видно, что в исследуемом образце контраст отдельных участков специальных границ, в основном являющихся стыками их частей или местами изломов, довольно высокий. Это согласуется с тем, что наряду с границами R высокую электрическую активность также могут проявлять и CLS границы, характерной особенностью которых является высокая концентрация микродефектов [7]. По данным табл. 2 максимальные значения контраста для специальных границ $\Sigma 3\{111\}$ на отдельных их участках достигают 20%, для границ $\Sigma 9\{110\}$ — 24%, при этом минимальные значения контраста для большинства этих границ не превышают 1%. Как известно, специальные границы ($\Sigma 3, \Sigma 9$), как правило, демонстрируют слабый контраст в широком интервале температур [8–12]. Ввиду особенностей строения, данный вид границ считается

наименее электрически активным, в большинстве своем при комнатной температуре они не проявляют выраженного контраста в режиме EBIC. Немногочисленные наблюдения повышения контраста у границ данного типа при комнатной температуре объяснялись сегрегацией примесей металлов (Ni, Fe, Cr и др.), искусственно вводимых диффузией в исследуемые образцы [4,11], при этом изменение электрической активности границ зависит от степени загрязнения металлами.

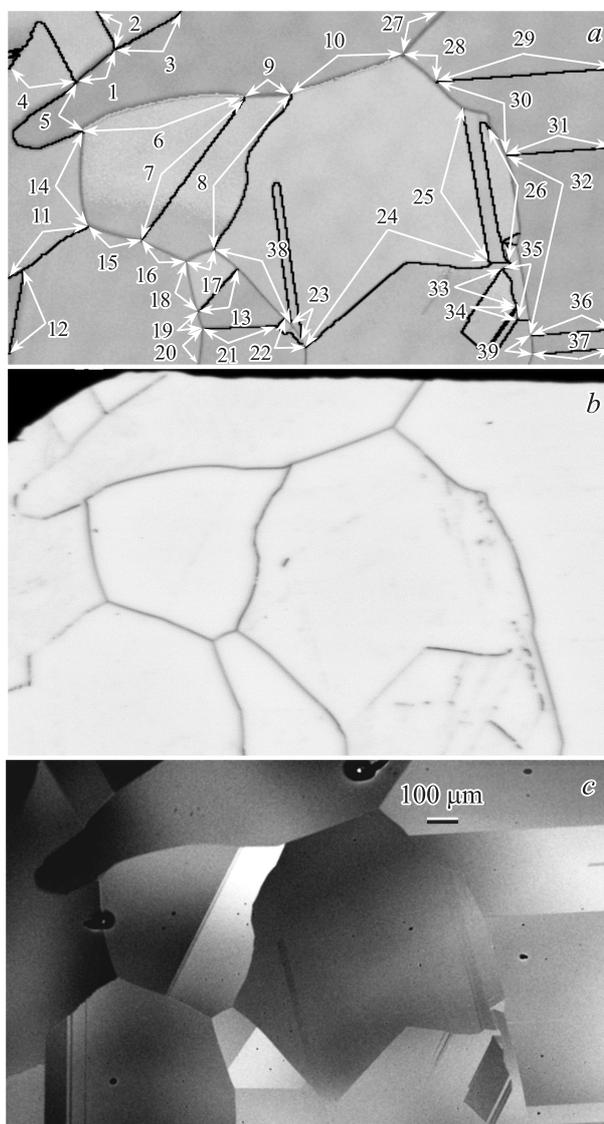


Рис. 1. Изображения полированной поверхности mc-Si, полученные в режимах EBSD (*a*), EBIC (*b*) и обратно рассеянных электронов (*c*).

