

УДК 543.422.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО МИКРОАНАЛИЗА

© 2011 г. Л. А. Павлова, А. И. Непомнящих, С. М. Пещерова

*Институт геохимии имени А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск, Россия*

Поступила в редакцию 23.03.2011 г.

Методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа исследовались кристаллы мультискремния, выращенные из металлургического рафинированного кремния. Выявлены разновидности межзеренных границ. Установлено, что примесные элементы содержатся в мультискремнии во включениях. Межзеренные границы не содержат примесей, на них не концентрируются присутствующие в мультискремнии элементы. Экспериментально показано, что в однородных областях кристалла время жизни неосновных носителей заряда максимально, а минимальное его значение отвечает областям с многочисленными межзеренными границами.

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с бурным развитием солнечной энергетики в мировой практике образовался колоссальный дефицит кремния. Решение этой проблемы крайне важно в настоящее время и возможно только при использовании нетрадиционных технологий, приводящих к существенному снижению затрат на производство кремния. Одним из наиболее перспективных направлений является прямой синтез мультискремния методами направленной кристаллизации из высокочистого рафинированного металлургического кремния, получаемого из осбоочистых природных кварцитов [1]. В отличие от полупроводникового мультискремний, полученный из металлургического рафинированного кремния, обладает более сложной структурой ввиду содержания в нем различных остаточных примесей. Серьезной проблемой получения кристаллов считается очистка материала от примесей. Для повышения эффективности очистки мультискремния от примесей применен метод направленной кристаллизации из расплава Бриджмена–Стокбаргера [1, 2].

Электрофизические свойства мультискремния в равной степени обуславливаются нарушениями кристаллической структуры материала, а также типом и концентрацией примесей и тем, где и в каком виде эти примеси располагаются [2]. Изучение состава примесей, их распределения и концентрации на различных дефектах в кристаллах позволяет, с учетом ростовых параметров, повысить качество мультискремния. Такие исследования обычно проводятся на микроуровне [3]. Изучение дефектов в структуре кристаллов и определение химического состава вещества во включениях может быть выполнено методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронно-зондового рентгено-

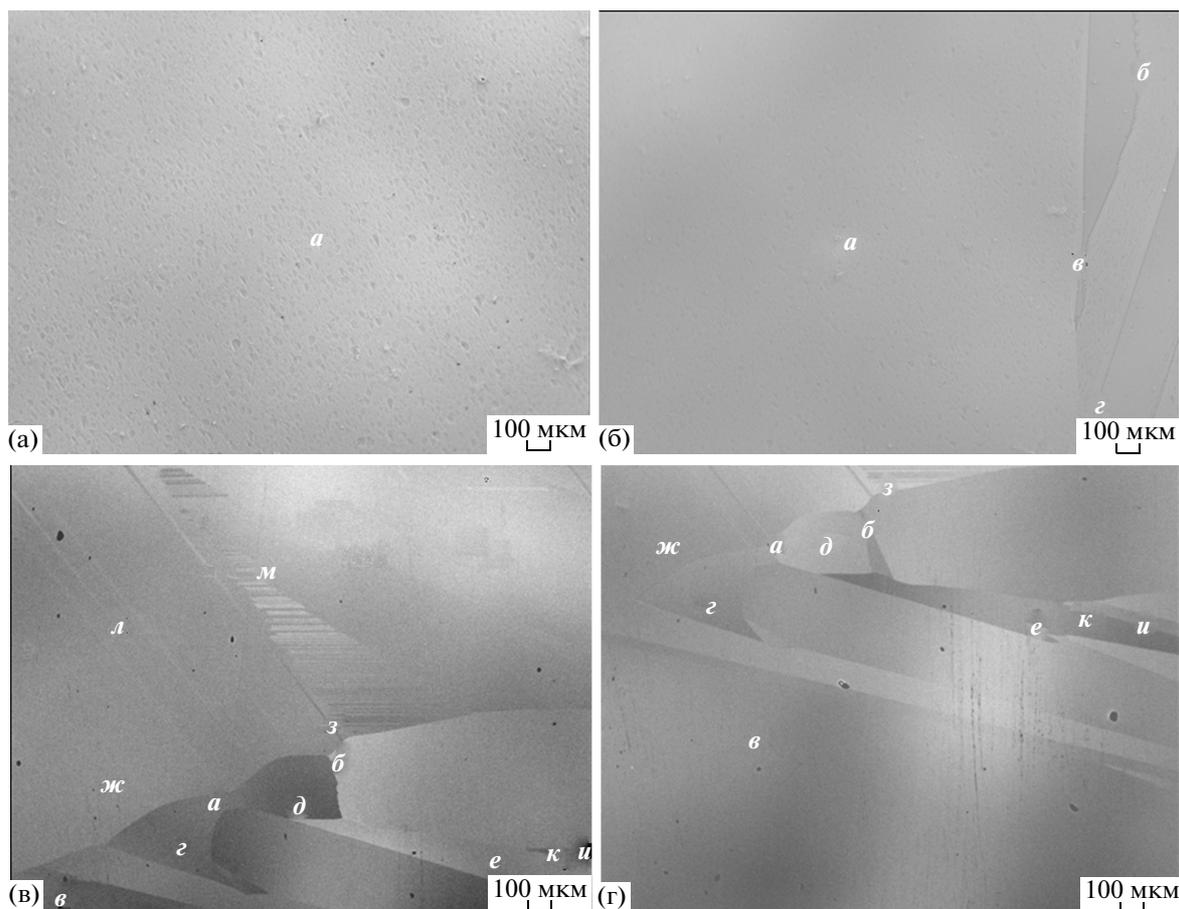
спектрального микроанализа (РСМА), позволяющими выявлять поверхностные эффекты на микроуровне, а также определять химический состав вещества.

