На правах рукописи

**Пещерова Светлана Михайловна**

**Особенности формирования микроструктуры мультикремния, выращенного из рафинированного металлургического кремния**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Иркутск, 2013

Работа выполнена в отделе физики твердотельных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

Доктор физико-математических наук,

профессор, заслуженный деятель науки РФ, Непомнящих Александр Иосифович

**Официальные оппоненты:**

Доктор физико-математических наук

Шкляев Александр Андреевич,

ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук (ИФП СО РАН)

Кандидат физико-математических наук

Брюквина Любовь Ильинична,

старший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского филиала Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ ИЛФ СО РАН)

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Защита состоится 24 сентября 2013 г. в 1400 на заседании диссертационного совета Д 212.074.04 при ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет» по адресу: 664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»

Автореферат разослан «\_\_\_\_» августа 2013 г.



Ученый секретарь

Диссертационного совета Д 212.074.04

канд. физ.-мат. наук, доцент \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Б.В. Мангазеев

**Общая характеристика работы**

**Актуальность темы.** Процессы образования, взаимодействия и распределения дефектов в слитках мультикремния, выращиваемых методом Бриджмена-Стокбаргера обуславливаются, с одной стороны, уровнем содержания примесей в исходном металлургическом кремнии, а с другой – условиями кристаллизации мультикремния. При выращивании мультикремния указанным методом необходимо иметь общее представление и о процессах распределения примесей, и о процессах формирования его макро- и микроструктуры при тех или иных режимах кристаллизации. Поскольку электрофизические свойства мультикремния, определяющие его соответствие требованиям «солнечному» качеству, как известно, являются структурно-чувствительными, то необходимость изучения дефектов и их влияния на электрофизические свойства очевидна. Примеси, присутствующие в металлургическом кремнии, вносят существенный вклад в процессы формирования микроструктуры мультикремния и осложняют тем самым задачу выявления взаимозависимостей условий кристаллизации и соответствующих им структурных и электрофизических свойств мультикремния. Соответственно, комплексные исследования процессов распределения примесей при кристаллизации наряду с исследованиями макро- и микроструктуры и её влияния на электрофизические свойства в настоящий момент считается весьма актуальной задачей, поскольку её решение может значительно улучшить технологию получения мультикремния «солнечного» качества из металлургического кремния.

**Состояние вопроса.** К настоящему времени изучены структурные и электрофизические свойства мультикремния, выращенного из поликристаллического кремния высокой чистоты. Соответственно, вклад примесей в процессы дефектообразования и рекомбинации в мультикремнии исследован недостаточно. Кроме того, нет единого понимания процессов взаимодействия металлических примесей при направленной кристаллизации, поскольку в большинстве случаев их концентрации в слитках мультикремния находятся на пределе обнаружений методов анализа состава вещества. Следовательно, различные методики статистического анализа распределения примесей в слитках мультикремния практически не использовались современными исследователями. Приведенные в литературе частные случаи взаимозависимостей условий направленной кристаллизации и структурных свойств выращиваемых кристаллов относятся к вполне определенным техническим характеристикам ростовых установок и касаются конкретных их усовершенствований в целях получения мультикремния требуемого качества. Проведенные классификации дефектов, в частности границ зёрен, основываются как на теоретических расчетах (моделях), так и на экспериментальных результатах микроскопии и металлографии.

**Основной целью работы является** исследование макро- и микроструктуры мультикремния, а также его электрофизических свойств и химического состава с целью установления условий дефектообразования при направленной кристаллизации и степени влияния на электрофизические свойства различных дефектов, образующихся при определенных условиях кристаллизации. Для реализации данной цели решались следующие задачи:

1. Проведение анализа данных по примесному составу слитков мультикремния, выращенных при различных скоростных и тепловых режимах. Установление зависимостей изменений концентраций примесей в слитках мультикремния от параметров их кристаллизации. Проверка установленных зависимостей статистическими методами обработки данных по концентрациям основных элементов примесей.
2. Изучение распределения примесей в структуре мультикремния.
3. Проведение металлографических исследований с применением методик селективного травления и различных видов микроскопии поверхности (оптической микроскопии в отраженном свете, атомно-силовой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии) для выявления разновидностей протяженных дефектов и микродефектов в мультикремнии.
4. Проведение исследований электрической активности установленных типов дефектов и выявление принципиальных взаимозависимостей электрофизических и структурных свойств мультикремния.

**Методы исследования.** Для достижения цели диссертационной работы использованы: - методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) для определения химического состава вещества (исследования выполнены при использовании оборудования ЦКП СО РАН «Байкальский Аналитический Центр»;

- кластерный метод иерархических дендрограмм и корреляционный метод Спирмена для статистического анализа данных;

- методы металлографического травления и микроскопии (сканирующей электронной, атомно-силовой) для изучения микроструктуры мультикремния;

- методы измерения электрофизических характеристик (времени жизни неравновесных носителей заряда, удельного электрического сопротивления, подвижности и типа проводимости) для выявления электрически активных дефектов.

**Объект исследований:** блоки мультикремния, выращенные из металлургического кремния методом Бриджмена-Стокбаргера.

**Область исследований включает:**

- изучение химического состава мультикремния.

- установление характера распределения примесей.

- изучение макро- и микроструктуры мультикремния и электрофизических свойств.

**Научная новизна работы заключается в следующем:**

1. Выявлено, что при кристаллизации мультикремния методом Бриджмена-Стокбаргера из металлургического кремния происходит формирование микровключений, свойства которых обуславливаются тепловыми и скоростными режимами роста. Многокомпонентные микровключения образуются в областях, где возникает концентрационное переохлаждение, и представляют собой крупные (от 10 мкм) фазы по составу и соотношениям элементов подобные исходным микровключениям в металлургическом кремнии. Малокомпонентные микровключения размерами до 1 мкм характерны для колонной макроструктуры слитков мультикремния, формирующейся в процессе нормального роста.
2. Впервые для изучения свойств микровключений в мультикремнии применён корреляционный метод Спирмена, позволяющий количественно оценивать степень активности примесей при образовании химических соединений между собой по значениям коэффициентов корреляции Спирмена (Rs) и определять вероятные составы микровключений в мультикремнии.
3. Установлены структурные и электрофизические свойства границ зёрен в мультикремнии, в соответствии с которыми проведена классификация границ, позволяющая выявлять области макроструктуры пластин мультикремния с низкими электрофизическими характеристиками.

**На защиту выносятся следующие научные положения:**

1. При направленной кристаллизации металлургического рафинированного кремния происходит формирование многокомпонентных микровключений размерами от 10 микрон, образующихся вследствие концентрационного переохлаждения путем «захвата» кремниевого расплава с присутствующими в нём микровключениями. Формирование малокомпонентных микровключений размерами до 1 микрона происходит в диффузионном слое при нормальном росте кристаллов мультикремния.
2. Значения коэффициентов ранговой корреляции Спирмена (Rs) концентраций элементов примесей в мультикремнии указывают на прямую вероятность образования ими микровключений при различных условиях кристаллизации методом Бриджмена-Стокбаргера.
3. Границы общего типа в мультикремнии разделяют разориентированные на высокий угол зёрна и в меньшей степени ответственны за уменьшение времени жизни неравновесных носителей заряда, чем специальные малоугловые границы, образующиеся внутри зёрен в областях нарушений их колонной макроструктуры.

**Практическая ценность работы:**

Результаты исследований распределения примесей, содержащихся в металлургическом кремнии, и процессов их взаимодействия при кристаллизации мультикремния важны для прогноза формирования требуемой колонной макроструктуры на этапе выбора соответствующих условий, поскольку показано влияние различных скоростных и тепловых режимов на характер распределения примесей в мультикремнии и формирование макроструктуры слитков.