Таблица 2. Общие характеристики границ зерен (согласно нумерации рис. 1, *a*)

№ GB	Тип GB	Параметры разориентации соседних зерен		Контраст EBIC вдоль GB, %	
		Угол, °	Ось вращения	min	max
1	$\Sigma 27b$	35.64	-210	7.2	7.9
2	$\Sigma 9$	38.95	011	7.9	9.3
3	$\Sigma 3$	59.42	1-11	6.5	20.8
4	$\Sigma 3$	59.99	-1-11	4.3	7.9
5	$\Sigma 9$	39.06	0-1-1	2.1	20.8
6	$\Sigma 15$	44.99	0-1-2	12.2	18
7	$\Sigma 3$	59.09	-1-11	0.7	2.8
8	$\Sigma 27a$	31.21	101	9.3	20.1
9	<i>R</i>	29.71	1-2-1	17.3	22.3
10	$\Sigma 15$	50.1	02-1	12.9	15.1
11	$\Sigma 3$	59.98	-1-11	0.7	12.9
12	$\Sigma 3$	59.99	-111	0	18
13	$\Sigma 3$	59.79	1-1-1	0	0.7
14	<i>R</i>	50.29	-4-32	11.5	18.7
15	<i>R</i>	29.7	142	15.1	18
16	<i>R</i>	53.6	110	15.1	16.5
17	<i>R</i>	18.93	2-1-1	11.5	16.5
18	<i>R</i>	49.45	-21-4	10.8	12.2
19	<i>R</i>	33.68	-342	10.8	11.5
20	<i>R</i>	56.65	2-1-2	18	19.4
21	$\Sigma 9$	39.4	0-1-1	0	0.7
22	$\Sigma 3$	59.89	-1-11	0	5
23	$\Sigma 3$	59.8	11-1	0	20.1
24	$\Sigma 9$	39.3	-10-1	0.7	24.5
25	$\Sigma 3$	59.74	-1-11	0	4.3
26	$\Sigma 3$	60	11-1	0	5
27	<i>R</i>	48.63	4-21	11.5	12.9
28	<i>R</i>	47.64	11-2	8.6	11.5
29	$\Sigma 3$	59.98	1-11	0	0.7
30	<i>R</i>	38.86	041	15.1	19.4
31	$\Sigma 3$	59.88	11-1	0	1.4
32	<i>R</i>	47.16	12-1	12.9	16.5
33	$\Sigma 3$	59.99	-1-11	0	18
34	$\Sigma 3$	59.74	-1-11	0	16.5
35	$\Sigma 9$	38.97	0-1-1	3.6	18.7
36	$\Sigma 3$	59.97	1-11	0.7	1.4
37	$\Sigma 3$	59.95	11-1	0	0.7
38	<i>R</i>	52.08	-41-2	11.5	13.7
39	<i>R</i>	23.41	-11-2	10.8	17.3

Таблица 3. Составы преципитатов 1–6, отмеченных на рис. 2, *d*, масс.%

Элемент	Si	O	C	Fe	Ca	Cr	Al	Cu	Zn
1	62.5	22.8	0	0	14.7	0	0	0	0
2	28.8	6.2	40.5	18.1	0	5.0	1.3	0	0
3	27.9	24.9	35.1	4.9	7.2	0	0	0	0
4	52.9	0	0	39.1	0	8.0	0	0	0
5	7.8	0	6.1	75.8	0	10.1	0	0	0
6	57.4	0	0	0	0.6	0	0	25.8	16.1