### МЕТОДИКА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлографические исследования структуры поверхности кристаллов первоначально проводили с помощью оптического микроскопа. Объектом исследования были образцы мультискремния, выращенные методом Бриджмена из металлургического рафинированного кремния и кремния электронного сорта.

Для изучения методами РЭМ и РСМА поверхность образцов мультискремния механически шлифовали и полировали на алмазных пастах, обезжиривали в  $CCl_4$ , кипятили в дистиллированной воде, обрабатывали полирующим травителем (смесь HF и  $HNO_3$ ) и подвергали химическому кислотному травлению (травитель кремния N для семейств плоскостей {111}, {110} и {100}) согласно стандарту ASTM.

Кристаллы изучали на электронно-зондовых рентгеноспектральных микроанализаторах в режиме электронного микроскопа во вторичных и обратно рассеянных электронах. Использовали для исследований микроанализаторы Superprobe-733 и JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония), которые были укомплектованы энергодисперсионными спектрометрами Sahara (Princeton Gamma-Tech Ltd), EX-84055MU (JEOL Ltd, Япония) и волновыми спектрометрами с кристаллами-анализаторами LDE1, LDE2, TAP, LDEBH, TAPH, PETJ, PETH, LiF и LiFH (в пяти спектрометрах на JXA-8200) и TAP, PET и LiF (в трех



**Рис. 1.** Общий вид полированной поверхности кристаллов мультикремния (изображение в обратно рассеянных электронах): а – бездефектная область (*a*), общий размер более 10 мм; б – бездефектная область (*a*) размером до 10 мм и границы между зернами (*б, в, г*); в и г – два изображения одной и той же области кристалла (*a, б, в, г, д, е, ж, з*), полученные при смещении образца под зондом на 480 мкм.

спектрометрах на Superprobe-733). Карты распределения элементов получали с помощью волновых спектрометров. Идентификацию элементов в исследуемых объектах проводили, используя энергодисперсионные спектрометры.

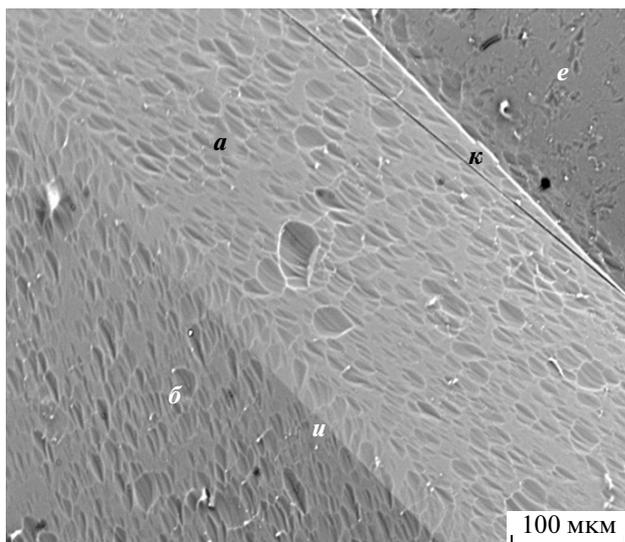
Для измерения времени жизни неосновных носителей заряда в пластинах мультикремния бесконтактным высокочастотным методом использовали прибор “Тауметр 2М”. Расчет объемного времени жизни неосновных носителей заряда осуществлялся по международным стандартам SEMI MF 1535 и MF 28.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Количество межзеренных границ в кристаллах мультикремния неодинаково в разных его частях, это хорошо заметно на изображениях поверхности кристаллов в обратно рассеянных электронах (рис. 1). Чем больше площадь однородной поверхности в кристалле, тем лучшие электрофизические свойства можно от него ожидать [2]. Отдельные зерна в исследованных кристаллах мультикремния, не