На основании проведенных исследований и установленных зависимостей структурных и электрофизических свойств мультикремния представлены параметры макроструктуры и результаты их воздействия на время жизни неравновесных носителей заряда, позволяющие оценивать качество мультикремния для фотоэлектропреобразователей по параметрам макроструктуры.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались на российских и международных конференциях:

1. III Российское совещание по росту кристаллов и пленок кремния и исследованию их физических свойств и структурного совершенства «Кремний-2006» (Красноярск, 2006).
2. Четвертая Российская конференция с международным участием по физике, материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния и приборных структур на их основе «Кремний-2007» (Москва, 2007).
3. Российская конференция «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2007).
4. V Международная конференция и IV Школа молодых ученых и специалистов «КРЕМНИЙ’08» (Черноголовка, 2008).
5. VI Международная конференция и V школа молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2009» (Новосибирск, 2009).
6. 1-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ» (Новосибирск, 2009).
7. Конференция молодых ученых «Современные проблемы геохимии» (Иркутск, 2009).
8. VII Международная конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «Кремний-2010» (Нижний Новгород, 2010).
9. XXIII Российская конференция по электронной микроскопии (Научный Совет РАН по электронной микроскопии, ИПТМ РАН, ИК РАН, Черноголовка, 2010).
10. XVII Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел (Черноголовка, 2011).
11. IX Международная конференция и VIII школе молодых ученых и специалистов «Si2012» (Санкт-Петербург, 2012).

Результаты по теме диссертации представлены в 14 научных публикациях. В том числе 3 работы в ведущих отечественных журналах, рекомендованных ВАК. **Личный вклад автора** состоит в исследованиях структуры мультикремния методами металлографии, электронной, электронно-зондовой и оптической микроскопии, а также в интерпретации и формулировке результатов экспериментальных исследований и соответствующих защищаемых положений.

**Структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованной литературы и трёх приложений. Основная часть работы изложена на 124 страницах, содержит 27 рисунков, 9 таблиц и списка литературы из 142 библиографических наименований.

**Краткое содержание диссертации**

Во **введении** показана актуальность исследования структурно-химических и электрофизических свойств мультикремния, выращенного методом Бриджмена-Стокбаргера из металлургического кремния, обозначена цель работы и сформулированы задачи диссертации.

В **первой главе** приведён литературный обзор, посвященный выращиванию кристаллов мультикремния методом направленной кристаллизации, современному состоянию исследований макро- и микроструктуры мультикремния, его химических и электрофизических свойств. Проведен анализ существующих данных по влиянию различных дефектов (типов границ зёрен, микродефектов и примесей, дислокаций) на электрофизические свойства мультикремния.

**Вторая глава** посвящена методологическому обеспечению экспериментальных исследований свойств мультикремния.

В **третьей главе** приведены результаты исследований распределения примесей в слитках мультикремния и особенности формирования микровключений в них в зависимости от условий кристаллизации.

Анализ данных примесного состава сырья для выращивания мультикремния, полученных методом ИСП-МС, показал, что в пробах металлургического кремния содержится порядка 2000 ppm металлических примесей, из которых основную массу составляют элементы группы железа, присутствующие в его структуре в виде микровключений устойчивого состава. Изображения поверхности скола металлургического кремния с микровключениями при разных увеличениях (×350 и ×1100) приведены на рис. 1.

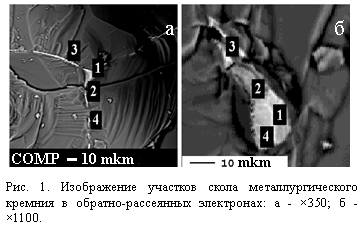


Рис. 1. Изображение участков скола металлургического кремния в обратно-рассеянных электронах: а - ×350; б - ×1100.

Составы микровключений 1-4 определены методом РСМА и приведены в таблице 1. Так, содержание железа в среднем для микровключений составляет 70%, титана и ванадия в сумме – 13%, марганца – 4%, циркония – 5%, никеля – 3%. Элементы Fe, V и Ti сконцентрированы и относительно равномерно распределены в микровключениях, за пределами которых данные элементы не обнаружены.

Таблица 1. Составы микровключений (масс. %), обнаруженных в точках, отмеченных на поверхности скола металлургического рафинированного кремния на рис. 1

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Области | Al | Fe | Ti | V | Cr | Mn | Co | Ni | Cu | Zn | Zr | Na |
| а-1 | 4 | 82,8 | 2,4 | 1,4 | 0,2 | 3,5 | 0 | 2,8 | 0 | 2,5 | 0 | 2,5 |
| а-2 | 2,4 | 68,8 | 8,2 | 3,1 | 0,4 | 3,3 | 1,2 | 4,7 | 1,1 | 0 | 6,4 | 0 |
| а-3 | 2,9 | 78,3 | 5,8 | 2,2 | 0 | 5 | 0 | 4,9 | 0 | 0,6 | 0 | 0 |
| а-4 | 1,3 | 54,8 | 17,3 | 5 | 0,5 | 3,8 | 0,5 | 3,9 | 0 | 0 | 12,7 | 0 |
| б-1 | 1,2 | 73,2 | 8,1 | 4,9 | 0,7 | 3,7 | 0 | 2,9 | 0,6 | 0 | 4,5 | 0 |
| б-2 | 1,2 | 68,2 | 7,7 | 7,4 | 0,4 | 3,8 | 1,7 | 4,1 | 0 | 0,3 | 4,9 | 0 |
| б-3 | 0,9 | 68,6 | 6,9 | 8,8 | 0 | 4,7 | 0,4 | 2,6 | 0 | 0 | 6,7 | 0 |
| б-4 | 1,3 | 66,2 | 8,4 | 8,1 | 0,5 | 5,3 | 0,1 | 2,5 | 0 | 1 | 6,3 | 0 |

Кристаллы мультикремния выращены из металлургического кремния методом Бриджмена-Стокбаргера на установке СЗВН-20 при использовании резистивных графитовых нагревателей двух типов: осесимметричного и неосесимметричного. Далее кристаллы, выращенные в условиях осесимметричного теплового поля, именуются как «симметричные», а кристаллы, выращенные в неосесимметричном тепловом поле – соответственно, «несимметричные». Основные параметры роста исследуемых кристаллов: скорость перемещения тигля Vроста, скорость вращения тигля Vвращ, время выдержки расплава (дегазации) в вакууме T и тип нагревателя указаны в таблице 2.

В качестве сравниваемых параметров при проведении анализа распределения примесей в слитках мультикремния выбраны средние суммарные значения концентраций элементов примесей в пробах, вырезанных через 1 см из центральной части слитка вдоль оси роста в начальных 70% его объема, а также процентные доли этих элементов в средних суммарных значениях концентраций по всем элементам ∑ср (таблица 3). По данным таблицы 3 видно, что концентрации элементов примесей и их соотношения обнаруживают принципиальные различия в кристаллах мультикремния в зависимости от условий их кристаллизации. Анализ данных таблицы 3 и статистические расчеты концентраций примесей во всех исследуемых пробах кристаллов кластерным методом иерархических дендрограмм позволили выделить основные группы кристаллов по концентрациям и соотношениям в них примесных элементов:

1. В кристаллах Крс 10, Крс 11 и Крс 27 определены наиболее высокие значения ∑ср и минимальные процентные содержания в них бора (до 6%), фосфора (до 8%), алюминия (до 8%) и магния (до 1 %).
2. Кристаллам Крс 16 и Крс 30 соответствуют минимальные значения ∑ср из «симметричных» кристаллов, соотношения таких элементов как бор, фосфор и алюминий близки к таковым для «несимметричных» кристаллов.
3. Кристаллы, выращенные в неосесимметричном тепловом поле, Крс 38Н, Крс 39Н, Крс 42Н, Крс 43Н и Крс 44Н отнесены к единой группе, имеют наименьшие для всех кристаллов значения ∑ср и сопоставимы между собой по соотношениям элементов примесей.

