

Адсорбция щелочных металлов и их влияние на электронные свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния

© Л.О. Олимов[¶]

Андижанский государственный университет им. З.М. Бабура,
710000 Андижан, Узбекистан

(Получена 18 июня 2009 г. Принята к печати 15 сентября 2009 г.)

Экспериментально изучена адсорбция щелочных металлов и их влияние на электронные свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния. Полученные результаты показывают, что в процессе диффузии и адсорбции атомов щелочных металлов вдоль межзеренных границ происходит рост потенциального барьера.

В настоящее время адсорбцию щелочных металлов (ЩМ) на кремнии можно считать достаточно хорошо изученной как с экспериментальной, так и теоретической точек зрения (см., например, [1–3], а также ссылки, приведенные там). Надежно установлено, что переход электронов происходит от адсорбируемых атомов к подложке, в результате чего их заряд становится положительным, а работа выхода системы понижается. Что же касается адсорбции ЩМ на межзеренных границах (МЗГ) в объеме поликристаллического кремния (ПК), то это является пока не решенной задачей, хотя довольно хорошо изучены микроструктура и электронные свойства МЗГ [4,5], а также влияние ЩМ на электрофизические свойства ПК [6,7]. Актуальной задачей является изучение адсорбции подобного рода примесей и их влияния на электронные свойства МЗГ в ПК при создании на нем солнечных элементов (СЭ) и других полупроводниковых приборов. Данная работа посвящена исследованию адсорбции ЩМ и их влияния на электронные свойства МЗГ.

Существует ряд методов для определения электронных свойств МЗГ, из которых метод варьирования концентрации носителей заряда путем легирования (см., например, [8], а также ссылки, приведенные там), является наиболее привлекательным для поликристаллических элементарных полупроводников. Этот метод позволяет получать информацию в широком диапазоне энергий, особенно, если используются образцы *n*- и *p*-типов. Эффективность метода зависит от количества образцов, которые должны быть идентичны во всех отношениях, кроме концентрации легирующей примеси. В этом случае измеряемые величины получаются усредненными по многим МЗГ.

Принципиальная новизна нашего подхода заключается в применении в рамках метода легирования [8] целой группы ЩМ, выборе в качестве метода легирования ионной имплантации и выборе в качестве объекта исследования пластин ПК и структур с *p-n*-переходом, выполненным на этих пластинах.

Пластины изготавливали из литого ПК *p*-типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и

размерами зерен 100–300 мкм [9]. Образцы представляли собой полированные пластины толщиной 300 мкм. На аналогичном материале изготавливали также *p-n*-структуры, т.е. *p-n*-переходы создавали диффузией фосфора при $T \approx 1100^\circ\text{C}$ с глубиной залегания $\sim 1\text{--}2 \text{ мкм}$. В качестве легирующей примеси выбраны быстро диффундирующие ЩМ: Li, Na, K, Cs. Легирование проводилось методом ионной имплантации (ИИ). После ИИ образцы отжигали в вакууме $\sim 10^{-6}$ Торр в интервале температур от 300 до 1000 К. Для оценки адсорбции ЩМ и их влияния на электронные свойства МЗГ измеряли проводимость (σ) образцов четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау до и после ИИ, а также каждой термообработки, проводимой с шагом 50 К.

Для того чтобы исключить влияние на результаты определения адсорбции и электронных свойств МЗГ процесса легирования зерен, естественно происходящего одновременно с легированием МЗГ, измерения исследуемых параметров проводили со стороны подложки (см. рис. 1, *a* и *b*). Это позволило исключить ряд операций, проводимых по традиционной методике [8], таких как сошлифовывание легированного слоя, полировка поверхности и т.д., осуществляемых последовательно после каждого акта легирования. Кроме того, для исключения влияния указанного эффекта в методике [8], как указывалось выше, требуется большое количество образцов, которые должны быть идентичны во всех отношениях, кроме концентрации легирующей примеси. При проведении измерений с обратной стороны образцов результаты измерений в любой области поверхности единичного образца являются достоверными и идентичными. Еще раз отметим, что все это удалось достичь только благодаря применению ЩМ, имеющих большие коэффициенты диффузии при сравнительно низких температурах.