имеющие внутренних межзеренных границ, достигают десяти и более миллиметров (рис. 1а – *a*, рис. 1б – *a*; рис. 1г – *в*). В то же время некоторые области кристалла состоят из мелких зерен и отличаются наличием множественных межзеренных границ (рис. 1б – *б, в, г*; рис. 1в – *a, б, г, д, е, ж, з*; рис. 1г – *a, б, в, г, д, е, ж, з, и, к*).

В режиме электронного микроскопа на изображениях поверхности в обратно рассеянных электронах при перемещении образца относительно пучка электронов было замечено изменение яркости изображения одной и той же зоны. Одни и те же области, отмеченные на рисунках 1в и г буквами *a, б, в, г, д, е, ж, з*, имеют разную яркость, что связано с разной кристаллографической ориентацией отдельных зерен мультикремния. Травление поверхности позволяет увидеть геометрию ямок травления отдельных блоков, которая отражает кристаллографическую ориентацию зерен. Эффекты рассеяния электронов на кристаллах разной ориентации отличаются и, соответственно, детектор обратно рассеянных электронов, не меняющий свое положение в



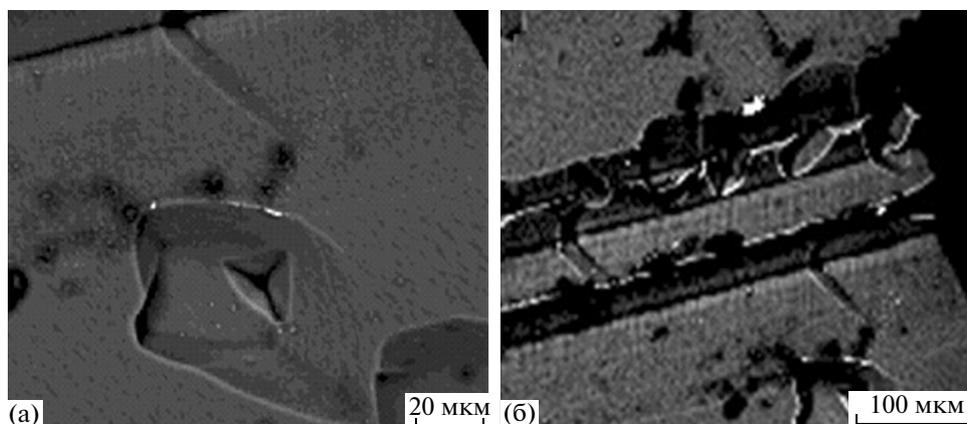
**Рис. 2.** Вид протравленной поверхности кристалла мультискремния (изображение в обратно рассеянных электронах); области *и*, *к*, *е* соответствуют областям полированной поверхности *е*, *и*, *к* на рис. 1г.

приборе, регистрирует разное их количество, что и сказывается на яркости изображения соответствующих зон кристалла. Область протравленной поверхности мультискремния на рис. 2 соответствует зонам, помеченным как *е*, *и*, *к* на рис. 1г. Хорошо видно, что яркость изображения нетравленной поверхности зависит от ориентации ямок травления соответствующей области травленного образца. Таким образом, по изображению в обратно рассеянных электронах можно судить о разной кристаллографической ориентации отдельных зерен мультискремния.