Таблица 2. Параметры роста исследуемых кристаллов мультикремния

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| N кристалла | Vроста, см/час | Vвращ., об/мин | T, час | Особые примечания |
| Крс10 | 1,5 | 1 | 1 | Осесимметричный нагреватель |
| Крс11 | 1,5 | 1 | 1 | Осесимметричный нагреватель |
| Крс16 | 0,5 | 1 | 1 | Осесимметричный нагреватель |
| Крс27 | 0,5 | 0,5 | 1,5 | Осесимметричный нагреватель |
| Крс30 | 1 | 0,1 | 1 | Осесимметричный нагреватель |
| Крс38Н | 0,5 | 0,1 | 1,5 | Неосесимметричный нагреватель |
| Крс39Н | 0,5 | 0 | 1,5 | Неосесимметричный нагреватель |
| Крс42Н | 0,5 | 0,1 | 1,5 | Неосесимметричный нагреватель |
| Крс43Н | 0,5 | 0 | 1,5 | Неосесимметричный нагреватель |
| Крс44Н | 0,5 | 0,2 | 1,5 | Неосесимметричный нагреватель |

Таблица 3. Средние суммарные значения концентраций элементов примесей в кристаллах мультикремния (ppm) и процентный вклад элементов в среднее суммарное значение концентраций всех примесей (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Эл-т** | **B** | **Al** | **P** | **Ti** | **Cr** | **Mn** | **Co** | **Fe** | **Ni** | **Cu** | **Ca** | **V** | **Mg** | **Zn** | **∑ср** |
| **Крс10**  **%** | 12,5  **1** | 54,2  **6** | 25,5  **3** | 70,4  **8** | 2,8  **0** | 29,7  **3** | 0,6  **0** | 625,8  **67** | 22,8  **2** | 3,5  **0** | 35,1  **4** | 60,8  **6** | 0,7  **0** | 0,1  **0** | **944,5** |
| **Крс11**  **%** | 12,3  **2** | 41,3  **8** | 28,0  **4** | 45,6  **7** | 1,6  **0** | 19,9  **3** | 0,4  **0** | 391,4  **63** | 15,4  **2** | 2,6  **0** | 30,5  **5** | 38,5  **6** | 0,9  **0** | 3,1  **0** | **631,5** |
| **Крс30**  **%** | 11,4  **25** | 5,0  **11** | 24,9  **53** | 1,0  **2** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 1,6  **3** | 0,1  **0** | 0,2  **0** | 3,0  **6** | 0,1  **0** | 0,1  **0** | 0,1  **0** | **47,6** |
| **Крс27**  **%** | 6,0  **6** | 3,5  **3** | 8,3  **8** | 0,7  **1** | 0,1  **0** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 2,1  **2** | 0,1  **0** | 0,2  **0** | 86,1  **79** | 0,0  **0** | 0,7  **1** | 0,2  **0** | **108,0** |
| **Крс16**  **%** | 12,8  **29** | 7,8  **17** | 14,2  **33** | 1,8  **4** | 0,1  **0** | 0,1  **0** | 0,0  **0** | 5,1  **11** | 0,1  **0** | 0,6  **1** | 0,1  **0** | 0,0  **0** | 1,3  **3** | 1,1  **2** | **45,2** |
| **Крс38Н**  **%** | 8,7  **26** | 4,1  **12** | 11,5  **35** | 3,4  **10** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 1,5  **4** | 0,3  **1** | 0,2  **0** | 2,9  **9** | 0,0  **0** | 0,8  **2** | 0,2  **1** | **33,4** |
| **Крс39Н**  **%** | 10,0  **31** | 3,2  **10** | 9,6  **30** | 2,7  **9** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 1,2  **4** | 0,4  **1** | 0,2  **1** | 2,9  **9** | 0,0  **0** | 1,1  **4** | 0,2  **1** | **31,7** |
| **Крс43Н**  **%** | 11,2  **30** | 7,3  **20** | 10,1  **27** | 0,6  **2** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 3,5  **9** | 0,2  **1** | 0,5  **1** | 2,4  **7** | 0,0  **0** | 0,9  **2** | 0,2  **1** | **37,0** |
| **Крс44Н**  **%** | 10,3  **28** | 6,0  **16** | 3,1  **9** | 0,5  **1** | 0,0  **0** | 0,1  **0** | 0,0  **0** | 11,9  **34** | 0,1  **0** | 0,3  **1** | 3,0  **8** | 0,0  **0** | 0,8  **2** | 0,2  **1** | **36,3** |
| **Крс42Н**  **%** | 13,0  **32** | 5,0  **12** | 10,0  **24** | 1,0  **3** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 0,0  **0** | 3,1  **7** | 0,2  **0** | 0,5  **1** | 7,5  **18** | 0,0  **0** | 1,0  **2** | 0,2  **1** | **41,6** |

Так, при сравнении параметров кристаллизации кристаллов, составляющих отдельные группы (например, Крс 16 и Крс 30), очевидно, что не только скоростные режимы определяют основные сходства и различия кристаллов, но и режимы конвекции, ответственные за процессы взаимодействия элементов примесей между собой и кремнием. С помощью корреляционного анализа данных по методу Спирмена выявлены связи между концентрациями элементов-примесей в кристаллах из первой и третьей групп. Коэффициент корреляции относится к непараметрическим показателям связи между переменными и определяет степень активности связи порядковых признаков, которые в этом случае представляют ранги сравниваемых величин. Ранговый коэффициент линейной корреляции Спирмена рассчитывается по формуле (1):

,

(1)



где n – количество ранжируемых признаков; D2 – сумма квадратов разностей рангов.

Значения коэффициентов определялось с помощью программы «Statistika».

Из данных таблицы 4 следует, что в «симметричных» кристаллах в высокой степени взаимосвязаны содержания всех элементов, кроме Mg-Pb (Rs=0,69) и Pb-Zn (Rs=0,48) и Zn-Cr (Rs=0,27), их коэффициенты корреляций ниже, чем у остальных возможных пар элементов. Коэффициент корреляции пары B-P соответствует значению 0,72, которое является максимальным для всех возможных вариантов пар с этими элементами.

Таблица 4. Значения коэффициентов ранговой корреляции Спирмена для элементов примесей в «несимметричных» и «симметричных» кристаллах мультикремния

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **B** | **Al** | **Mg** | **P** | **Ca** | **Ti** | **V** | **Cr** | **Mn** | **Fe** | **Co** | **Ni** | **Cu** | **Zn** | **Zr** | **Pb** |
| **B** | - | 0,6 | 0,15 | 0,72 | 0,52 | 0,53 | 0,54 | 0,6 | 0,58 | 0,56 | 0,58 | 0,58 | 0,52 | 0,32 | 0,54 | -0,13 |
| **Al** | 0,55 |  | 0,06 | 0,63 | 0,93 | 0,93 | 0,92 | 0,88 | 0,95 | 0,95 | 0,93 | 0,94 | 0,94 | 0,53 | 0,93 | 0,11 |
| **Mg** | 0,25 | 0,28 |  | 0,32 | 0,13 | -0,03 | -0,07 | -0,0007 | 0,01 | -0,1 | 0,04 | 0,001 | 0,08 | 0,39 | -0,001 | 0,69 |
| **P** | 0,26 | 0,06 | 0,21 |  | 0,56 | 0,49 | 0,49 | 0,43 | 0,53 | 0,51 | 0,49 | 0,51 | 0,5 | 0,46 | 0,49 | 0,08 |
| **Ca** | 0,5 | 0,19 | 0,3 | -0,006 |  | 0,92 | 0,9 | 0,87 | 0,94 | 0,94 | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,56 | 0,93 | 0,15 |
| **Ti** | -0,03 | 0,31 | 0,25 | 0,22 | -0,36 |  | 0,96 | 0,91 | 0,96 | 0,96 | 0,95 | 0,96 | 0,95 | 0,4 | 0,97 | 0,08 |
| **V** | 0,47 | 0,43 | 0,11 | 0,18 | 0,11 | 0,28 |  | 0,89 | 0,96 | 0,96 | 0,95 | 0,96 | 0,96 | 0,38 | 0,98 | 0,05 |
| **Cr** | 0,26 | 0,39 | 0,17 | 0,2 | -0,13 | 0,69 | 0,56 |  | 0,92 | 0,94 | 0,95 | 0,94 | 0,89 | 0,27 | 0,90 | -0,05 |
| **Mn** | 0,59 | 0,62 | 0,24 | 0,23 | 0,41 | 0,21 | 0,47 | 0,45 |  | 0,99 | 0,98 | 0,98 | 0,97 | 0,45 | 0,98 | 0,04 |
| **Fe** | 0,65 | 0,76 | 0,29 | 0,15 | 0,39 | 0,2 | 0,63 | 0,4 | 0,85 |  | 0,99 | 0,99 | 0,97 | 0,41 | 0,98 | 0,04 |
| **Co** | 0,53 | 0,59 | 0,42 | 0,24 | 0,27 | 0,27 | 0,61 | 0,55 | 0,6 | 0,68 |  | 0,98 | 0,94 | 0,39 | 0,96 | 0,02 |
| **Ni** | 0,26 | 0,31 | 0,06 | 0,08 | -0,13 | 0,55 | 0,34 | 0,66 | 0,26 | 0,23 | 0,38 |  | 0,95 | 0,38 | 0,97 | 0,02 |
| **Cu** | 0,71 | 0,59 | 0,17 | -0,01 | 0,37 | 0,02 | 0,44 | 0,31 | 0,65 | 0,73 | 0,46 | 0,39 |  | 0,44 | 0,97 | 0,09 |
| **Zn** | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |  | 0,42 | 0,48 |
| **Zr** | 0,46 | 0,69 | 0,57 | 0,34 | 0,03 | 0,69 | 0,35 | 0,53 | 0,34 | 0,53 | 0,5 | 0,16 | 0,22 | - |  | 0,04 |