Из метода легирования [8] известно, что проводимость с помощью разложения в ряд Тейлора можно представить следующим выражением:

$$\sigma = \frac{e}{k} \langle a \rangle AT \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right), \quad (1)$$

где e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, $\langle a \rangle$ — размер зерна, A — эффективная постоянная

[¶] E-mail: O.Lut@mail.ru
O.Lut@rambler.ru

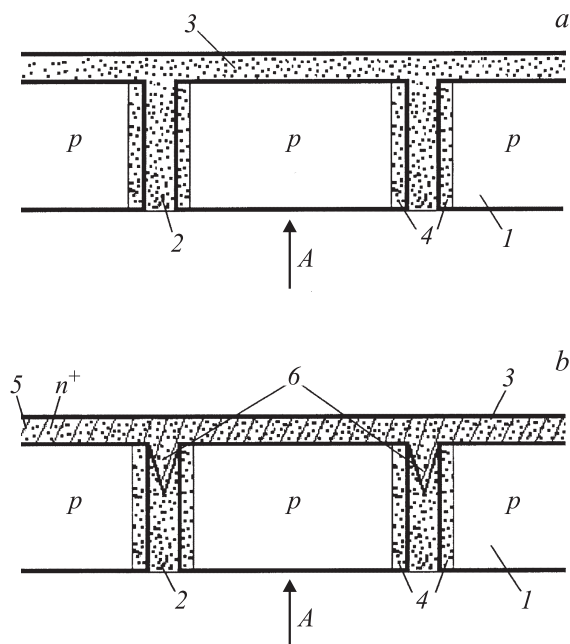


Рис. 1. Упрощенные схемы части образцов на поликристаллическом Si: *a* — для образцов *p*-типа и *b* — для *n*⁺-*p*-структуры; 1 — зерна Si *p*-типа; 2 — области границ зерен или диффузия щелочных металлов по границам зерен; 3 — ионно-имплантированный слой атомов щелочных металлов, 4 — адсорбированный слой атомов щелочных металлов, 5 — *n*⁺ диффузионный слой (фосфор), 6 — диффузия фосфора по границам зерен; *A* — измеряемая сторона образцов или подложка образцов.

Ричардсона, T — температура, ϕ — высота потенциального барьера на границе зерен. Величина ϕ связана с толщинами обедненных слоев (W) по обе стороны МЗГ и концентрациями электрически активных легирующих примесей (N_G). Если зерна обеднены не полностью, высота потенциального барьера имеет вид

$$\phi = \frac{eN_G W^2}{2\epsilon}, \quad (2)$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная.

На рис. 2 и 3 проиллюстрированы изменения ϕ у обоих типов образцов (см. рис. 1, *a* и 1, *b*) при различных температурах термообработки. Видно, что с увеличением температуры термообработки наблюдается рост ϕ у образцов обоих типов.

Известно, что в объеме структур на основе ПК примесь в основном диффундирует по МЗГ, как показано на рис. 1, область 2, и это приводит к ее сегрегации в МЗГ и одновременно к адсорбции на поверхности зерен (см. рис. 1, область 4). В нашем случае присутствие ЩМ, например, — атомов натрия или калия может способствовать: в активной зоне — разрушению связей Si-Si, а в поверхностной зоне зерна, т.е. в оксидных слоях, — протеканию реакций инициации или, наоборот, ингибирования образования полимерных

цепочек [10]. В процессе диффузии атомов ЩМ на МЗГ образуются различные комплексы вакансий и кислородсодержащих центров, например LiO^+ , Li-V , 4Li-V [11,12]. Эти комплексы приводят, во-первых, к образованию адсорбированного слоя, увеличивая размер зерен, т.е. к увеличению ширины обедненной области вблизи МЗГ, и, во-вторых, к образованию тонких металл-оксидных или металлических пленок, т.е. металлизации адсорбированного слоя [1-3] на МЗГ, как приведено на рис. 1 в областях 2 и 4. Этот процесс приводит к увеличению высоты потенциального барьера [8,13].