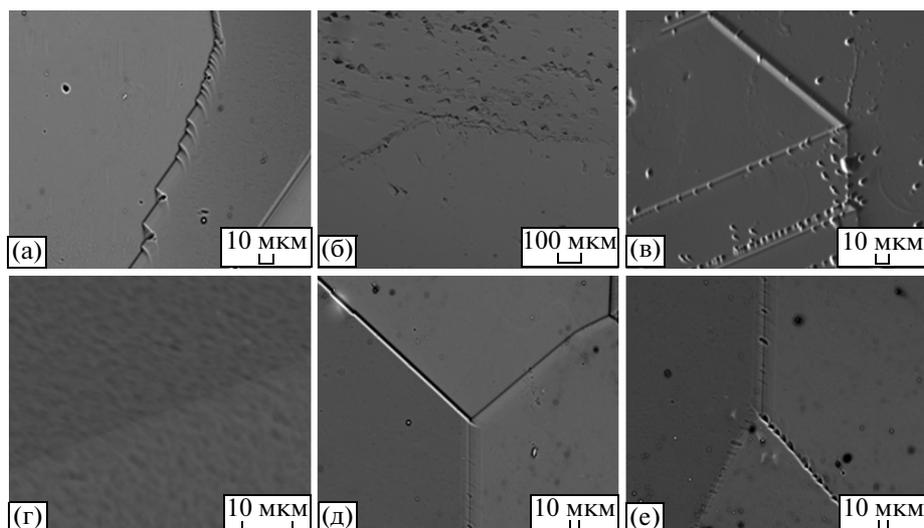
По данным нескольких разных методов определения примесей в мультискремнии [4] в изучаемых кристаллах было установлено содержание следующих элементов (в ppm): В – 9.5; Р – 2.5; Mg – 1.0;

Al – 1.3; Ca – 4; Ti – 0.1; V – 0.01; Cr – 0.02; Mn – 0.01; Fe – 1.2; Co – 0.01; Cu – 0.1; Zn – 0.2; Ge – 0.12; Sr – 0.05; Zr – 0.01; Ni – 0.1; Pb – 0.03. Обнаружить такие концентрации методом РСМА не представляется возможным, поскольку пределы обнаружения для перечисленных элементов не менее 0.00n–0.1 мас. %, и при равномерном распределении в материале их содержание оказывается ниже предела обнаружения метода. Однако практически все эти элементы удалось обнаружить в кристаллах мультискремния в виде включений разных форм микронных размеров: так, включение, содержащее никель, имело размер (мкм) 3 × 12; ванадий – 1 × 2, цинк – 2 × 3; медь – 1.5 × 2; висмут – 1 × 1.2; вольфрам – 3 × 7. Включения с титаном достигали размеров до 1 × 2 мкм; с калием – до 2 × 2.2 мкм; с железом – до 3 × 16 мкм; с кальцием – до 2 × 2.4 мкм; с алюминием – до 8 × 10 и с хромом – до 3 × 16 мкм. Обнаружение именно этих элементов не исключает наличия (также в виде мелких включений) других элементов, которые не попали в данном случае в область исследования. Случайность и непредсказуемость распределения включений обнаруженных элементов делает возможным их отсутствие в навесках при анализе другими методами. Включения, как правило, произвольным образом располагаются в кристалле мультискремния и обнаруживаются только при тщательном поиске их при больших увеличениях (не менее 400–600 крат) как вне границ и дислокаций, так и (крайне редко) в дислокациях (рис. 3а) и на межзеренных границах, декорированных дислокациями (рис. 3б).