Примечание:

0,69

- коэффициенты корреляции для «симметричных» кристаллов

0,19

- коэффициенты корреляции для «несимметричных» кристаллов

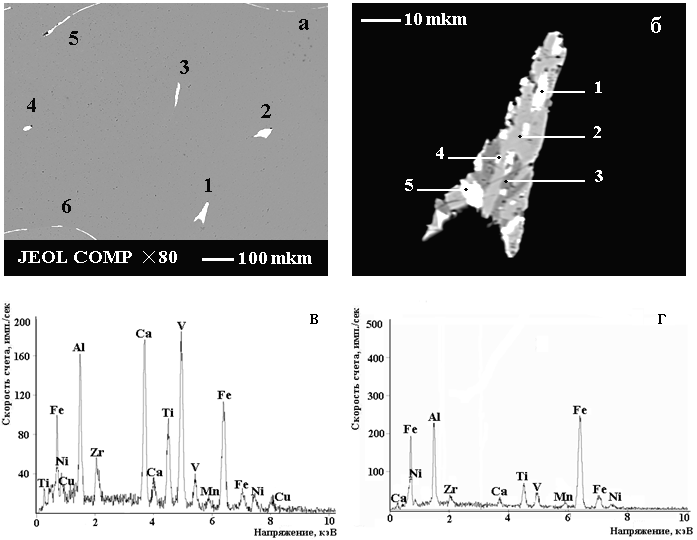
В «несимметричных» кристаллах коэффициенты корреляции ниже, чем в «симметричных»: максимальные значения Rs свойственны Fe и Mn (0,85), Fe и Al (0,76), Fe и Сu (0,73), Cu и B (0,71). Фосфор в несимметричных кристаллах не вступает во взаимодействие ни с одним элементом, а в «симметричных» кристаллах коэффициенты корреляции фосфора с элементами являются значимыми. Титан также имеет низкие коэффициенты корреляции со всеми элементами, кроме Сr, Ni и Zr. Бор, наоборот, не взаимодействует с Ti, Cr, Ni, а также с элементами Mg и Р. В целом можно заключить, что характер поведения элементов P, B, Fe, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Mg и Zr в «несимметричных» кристаллах мультикремния принципиально отличается от такового в «симметричных» кристаллах мультикремния.

В «несимметричных» кристаллах взаимосвязь содержания микроэлементов заметно слабее, чем в «симметричных». Таким образом, с помощью статистического анализа данных по концентрациям элементов-примесей в мультикремнии методом Спирмена можно выявлять вероятные составы микровключений.

С помощью метода РСМА изучены свойства микровключений в кристаллах мультикремния, выращенных при различных условиях. Микровключения различны между собой по составам и размерам, а также по характеру их распределения в структуре мультикремния. Микровключения в «симметричных» кристаллах мультикремния можно разделить на два типа: железосодержащие микровключения, которые являются многокомпонентными, и малокомпонентные микровключения без железа, состоящие из трех и менее элементов. Присутствие в микровключениях «симметричных» кристаллов железа предопределяет их размер и расположение в структуре мультикремния. Микровключения с железом преобладают количественно, располагаются они преимущественно на границах зерен и в микротрещинах, образованных микродефектами, имеют схожий состав и принцип расположения в них элементов. На примере микровключений, наблюдаемых в одной из проб мультикремния Крс10, показаны связи значений коэффициентов корреляции с составами микровключений. На Рис. 2 представлены изображения в обратно-рассеянных электронах: (а) - полированной поверхности с микровключениями 1-6,(б) - микровключение 1 (рис. 1, а) при увеличении ×1100, а также спектры (в, г) рентгеновского излучения, полученные в микровключениях 1 и 2 (а).

По спектрам элементов многокомпонентных микровключений 1 и 2, изображенных на рис. 2 (в, г), видно, что данные микровключения имеют сходные составы. Пропорции элементов во включениях неизменны: основную часть состава микровключений занимает железо, порядка 40% составляют ванадий и титан, около 15% - алюминий и никель. Элементы, входящие в состав многокомпонентных микровключений, имеют наиболее высокие коэффициенты корреляции для «симметричных» кристаллов (табл. 4). Исходя из того, что относительные элементные составы микровключений в металлургическом рафинированном кремнии и многокомпонентных микровключений подобны, можно заключить, что многокомпонентные микровключения относятся к первичным микровключениям. Элементы состава исходных микровключений в металлургическом кремнии при его плавлении находятся вблизи друг от друга и при неэффективном перемешивании расплава накапливаются перед фронтом кристаллизации. Захваченный фронтом объем кремниевого расплава с элементами микровключений кристаллизуется таким образом, что атомы кремния принимают активное участие в образовании собственной структуры мультикремния, в то время как элементы примесей агломерируются в микровключения устойчивого состава. Также видно, что в составе многокомпонентных микровключений отсутствуют кремний и элементы-окислители, что указывает на их принадлежность к интерметаллидам. Характерное соотношение элементов состава для многокомпонентных микровключений обуславливается коэффициентами сегрегации соответствующих элементов. Составы микровключений 1-6 (рис. 2) приведены в таблице 5.

Рис. 2. Виды составов микровключений, исследуемые методом РСМА: а – изображение (в обратно-рассеянных электронах)поверхности мультикремния Крс10 с микровключениями, б – микровключение 1 (а) при увеличении ×1100; в, г – спектры составов микровключений 1 и 2, соответственно.



Основными элементами составов микровключений являются железо, титан, ванадий и алюминий. В случае, если элементы Tiи V в сумме составляют более 70% в отдельно взятой области микровключения и находятся в соотношении 1:2, элемент Fe в данной области не превышает 12%, алюминий – 5%. Если же преобладающим элементом состава является железо, точнее соединения Fe-Ti или Fe-Al, то содержание элемента Vв этих областях минимально. Поскольку микровключения неоднородны по своему составу, в таблице 5 приведены данные по нескольким измерениям, сделанным в разных областях микровключений. Соседние с многокомпонентными микровключениями области максимально очищены от примесей, то есть на 99,9% состоят из кремния.

Таблица 5. Составы микровключений и их областей на поверхности мультикремния

Крс10 (%, масс.).