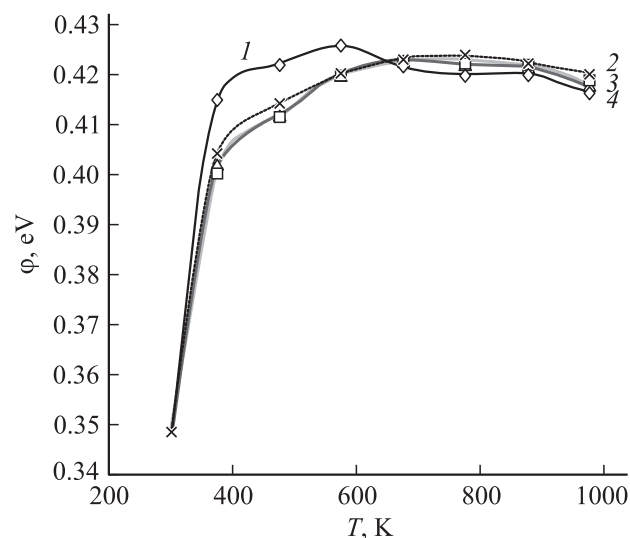


Рис. 2. Высоты потенциального барьера межзеренных границ на подложках литого поликристаллического кремния в зависимости от термообработки. Легирующая примесь: 1 — Li, 2 — Na, 3 — K, 4 — Cs.

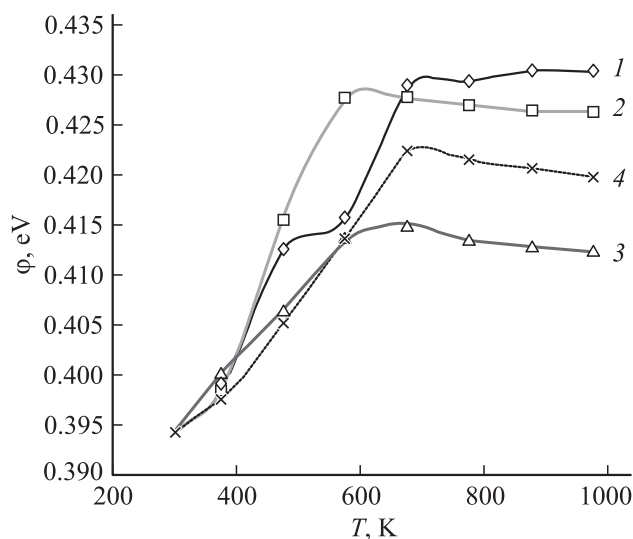


Рис. 3. Зависимости высоты потенциального барьера межзеренных границ в структурах для солнечных элементов от температуры термообработки. Легирующая примесь: 1 — Li, 2 — Na, 3 — K, 4 — Cs.

Для исследования микроструктуры МЗГ подложки использовался рентгено-спектральный микрозондовый анализ. Анализ химического состава поверхности зерен, т.е. непосредственно области МЗГ, показал наличие кислородсодержащих комплексов с атомами ЩМ (см. таблицу). Выяснено, что концентрация ЩМ увеличивается от ядра зерна до края его поверхности. Также в нашем случае при измерении вольт-амперных характеристик диодных структур наблюдается ухудшение характеристик исследуемых образцов при термообработке в интервале $T \approx 500\text{--}700^\circ\text{C}$. Эти результаты свидетельствуют о том, что в наших образцах, подобно [1–3,11,12], происходит образование тонких окисных пленок и металлических слоев на МЗГ.

Образцы	Li, %	Na, %	K, %	Cs, %
Подложка ПК p -типа	Не определена	2.82	1.77	1.45
Подложка n^+ - p -структуры	Не определена	1.94	1.02	1.05

Наблюдаются различия в возрастании ϕ с ростом температуры для разных видов образцов (рис. 2 и 3).