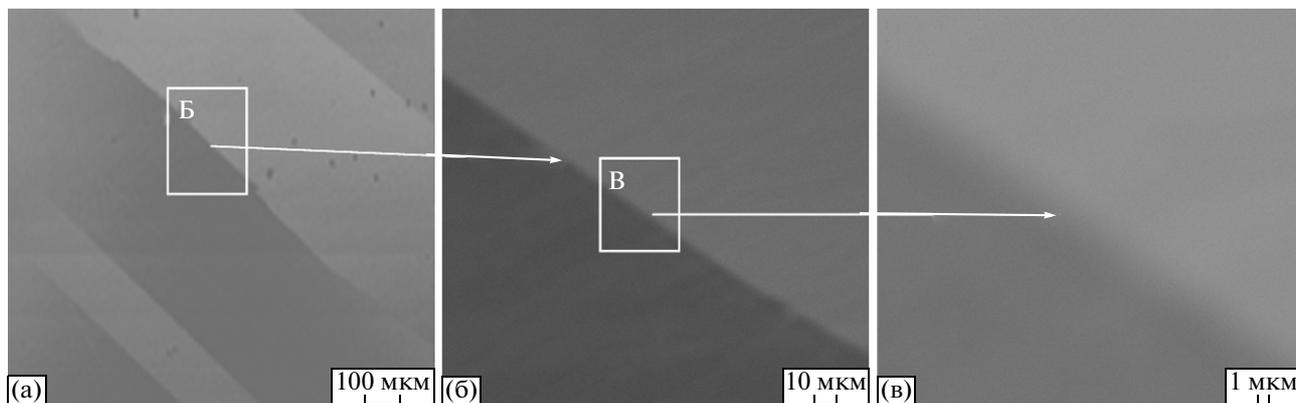
В изученных кристаллах мультискремния встречаются межзеренные границы разного вида (рис. 4): пилообразной формы (рис. 4а), в виде ломаной линии (рис. 4б), но чаще всего границы представляют собой прямые линии (рис. 4в, г, д, е), пересекающиеся под разными углами (рис. 4д и е), а также параллельные друг другу (рис. 1г, границы *к*, *и*). Ширина межзеренных границ изменяется от 0.01–0.1 мкм (рис. 5б, 4г) до 10 мкм (рис. 4е), и даже до 15–20 мкм



**Рис. 3.** Включения железа, обнаруженные в кристаллах мультискремния: а – в месте выхода дислокации; б – на межзеренной границе, декорированной дислокациями. Изображение в обратно рассеянных электронах.



**Рис. 4.** Межзеренные границы в кристаллах мультикремния: а – пилообразной формы, б – в виде ломаной линии; в, г – в виде прямых линий, д, е – в виде прямых линий, пересекающихся под разными углами. Изображение в обратно рассеянных электронах.

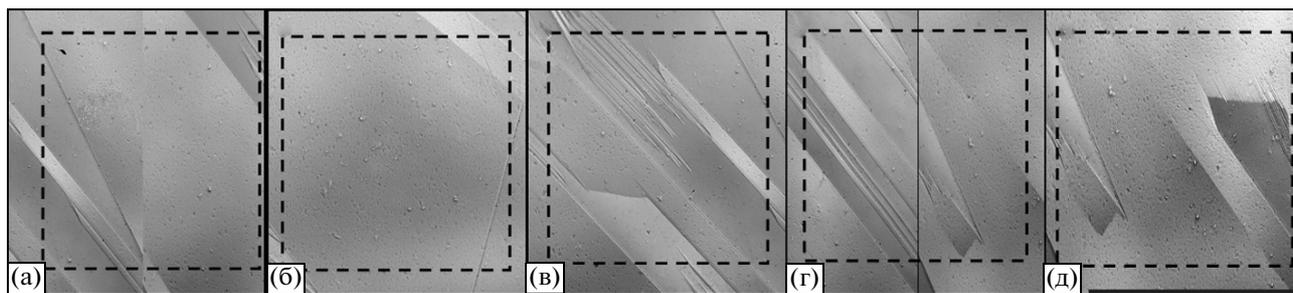


**Рис. 5.** Межзеренные границы в кристаллах мультикремния не содержат примесей: а – площадь поверхности на уровне миллиметров; б – на уровне десятков микрон; в – на уровне одного микрона. Изображение в обратно рассеянных электронах.

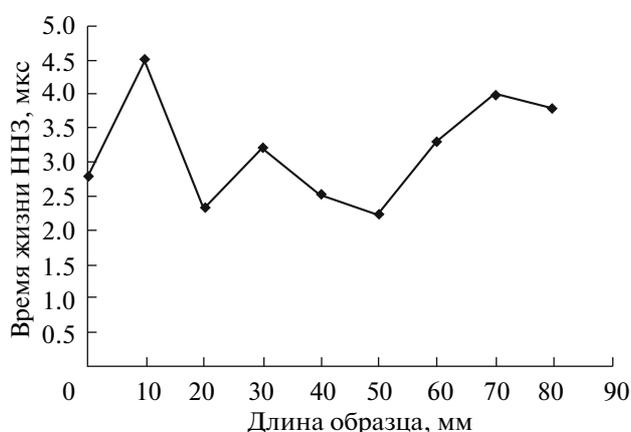
(рис. 4в). Межзеренные границы в исследованных кристаллах свободны от примесей, что наблюдается как при малых (рис. 5а), так и при больших увеличениях (рис. 5б, в).