| **Область** | **Al** | **Fe** | **Ti** | **V** | **Cr** | **Mn** | **Co** | **Ni** | **Cu** | **Ca** | **Zn** | **Zr** |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| a-1(б-1) | 8,9 | 48,5 | 19,2 | 1,1 | 0 | 2,3 | 1,2 | 3,6 | 0 | 0 | 1,1 | 13,8 |
| a-1(б-2) | 13,6 | 63,3 | 9 | 0,5 | 0 | 3,6 | 0,7 | 5,4 | 0,7 | 2,8 | 0 | 0 |
| a-1(б-3) | 3,7 | 12,9 | 25,7 | 53,1 | 0,8 | 0,9 | 0 | 2,9 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| a-1(б-4) | 4,9 | 11,9 | 24,2 | 53,6 | 1,4 | 3,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| a-1(б-5) | 4,3 | 7,6 | 23,3 | 55,9 | 2,6 | 4 | 0 | 0 | 0 | 0,7 | 1,3 | 0 |
| a-2(1) | 4,6 | 10,1 | 23,9 | 52,1 | 1,8 | 5,6 | 0,4 | 0,7 | 0,6 | 0 | 0 | 0 |
| a-2(2) | 0,1 | 28,1 | 3,43 | 0 | 2,3 | 0,3 | 0 | 7,9 | 31,1 | 26,7 | 0 | 0 |
| a-2(3) | 7,9 | 88,4 | 0,1 | 0 | 0,1 | 2,4 | 0,4 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0 |
| a-3(1) | 45,9 | 38,6 | 0 | 0 | 0 | 1,9 | 3,5 | 0,6 | 0 | 8,6 | 0,6 | 0 |
| a-3(2) | 17,4 | 58 | 14,7 | 0 | 0,6 | 2 | 1,4 | 5,8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| a-4(1) | 8,1 | 84,1 | 0,9 | 1 | 0,9 | 3,2 | 0 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| a-4(2) | 5,9 | 22,7 | 19,2 | 44,7 | 2 | 4,8 | 0 | 0,4 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| a-5(1) | 7,9 | 87,1 | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 3,4 | 0 | 0,3 | 0,4 | 0 | 0 | 0 |
| a-5(2) | 3,3 | 10 | 27,6 | 48,8 | 2,4 | 5,5 | 0 | 1,2 | 0 | 0 | 0,9 | 0 |
| a-5(3) | 4,3 | 36,4 | 26,9 | 12,2 | 1 | 2,9 | 0 | 2,7 | 0,1 | 0 | 1 | 12,3 |
| a-6(1) | 11,1 | 58,1 | 9,8 | 0,3 | 0 | 3,4 | 0 | 4,9 | 0,3 | 2,7 | 0,5 | 8,6 |
| a-6(2) | 11,2 | 60,3 | 10,1 | 0,5 | 0 | 2,4 | 0 | 2,8 | 0,2 | 2,1 | 0,2 | 9,7 |
| a-6(3) | 23,7 | 60,3 | 1,7 | 3,7 | 0,3 | 3,5 | 0,9 | 2 | 0 | 3,6 | 0 | 0 |

В «несимметричных» кристаллах исследование микровключений методом РСМА связано с определенными трудностями, обусловленными характерными для малокомпонентных включений малыми размерами и невысокими концентрациями элементов примесей для данного метода. На изображениях поверхностей скола пробы кристалла мультикремния Крс44Н можно наблюдать микровключения (рис. 3), составы которых указаны в таблице 6.

б

а

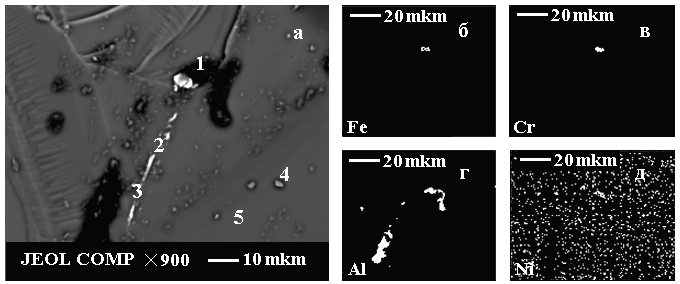


Рис. 3. Изображения в обратно-рассеянных электронах поверхности пробы мультикремния Крс44Н: а – поверхность скола; б, в, г, д - распределение элементов примесей Fe, Cr, Al, Ni, соответственно, по поверхности скола в рентгеновских лучах.

Ti

На поверхности скола Крс44Н (рис. 3, а) видно, что наиболее крупные микровключения расположены на границе зёрен, тогда как более мелкие включения (в том числе включения алюминия) рассредоточены в областях зерен. Поскольку площадь измеряющего зонда во многих случаях существенно превышает размер анализируемого малокомпонентного микровключения (до 1 микрона), основной элемент (Si) захватывается из матрицы и неизбежно входит в рассчитываемый состав микровключения. При интенсивном перемешивании расплава в условиях неосесимметричного теплового поля элементы примесей могут быть удалены друг от друга конвективными потоками, что препятствует их накоплению перед фронтом кристаллизации и возникновению концентрационного переохлаждения. Формирование малокомпонентных микровключений происходит в мультикремнии при его остывании, то есть они являются вторичными микровключениями. Так, при температуре кристаллизации объема расплавленного кремния с растворенными в нем элементами примесей, последние могут принимать участие в формировании структуры мультикремния. При уменьшении температуры они формируются в отдельные микровключения преимущественно шарообразной формы.

Таблица 6. Составы включений на поверхности скола Крс44Н (%масс)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Comments** | **Al** | **Fe** | **Ti** | **V** | **Cr** | **Co** | **Ni** | **Cu** | **Zn** | **Si** | **О** |
| а-1 | 8,5 | 48,5 | 0 | 0 | 7,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 12,67 | 22,4 |
| а-2 | 0 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 98,4 | 0 |
| а-3 | 0 | 4,4 | 0,3 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 99,4 | 0 |
| а-4 | 0 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,3 | 98,8 | 0 |
| а-5 | 0 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 99,3 | 0 |

При сравнении составов микровключений в «симметричных» и «несимметричных» кристаллах очевидно принципиальное различие процессов взаимодействия элементов примесей, которое особенно хорошо заметно при сравнении железосодержащих микровключений. Так, микровключение №1 (рис. 3, а) согласно данным таблицы 6 на 48,5 % состоит из железа, основными его компонентами также являются алюминий, хром и кислород. Основным отличием малокомпонентных микровключений от многокомпонентных является содержание элементов V, Ti, Ni, Co и Mn, характерных для многокомпонентных микровключений «симметричных» кристаллов. Содержание данных элементов во включениях «несимметричных» кристаллов определено на уровне фоновых концентраций и не превышает 1%. Несмотря на незначительные концентрации перечисленных элементов во включениях, вероятность их присутствия в непосредственной близости друг от друга хорошо согласуется с коэффициентами их корреляции (Rs), рассчитанными для «несимметричных» кристаллов мультикремния.

В **четвёртой главе** приводятся результаты исследований зёренно-граничной структуры мультикремния.

Исследованы кристаллы мультикремния с различным содержанием примесей, обусловленным выбором исходного материала для направленной кристаллизации. Кристалл Крс 145 выращен из скрапа полупроводникового кремния, кристалл Крс 10 – из металлургического кремния.Для исследования электрической активности протяженных дефектов были сделаны дискретные измерения эффективного времени жизни ННЗ в объеме слитков мультикремния. Эффективное время жизни ННЗ измерялось на установке «Тауметр-2М» бесконтактным СВЧ-резонаторным методом по кривой затухания фотопроводимости. Генерация фотоносителей осуществлялась воздействием импульсного лазерного излучения длиной волны 1,06 мкм на исследуемую область мультикремния. Измерения эффективного времени жизни ННЗ выполнялись по стандарту МF1535. Регистрировались значения времени жизни ННЗ, соответствующие последовательно расположенным областям поверхности МК (2×2 мм2), соизмеримым с диаметром светового пятна. Основными критериями выделения типов границ зёрен в мультикремнии являлись закономерности изменений распределения времени жизни ННЗ в объеме мультикремния и особенности дефектно-чувствительного рельефа, выявленные с помощью РСМА и атомно-силового микроскопа после металлографического многостадийного травления. Регистрировались топографические особенности рельефа поверхностей кристаллов мультикремния, обработанных в селективном травителе. Для исследований морфологических особенностей образцы мультикремния были механически полированы алмазной пастой с последующей обработкой в полирующем травителе (HF, HNO3) в течение 2-3 минут при комнатной температуре. Время селективного кислотного травления подбиралось экспериментальным путем (многостадийное послойное травление в течение 2 минут, травитель Дэша), для образцов мультикремния в зависимости от концентрации примесей в них составляло: 20 минут травления для мультикремния из скрапа, 2-4 минуты для мультикремния из металлургического сырья. Цель травления заключалась в формировании дефектно-чувствительного рельефа исследуемой поверхности для дальнейшего изучения и выделения типов границ зерен в мультикремнии методами РСМА и атомно-силовой микроскопии. Измерения τ ННЗ проведены на поверхностях образцов продольного распила МК в направлении оси роста слитков. На рис. 4 представлены сканированные изображения фрагментов поверхностей образцов Крс145и Крс 10 с различными вариантами макроструктур, соответствующих измеренным в них значениям времени жизни ННЗ.

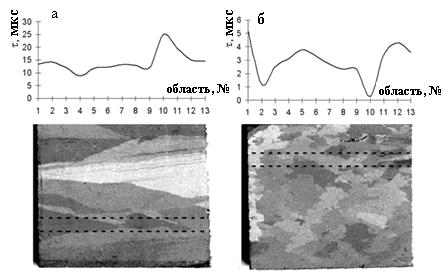


Рис. 4. Распределение времени жизни ННЗ в областях 1-13 (обозначены пунктиром на изображениях образцов) в направлении оси роста слитков: а – Крс 145; б – Крс 10.