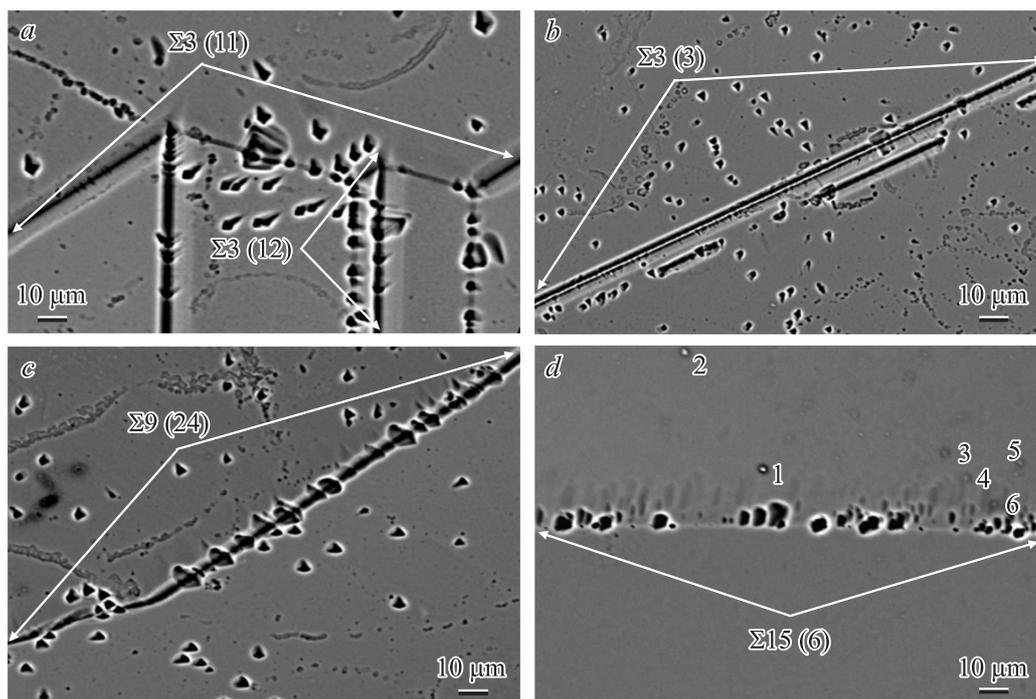


Рис. 2. Изображения в обратно рассеянных электронах различных участков травленной поверхности *m*-Si с границами зерен, пронумерованных согласно рис. 1, *a* и табл. 2: $\Sigma 3$ — границы № 11 и № 12, (*a*); $\Sigma 3$ — граница № 3 (*b*); $\Sigma 9$ — граница № 24 (*c*); $\Sigma 15$ — граница № 6 и преципитаты 1–6 в зерне (*d*).

В режиме вторичных электронов исследовалась поверхность образца, предварительно обработанная в течение 10 с селективным травителем $\text{HF} : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH}$ (в соотношении объемных частей 5 : 10 : 2 соответственно). Исследования структуры травленной поверхности позволили выявить общие тенденции структурных особенностей границ зерен, обуславливающих степень их рекомбинационной активности. Так, специальные границы, относящиеся ко второй категории, представляют собой ровные прямые линии без выраженных нарушений и видимых дефектов. В отличие от них, специальные границы из первой категории не являются на всем протяжении прямыми линиями, имеют локальные изломы, которые хорошо видны при больших увеличениях. Так, стык границ $\Sigma 3$ № 11 и № 12 представляет собой область локального разрыва границы № 11 и сопряженную с ней в присутствии множества дислокаций границу № 12, вдоль которой последовательно расположены дислокационные ямки травления (рис. 2, *a*).

Следует отметить, что именно на этом участке границы № 12 наблюдается наибольший контраст. Граница № 3 также проявляет максимальный контраст в областях присутствия дислокационных ямок травления, расположенных вдоль линии границы (рис. 2, *b*). Непосредственно в областях границ $\Sigma 3$ наблюдается минимальное количество дислокаций, о чем свидетельствуют единичные ямки травления на самих линиях границ и высокая их плотность вблизи границ. Однако электрически активные специальные границы с более

низкой степенью симметрии ($\Sigma 9$, $\Sigma 15$, $\Sigma 27a$ и $\Sigma 27b$) содержат дислокации, плотность которых, судя по ямкам травления, заметно повышается в местах изгибов и изломов (рис. 2, *c, d*).