Наличие в кристалле мультикремния примесей и многочисленных небольших зерен с разной кристаллографической ориентацией ухудшает его электрофизические свойства, в частности снижает время жизни неосновных носителей заряда (ННЗ). Для установления зависимости между временем жизни ННЗ и структурными особенностями мультикремния было измерено время жизни ННЗ вдоль и поперек направления роста кристалла, и в режиме электронного микроскопа изучены области, в которых эти измерения проводились. Основными факторами, ответственными за деградацию времени жизни ННЗ в мультикристаллическом кремнии, оказались структурные несовершенства, а именно,

многочисленные границы между зернами различного типа (рис. 6). Области а и б на рис. 6 соответствуют точкам с координатами (1.0; 4.5) и (7.0; 4.0) на рис. 7, в которых время жизни неосновных носителей заряда максимальное. Минимальным значениям времени жизни ННЗ, измеренным в областях в, г, д (рис. 6), соответствуют точки с координатами (0.0; 2.8), (2.0; 2.3) и (5.0; 2.2) рис. 7. Зависимость приведена для случая изменения времени жизни ННЗ вдоль направления роста кристалла. Аналогичная зависимость получена и в поперечном сечении. Видно, что максимальным значениям времени жизни неосновных носителей заряда соответствуют более однородные области кристалла, не содержащие границ зерен. Минимальные значения связаны с областями кристалла, сосредоточившими в себе многочисленные межзеренные границы. Влияние включений установить не удалось из-за отсутствия



**Рис. 6.** Области химически полированной поверхности кристалла мультикремния, в которых вдоль направления роста кристалла измерено время жизни неосновных носителей заряда. Площадь выделенной области на изображении сопоставима площадью измерительного зонда “Тауметра 2М” и составляет  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Изображение в обратно рассеянных электронах.



**Рис. 7.** Изменение времени жизни ННЗ вдоль направления роста кристалла. Точки на графике соответствуют областям, в которых измерено время жизни: точка с координатами (1.00; 4.50) соответствует измерению в области, выделенной на рис. 7а; (7.00; 4.00) – 7б; (0.00; 2.80) – 7в; (2.00; 2.30) – 7г; (5.00; 2.20) – 7д. Измерения времени жизни ННЗ выполнены на приборе “Тауметр 2М” Пресняковым Р.В.

их на участках, где проводились измерения времени жизни. Это лишний раз подтверждает неравномерное распределение включений по кристаллу и отсутствие их на межзеренных границах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование кристаллов мультикремния методами электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа позволило выявить разновидности межзеренных границ. Установлено, что с большой вероятностью примесные элементы содержатся во включениях. Межзеренные границы и дислокации практически не содержат примесей, на них не концентрируются присутствующие в мультикремнии элементы. Экспериментально установлено, что максимальное значение времени жизни неосновных носителей заряда соответствует однородным областям кристалла мультикремния, а минимальное значение отвечает областям с многочисленными межзеренными границами как в продольном, так и в поперечном сечении кристалла.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Непомнящих А.И., Еремин В.П., Красин Б.А. и др.* // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2002. Т. 4. № 2. С. 16.
2. *Красин Б.А., Непомнящих А.И., Мухачев Ю.С., Пресняков Р.В.* // Изв. ВУЗов. Материалы электронной техники. 2006. Т. 1. С. 73.
3. *Хлопов Д.В., Корбань О.В., Телегина М.В. и др.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. Т. 2. № 1. С. 71.
4. *Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Сокольникова Ю.В. и др.* // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5. № 1. С. 24.

## Investigation of Solar Silicon Multicrystals by Scanning Electron Microscopy and Electron Probe Microanalysis Methods

L. A. Pavlova, A. I. Nepomnyashchikh, S. M. Peshcherova

The multi-silicon crystals grown from metallurgical refined silicon have been investigated by scanning electron microscopy and electron probe microanalysis methods. The varieties of intergranular boundaries have been identified. It was found that the impurities were contained in the inclusions. The intergranular boundaries contained no foreign impurities, and they did not concentrate the elements present in multi-silicon. It was experimentally proved that in homogeneous areas of crystal the lifetime of minority carriers is maximal, and its minimal value corresponded to the areas with numerous intergranular boundaries.