Для макроструктуры образца Крс 145 (рис. 4, а) характерны ровные колонны крупных кристаллитов с непрерывными прямолинейными границами. Подобная структура занимает более 80% объема слитка. Среднее значение времени жизни ННЗ, измеренного вдоль указанного на рис. 4 (а) направления, составляет 14,2 мкс. На соответствующем графике видно, что резкие изменения величины τ ННЗ наблюдаются в областях № 4 (τmin=8,8 мкс) и № 10 (τmax=25 мкс). На изображении поверхности кристалла Крс 145 (рис. 4, а) видно, что область №4 не имеет видимых границ зерен, поскольку целиком принадлежит крупному кристаллиту, область №10, наоборот, включает в себя отдельные зерна и, соответственно, их границы. В Крс 10 (рис. 4, б) среднее значение τ ННЗ в разы меньше, чем в Крс 145, и составляет 2,9 мкс. В областях № 10 и № 12 зарегистрированы минимальное (τmin=0,3 мкс) и максимальное (τmax=4,3 мкс) значения времени жизни ННЗ, соответственно. Также как и в Крс 145, область с наименьшим значением времени жизни ННЗ содержит меньшее количество видимых на изображении макроструктуры образца границ зёрен: область № 10 включает в себя три зерна, область № 12 – пять зёрен (рис. 4, б).Границы, разделяющие соседние зёрна, разориентированы относительно друг друга и плоскости, параллельной направлению роста, на угол, превышающий (5-7)0, считаются границами общего типа (ОГ). Поскольку разориентация соседних кристаллитов на поверхности, обработанной 10%-ым водным раствором KOH, выражается в виде контрастности серого цвета зёрен, на поверхности МК хорошо видны границы общего типа. На изображениях макроструктуры МК (рис. 4, а, б) они представляют собой границы изменений интенсивности серого цвета. Установлено, что наименьший вклад в процессы рекомбинации в макроструктуре мультикремния вносят границы общего типа, в то время как основные дефекты, ответственные за деградацию времени жизни ННЗ, присутствуют в областях зёрен мультикремния.

Определены параметры ориентации зёрен с помощью РЭМ для выявления границ общего типа в мультикремнии. Зёренная структура кристаллов мультикремния исследована методами РСМА (электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализатор JEOL JXA8200), РЭМ (растровый электронный микроскоп Quanta 200) и методом компьютерного анализа линий Кикучи (картин дифракции отраженных электронов) (растровый электронный микроскоп GEMINI 1530 VP (LEO), оснащенный системой регистрации картин ДОЭ и программным обеспечением Channel 5 для их обработки). Для исследований структуры шлифованных микрокорундом № 28 плоскопараллельных образцов мультикремния в режиме обратно-рассеянных электронов методом РСМА поверхности полировали алмазными пастами. При анализе текстуры полированной поверхности регистрировали размеры и степень контрастности зёрен, а также выявляли области зёрен с наиболее выраженным контрастом изображения для последующего установления параметров разориентации зёренной структуры и соответствующих типов границ. С помощью растровой электронной микроскопии исследовали структуру зёрен с выраженным контрастом. Для определения степени разориентации зёрен применяли ориентационно-чувствительное щелочное травление в 10%-ом водном растворе КОН в течение 10 минут. На изображениях полированной и травленой поверхностей мультикремния в режиме обратно-рассеянных электронов (рис. 5, а, б) видно, что границы изменения контрастности изображения элементов структуры на полированной поверхности мультикремния Крс 10 соответствуют реальным границам зёрен, выявленным при травлении на исследуемом участке поверхности.

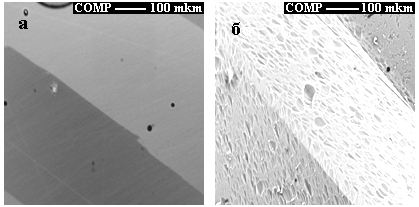


Рис. 5. Изображения поверхности мультикремния в обратно-рассеянных электронах

а) полированной алмазной пастой; б) обработанной в щелочном травителе.

Об изменениях параметров кристаллической структуры от зерна к зерну можно также судить по виду и взаиморасположению фигур травления: на рис. 5 (б) в зерне слева направление ямок травления явно не совпадает с таковым в правом зерне. Более подробную информацию о строении зёрен удалось получить при высоких увеличениях в электронном микроскопе. Изображения поверхности мультикремния при высоких увеличениях после щелочного травления показаны на рис. 6 (а, б), соответственно. Фигуры травления представляют собой призматические колонны, относительно схожие между собой по форме и размерам. На рис. 6 (а) изображен фрагмент поверхности, включающий в себя два зерна и границу между ними. Текстуры соседних зёрен отличаются лишь направленностью колонн, что хорошо видно на рис. 6 (б) при большем увеличении фрагмента границы и приграничных участков поверхности. Подобные явления наблюдались по всей травленой поверхности образца мультикремния: в области отдельного зерна фигуры травления сохраняют единое направление, границы зёрен представляют собой области смены направленности колонн. При помощи анализа распределения линий Кикучи, образованных дифракционной картиной отражения электронов от полированной поверхности мультикремния Крс 44Н, получены ориентационно-чувствительные изображения зёрен на анализируемом участке поверхности и значения углов разориентации соседних зёрен вдоль линии профиля сканирования (Рис. 7, б, в).

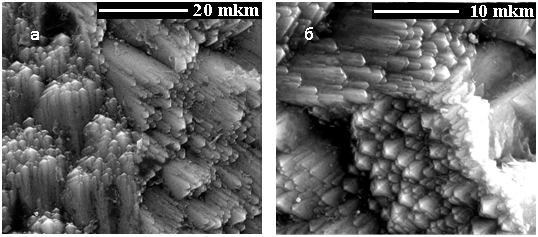


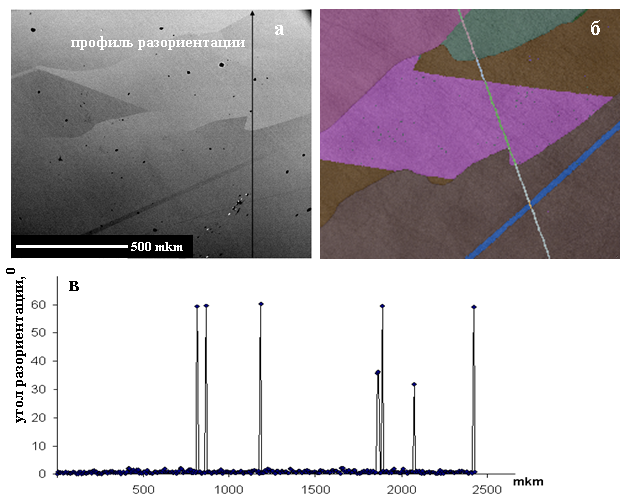
Рис. 6. Изображения

РЭМ поверхности мультикремния, обработанной в щелочном травителе: а) область с зёрнами 1 и 2 и границей при ×5000; б) фрагмент границы при ×10000.

На изображении данной поверхности, полученном при помощи микроанализатора в режиме обратно-рассеянных электронов (а), также наблюдается контраст, полностью совпадающий с ориентационным контрастом на поверхности (б).

Стоит отметить, что наблюдаемый контраст выявляет границы общего типа, разделяющие разориентированные на высокий угол (600, 350и 300) соседние зёрна. Следовательно, малоугловыевнутризёренные границы на полированных поверхностях наблюдать невозможно, так как степень контрастности изображения соседних областей зёрен напрямую зависит от степени их разориентации. Данный тип границ относится к границам специального типа и для их выявления в мультикремнии требуется предварительное селективное травление, используемое специально для выявления тонкой структуры.