Например, для исходных ПК пластин увеличение ϕ происходит до 375 К а для ПК заготовок СЭ — p - n -переходов, которые созданы методом диффузии фосфора, — до 575 К. По модели Фишера диффузионный процесс определяется величинами эффекта ускорения диффузии [14]:

$$\beta = \frac{D_b}{D_v} \frac{k \langle a \rangle}{D_v t}, \quad (3)$$

где D_b — коэффициент диффузии в пределах МЗГ, D_v — коэффициент диффузии в объеме материала, $k = C_b/C_v$ — равновесное отношение сегрегации, t — время диффузии, C_b и C_v — концентрации диффундирующих примесей вдоль МЗГ и в объеме материала.

Следует рассмотреть физический смысл величины эффекта ускорения диффузии. Большая величина β означает, что коэффициент диффузии на МЗГ велик по сравнению с коэффициентом объемной диффузии. В процессе диффузии ЩМ должны пройти в n -область СЭ. В этой области число примесных состояний выше, чем в подложке, из-за наличия в ней фосфора, как приведено на рис. 1, b в области b . Для прохождения этой области ЩМ в процессе диффузии требуется дополнительное время, энергия или более высокая температура, чем в подложке. В этом случае скорость диффузии ЩМ уменьшается. Поведение высоты потенциального барьера при дальнейшей термообработке $T \geq 375$ К для ПК и $T \geq 575$ К для заготовок СЭ может быть связано с равновесными распределениями примеси по поверхности МЗГ.

Таким образом, при адсорбции атомов ЩМ на МЗГ в ПК в процессе диффузии образуются металл-окисные или металлические пленки на поверхности зерен, и это приводит к росту зерен. Коэффициент диффузии ЩМ вдоль МЗГ зависит от структуры поверхностного слоя, т.е. от размеров и конфигурации зерен ПК.

Список литературы

- [1] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТП, **35**(7), 831 (2001).
- [2] С.Ю. Давыдов, А.В. Павлык. ФТП, **74**(8), 95 (2004).
- [3] С.Ю. Давыдов. ФТТ, **51**(4), 803 (2009).
- [4] Л.О. Олимов. Узб. физ. журн. № 3, 231 (2005).
- [5] Л.О. Олимов. Узб. физ. журн. № 5–6, 361 (2007).
- [6] Л.О. Олимов. Автореф. канд. дис. (Андижан, Андижан. гос. ун-т, 1999).
- [7] L.O. Olimov. Appl. Sol. Energy, **44**(2), 142 (2008).
- [8] *Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения*, пер. с англ. под ред. Г. Харбек. (М., Мир, 1989).
- [9] Б.М. Абдурахманов, Т.Х. Ачилов, А.Л. Кадыров и др. Гелиотехника, № 4, 8 (1992).
- [10] Г.Я. Красников, Н.А. Зайцев, И.В. Матюшкин. ФТП, **37**, 1 (2003).
- [11] E.M. Rell. Sol. St. Phys. Electron. Telecom. (N.Y., 1960) v. 1, p. 261.
- [12] L. Canham, G. Devies, E.C. Lightowers, G.W. Blackmore. Physica B, **117–118**, 119 (1983).
- [13] В.С. Вавилов, В.Ф. Кисилев, Б.Н. Мукашев. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [14] J.C. Fisher. J. Appl. Phys, **22**, 74 (1951).

Редактор Т.А. Полянская

Adsorption of alkaline metals and their influence on electronic properties between grains of borders in volume of polycrystalline silicon

L.O. Olimov

Z.M. Babura Andizhan State University,
710000 Andizhan, Uzbekistan

Abstract In work adsorption of alkaline metals and their influence on electronic properties between grains of borders in volume of polycrystalline silicon has been experimentally studied. The received results show, that in the course of diffusion and adsorption of atoms of alkaline metals lengthways between grains of borders there is a growth of a potential barrier.