При исследовании методом электронно-зондового микроанализа представляется возможным наблюдение различных преципитатов и особенностей их расположения в макроструктуре *m*-Si. Так, скопление преципитатов наблюдали в одном из крупных зерен (рис. 2, *d*). Следует отметить, что расположение преципитатов (наиболее крупные из них отмечены на рис. 2, *d*, 1–6) действительно близко к специальной границе № 6, однако в области самой границы подобных преципитатов не обнаружено. Составы преципитатов (1–6) приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 1 и 3, основная часть металлических примесей присутствует в объеме кристалла в виде преципитатов переменного состава. Распределение примесей в структуре *m*-Si происходит преимущественно по областям зерен, вероятнее всего, преципитаты занимают энергетически выгодные позиции в микродефектах (дислокациях, кавернах, порах и т.д.). Непосредственно в областях границ зерен присутствие преципитатов не выявлено.

4. Заключение

Исследования электрических и структурных особенностей границ зерен различных типов в мультикристал-

лическом кремнии, выращенном методом Бриджмена из рафинированного металлургического кремния, позволили определить основные факторы, оказывающие существенное влияние на рекомбинационную активность специальных границ зерен. В местах проявления границами высокой степени электрической активности, о чем свидетельствуют предельные значения контраста, достигающие 20% для границ $\Sigma\{111\}$ и 24% для границ $\Sigma\{110\}$ при комнатной температуре, обнаружено присутствие дислокаций. Внутри зерен наблюдались преципитаты, концентрация которых заметно увеличивалась вблизи границ. Различие в поведении специальных границ в исследуемых образцах от кристаллов mc-Si, выращенных другими методами, может быть обусловлено структурными особенностями самих границ, количеством примесей, присутствующих в исходном материале — металлургическом кремнии, а также условиями сегрегации примесей в данном методе роста mc-Si.

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

Список литературы

- [1] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin, K. Kido, S. Tsurekawa. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5490 (2004).
- [2] S. Tsurekawa, K. Kido, T. Watanabe. *Mater. Sci. Eng. A*, **462**, 61 (2007).
- [3] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang, F. Yin et al. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5490 (2004).
- [4] Zh. Xi, D. Yang, J. Chen, T. Sekiguchi. *Mater. Sci. in Semicond. Proc.*, **9**, 304 (2006).
- [5] Е.Б. Якимов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **3**, 15 (2003).
- [6] Е.В. Yakimov. *J. Phys. Condens. Matter.*, **14** (48), 13 069 (2002).
- [7] S.M. Peshcherova, A.I. Nepomnyashchikh, L.A. Pavlova, I.A. Eliseev, R.V. Presnyakov. *Semiconductors*, **48** (4), 476 (2014).
- [8] B. Cunningham, H. Strunk, D.G. Ast. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 237 (1982).
- [9] J. Chen, B. Chen, T. Sekiguchi, M. Fukuzawa, M. Yamada. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 105 (2008).
- [10] S. Brantov, O. Feklisova, E. Yakimov. *Phys. Status Solidi C*, **8**, 1384 (2011).
- [11] Е.В. Yakimov, O.V. Feklisova, S.K. Brantov. *Sol. St. Phenomena*, **178–179**, 106 (2011).
- [12] J. Chen, T. Sekiguchi, D. Yang. *Phys. Status Solidi C*, **4**, 2908 (2007).

Редактор А.Н. Смирнов

Recombination activity of interfaces in multicrystalline silicon

S.M. Peshcherova*, E.B. Yakimov⁺,
A.I. Nepomnyashchikh*, L.A. Pavlova*,
O.V. Feklisova⁺

* Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch of Russia Academy of Sciences, 664033 Irkutsk, Russia
+ Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials Russia Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russia

Abstract The electrical activity of grain boundaries in multicrystalline silicon, grown from metallurgical silicon by the Brigmen method, was investigated by an electron-beam-induced current method. The main tendencies of the atypical behavior of high local electrical activity of $\Sigma\{111\}$ and $\Sigma\{110\}$ special boundaries are revealed. By the electron backscatter diffraction and X-ray electron probe microanalysis methods the structural features of GBs after selective etching and the character of the impurity distribution in the multicrystalline silicon were defined.