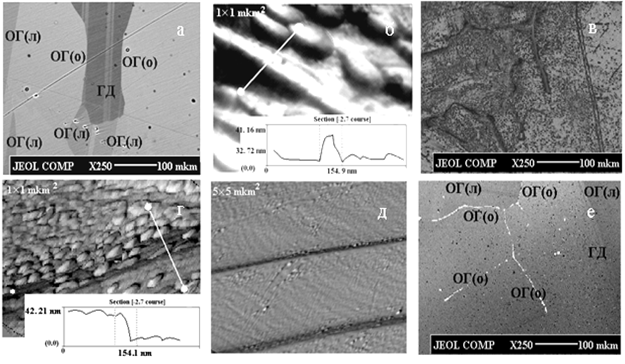
Рис. 7. Изображения полированной алмазными пастами поверхности мультикремния Крс 44Н: а) изображение в обратно-рассеянных электронах на микроанализоторе; б) ориентационно-чувствительный контраст распределений линий Кикучи в РЭМ; в) график распределения углов разориентации вдоль профиля разориентации.



Исследованы морфологические характеристики границ зёрен общего и специального типов в мультикремнии. Границы зёрен общего типа (ОГ) выявлены двух видов: линеаризованные границы и границы обрыва. На рис. 8 (а, е) они обозначены как ОГ(л) и ОГ(о), соответственно, а также приведены изображения в атомно-силовом микроскопе данных границ (б, г). Наряду с границами общего типа на изображениях полированных поверхностей мультикремния (рис. 8, а, е) показаны границы двойников (ГД) и их изображение в атомно-силовом микроскопе (рис. 8, д).

Оценивая степень контрастности соседних кристаллитов, разделенных линеаризованной границей зёрен общего типа, можно наблюдать, что соседние кристаллиты менее разориентированы по отношению друг к другу, чем кристаллиты с общей границей обрыва. Данное явление можно наблюдать по изменению контраста изображения соседних кристаллитов.

Рис. 8. Границы зёрен в мультикремнии: а, е – изображения в обратно-рассеянных электронах полированных алмазной пастой фрагментов поверхностей мультикремния Крс 145 и Крс 10, соответственно; б, г, д – изображения границ зерен при высоких увеличениях в атомно-силовом микроскопе; в – изображение травленой поверхности (е) в обратно-рассеянных электронах.



На изображении границы ОГ(л) в атомно-силовом микроскопе (рис. 8, б) видны морфологические различия между соседними кристаллитами. На поверхности кристаллита, изображенного снизу от границы, наблюдаются наноразмерные глобулы, преимущественно расположенные в шахматном порядке, тогда как поверхность верхнего кристаллита состоит из продолговатых «канавок», расположенных также в шахматном порядке. Линия границы на травленой поверхности сохраняет свою прямолинейность, в процессе травления растворяются приграничные области, как показано на рис. 8 (б), полученном в атомно-силовом микроскопе при увеличении ×3000. По профилю рельефа поверхности, представляющего собой перпендикулярную к линии границы плоскость, можно заметить, что поверхность верхнего кристаллита отличается выраженной рельефностью, вероятнее всего связанной с микродефектами, которые хорошо выявляются травителем в виде ямок травления. Характерной особенностью границ данного типа является следующий эффект при травлении: области с наиболее сильными связями устойчивы к воздействию кислот в то время как приграничные участки соседних зёрен сильно растравлены по сравнению с границей. Представленный на рис. 8 (б) рельеф поверхности вдоль обозначенной линии, пересекающей границу, показывает, что оба соседних зерна находятся на одинаковом отдалении (в среднем 40-50 нм) от вершины границы. Граница несимметрична в разрезе, состоит из двух сопряженных частей, структура каждой из которых обусловлена кристаллографическими особенностями прилежащего зерна. Таким образом, если связи на границе сильнее таковых в приграничном слое зерна, то в процессе травления линия границы растворяется более медленно, чем соседние участки зёрен. Таким образом, линеаризованная граница общего типа обладает собственной структурой. В мультикремнии из металлургического рафинированного кремния Крс 10 (рис. 8, е) границы зёрен подобного типа (в поперечном сечении слитка) почти во всех случаях представляют собой равномерно (не считая дефектных областей и дислокаций) сопряженные области структур соседних кристаллитов, составляющих непрерывную линию границы (линеаризованная граница общего типа). Микродефекты на границах, выявленные травлением (ямки травления произвольной формы), не влияют на форму и направление самой границы. Скорее всего, они выявляют области слабого сопряжения плоскостей соседних зёрен, характерной особенностью которых являются различные нарушения строения кристаллической решетки. Повышенная концентрация микродефектов в областях зёрен характерна, как правило, для одного из двух соседних зёрен, разделённых линеаризованной границей общего типа. Зёрна, разделенные линеаризованными границами общего типа, показанные на рис. 8 (а, е), контрастируют между собой по цвету, то есть разориентированы относительно друг друга. Линии границ в обоих случаях сохраняют свою прямолинейность вплоть до следующего тройного стыка границ.

Другой тип границ общего типа, наблюдаемый в мультикремнии - границы обрыва ОГ(о), представлены на рис. 8 (а, е) и на изображении атомно-силовой микроскопии (рис. 8, г). Изменение направления границы или её смещение происходит ступенчато, вследствие чего образуются так называемые фасетки различной величины (размер фасетированных ступеней зависит от степени смещения границы). Во многих случаях фасетированные границы ОГ(о) могут сопровождаться двойниковыми границами. На рис. 8 (г) представлен фрагмент границы ОГ(о) при высоком увеличении в атомно-силовом микроскопе. Плоскость травленой поверхности зерна, расположенного ниже границы, на 42,2 нм ниже верхнего зерна, сама же линия границы представляет собой тонкую грань между травлеными плоскостями поверхности соседних зёрен. В верхнем зерне видны плотные ряды дислокационных линий, расположенных вдоль границы (в данном случае логично назвать границу линией обрыва или границей обрыва), что подтверждает обязательное участие дислокаций в развитии границ данного типа. Чем больше степень разориентации соседних зёрен, тем сильнее растравливается граница. На рис. 8 (в, е) изображена поверхность мультикремния Крс 10 до и после травления: по сравнению с другими границами на поверхности после травления границы обрыва наиболее растравлены. Это означает, что из всех остальных границ в них наибольшая плотность дефектов. Действительно, на полированной поверхности мультикремния, полученной в обратно-рассеянных электронах, видны микровключения (светлые области), располагающиеся вдоль границ обрыва. В процессе травления микровключения в совокупности с другими всевозможными микродефектами образуют канавки и трещины на поверхности образца, как показано на рис. 8 (в).

Границы двойников после травления выглядят как ровные канавки с плоскопараллельными стенками, шероховатость текстуры зерен с обеих сторон от границ неизменна, особенно в мультикремнии из скрапа Крс 145 (рис. 8, д). В областях № 5-9 и 11-13 на графике кривой распределения времени жизни ННЗ в Крс 145 (рис. 4, а) и № 5-10 и 13 в Крс 10 (рис. 4, б) наблюдаются скопления двойниковых границ.

Помимо границ общего типа, или межзёренных границ, разделяющих области с отличными друг от друга кристаллографическими параметрами, существуют границы внутри зёрен, или так называемые границы специального типа, с углом разориентации менее 50. Их образование происходит вследствие последовательного движения дислокационных плоскостей (сеток) в области одного зерна, разделяющих его части на отклоненные на незначительный угол области. Сетки дислокаций, стянутые в линии вдоль границ ОГ(о), образуют специальные границы сопровождения CГ(с), присутствующие во всех образцах мультикремния (с той разницей, что в мультикремнии из полупроводникового кремния они встречаются крайне редко, а в мультикремнии из металлургического кремния – в каждом образце). Специальные границы могут располагаться не только вдоль границ обрыва общего типа, но и пересекать области зёрен. Как правило, они представляют собой последовательно расположенные ямки травления на дислокациях, соединенные линией плоскости смещения частей зерна (субзёрен) на малый угол. Границы пересечения (соединяют противоположные грани зерна) также как и СГ сопровождения, являются эффективными стоками для примесей и дефектов. Специальные границы пересечения появляются в том случае, когда крутизну излома границы обрыва уже невозможно компенсировать двойникованием, или фасетками, тогда её начало определено вершиной ступени, а конец – противолежащей границей (рис. 9, б).

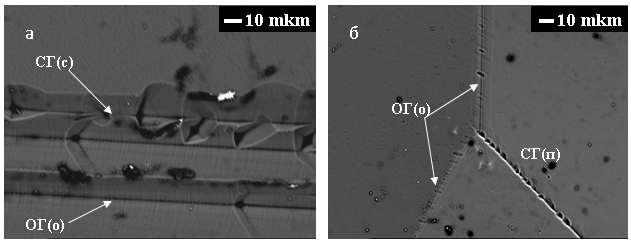


Рис. 9. Изображения специальных границ зёрен на поверхности продольного распила мультикремния Крс 44Н в обратно-рассеянных электронах: а – граница сопровождения, СГ(с); б – граница пересечения, СГ(п).

Так, специальные границы зёрен наблюдаются в мультикремнии при сильных нарушениях ровности линий границ обрыва в местах их изгибов и являются необходимыми для компенсации различных напряжений, возникающих при значительном отклонении направленности роста зерна от направления оси роста слитка. Следовательно, присутствие границ специального типа характерно для областей с повышенной концентрацией микродефектов (дислокаций, микровключений), что объясняет наблюдаемую в данных областях резкую деградацию времени жизни ННЗ при отсутствии видимых границ зёрен общего типа на нетравлёной поверхности мультикремния.

В **заключении** приведены основные результаты диссертационной работы, вытекающие из совокупности выполненных исследований.

**Основные результаты**

1. Выявлено, что основная часть примесей в металлургическом кремнии содержится в виде микровключений устойчивого состава. Основными элементами состава микровключений являются элементы (mass, %): Fe (70), Ti и V (в сумме 15), Zr (5), Mn (4), Ni (3), а также Cr, Co и другие металлические элементы Al, Cu, Zn.
2. Выделены основные типы микровключений в мультикремнии: многокомпонентные (состоящие из пяти и более элементов) и малокомпонентные, в основном составе которых присутствует не более трёх металлических элементов. По-видимому, процессы агломерации элементов примесей в микровключения определяются интенсивностью конвекции в расплаве при его кристаллизации. Интенсивное движение конвективных потоков препятствует образованию перед фронтом кристаллизации концентрационных уплотнений примесных элементов и возникновению концентрационных переохлаждений, что приводит к образованию автономными одноэлементными фазами примесных элементов малокомпонентных микровключений размерами до одного микрона и, соответственно, наиболее эффективному оттеснению примесей при кристаллизации. В противном случае наблюдается эффект наследования примесного состава металлургического кремния мультикремнием в виде многокомпонентных микровключений. Микровключения данного типа достигают размеров до 100 микрон. Соотношения элементов состава многокомпонентных микровключений подобны соотношению элементов примесей в металлургическом рафинированном кремнии.
3. Установлено, что низкие значения коэффициента Спирмена (Rs<0,4) у элементов-примесей свидетельствуют о низкой вероятности присутствия их в составе одного микровключения. И наоборот, высокие значения данного параметра указывают на присутствие в структуре мультикремния микровключений соответствующего состава.
4. Изучены межзёренные границы в кристаллах мультикремния, выращенных методом Бриджмена-Стокбаргера из расплава металлургического рафинированного кремния и из скрапа для микроэлектроники. Выявлены общие тенденции в образовании характерных для мультикремния границ зёрен. Установлены основные типы границ зёрен: общие (высокоугловые) и специальные (малоугловые) границы. Результаты измерений эффективного времени жизни ННЗ в структуре мультикремния показали, что минимальный вклад в рекомбинационные процессы, связанные с границами зёрен, вносят границы общего типа.
5. Обнаружено, что контраст получаемого изображения при сканировании полированных поверхностей мультикремния в режиме обратно-рассеянных электронов обуславливается принадлежностью контрастирующих зёрен на исследуемом участке поверхности к различным кристаллографическим ориентациям. Выявлено, что границы зёрен общего типа представляют собой области изменения контраста.
6. Полученные с помощью металлографии и микроскопии описания границ зёрен позволили установить основные варианты их структур. Так, среди границ общего типа выделены линеаризованные границы, принадлежащие наиболее крупным зёрнам, направленным вертикально вдоль оси роста слитка. Линеаризованные границы имеют собственную структуру, образованную из сопряженных структур соседних зёрен. Влияние их на деградацию времени жизни ННЗ минимальное по сравнению с остальными изученными границами в мультикремнии. Границы обрыва общего типа характерны для зёрен с нарушениями колонной макроструктуры, отклонёнными существенно от оси роста слитка. В местах изломов границ данного типа выявлены области с повышенной концентрацией дефектов структуры и специальные границы сопровождения и пересечения, проявляющие наибольшую рекомбинационную активность.

**Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Л.А. Павлова, Исследование мультикристаллов кремния методами электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа / Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих, **С.М. Пещерова** // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2011, №10, c. 37-41.
2. **С.М. Пещерова**, Особенности процессов формирования микровключений в кристаллах мультикремния, выращенных из металлургического рафинированного кремния методом Бриджмена-Стокбаргера / С.М. Пещерова, Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих, И.А. Елисеев, Ю.В. Сокольникова // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. № 4, 2012, с. 12-17.
3. **С.М. Пещерова**, Формирование микровключений и их параметры в мультикремнии в зависимости от условий его направленной кристаллизации методом Бриджмена-Стокбаргера / С.М. Пещерова, А.И. Непомнящих, Л.А. Павлова, В.А. Бычинский, Ю.В. Сокольникова // Материаловедение, 2013 г., № 6, с. 42-51.
4. Б.А. Красин, Значение исследований параметров генерации и релаксации фотопроводимости в характеристике мультикристаллического кремния для солнечной энергетики / Б.А. Красин, А.И. Непомнящих, Ю.С. Мухачев, Р.В. Пресняков, В.Л. Усов, **С.М. Рожкова** // Материалы III Российского совещания по росту кристаллов и пленок кремния, - Красноярск, 2006, с. 127.
5. В.Л. Усов, Электрофизические свойства мультикристаллического кремния для солнечной энергетики / В.Л. Усов, **С.М. Тарасова**, Р.В. Пресняков // Материалы конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии. Иркутск, 2007, с.166.
6. **С.М. Тарасова**, Изучение структуры мультикристаллов солнечного кремния методом РСМА / С.М. Тарасова, Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих // Материалы V международной конференции и IV школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, - Черноголовка, 2008, с.142.
7. А.И. Непомнящих, Морфологические особенности и взаимосвязь электрофизических свойств мультикристаллического кремния / А.И. Непомнящих, В.Л. Усов, Р.В. Пресняков, **С.М. Тарасова** // Материалы V международной конференции и IV школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, - Черноголовка, 2008, с. 148.
8. П.П. Сарычев, Влияние конфигурации теплового поля на структуру и свойства мультикристаллического кремния / П.П. Сарычев, Р.В. Пресняков, **С.М. Тарасова**, А.И. Непомнящих, В.Н. Попов, А.Е. Кох // Материалы V международной конференции и IV школы молодых ученых и специалистов по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, - Черноголовка, 2008, с. 149.
9. **С.М. Тарасова**, Исследование распределения примесей в мультикремнии для солнечной энергетики методом РСМА / С.М. Тарасова, Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих // Материалы 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов МИССФМ», Новосибирск, 2009. С. 213.
10. П.П. Сарычев, Выращивание кристаллов мультикремния методом Бриджмена с управляемым режимом конвекции / П.П. Сарычев, А.И. Непомнящих, **С.М. Тарасова** // Материалы конференции «Кремний 2009», -Новосибирск, 2009, с. 39.
11. **С.М. Тарасова**. Исследование взаимодействия дефектов структуры и примесей в мультикремнии // Материалы конференции молодых ученых «Современные проблемы геохимии», - Иркутск, 2009, с. 227.
12. **С.М. Пещерова**, Особенности сегрегации примесей в мультикремнии / С.М. Пещерова, Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих // Материалы конференции «Кремний 2010», Нижний Новгород, 2010, с. 40.
13. Л.А. Павлова, Исследование мультикристаллов кремния методами электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа / Л.А. Павлова, А.И. Непомнящих, **С.М. Пещерова** // Материалы XXIII Российской конференции по электронной микроскопии, Черноголовка, 2010, с. 37-42.
14. Л.А. Павлова, Особенности кристаллов солнечного кремния, изучаемых методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеноспектрального анализа / Л.А. Павлова, **С.М. Пещерова**, А.И. Непомнящих // XVII Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черноголовка, 2011, с. 39-42.

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Подписано к печати 25.05.2013 г.

Формат 60\*84/16. Объем 1,4 п.л. Тираж 150 экз. Заказ № 595.

Издательство Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН.

664033 г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, 1.