

МИКРОСТРУКТУРА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Б.М. Абдурахманов, Л.О. Олимов, Ф. Абдуразаков

*Андижанский государственный университет им. З.М. Бабура
Узбекистан*

Поступила 11.02.2010

Экспериментально исследованы микроструктура и морфология границ зерен поликристаллического кремния полученного разными способами. Поверхность зерен размером 100 – 300 мкм изобилует выступами и микропустотами размером ~ 10 мкм. На межзеренных границах имеются скопления примесей, определяющие совместно с зарядовыми состояниями ход температурной зависимости удельного сопротивления поликристаллического кремния.

Ключевые слова: поликристаллический кремний, микроструктура, зерна, межзеренные границы, микропустота, кислородосодержащие комплексы, примеси, поверхность, металлические или металл-оксидные пленки, химический элемент, сегрегации, удельное сопротивление.

Експериментально досліджена мікроструктура та морфологія границь зерен полікристалічного кремнію отриманого різними способами. Поверхня зерен розміром 100 – 300 мкм покрита численними виступами та мікропорожнечами розміром ~ 10 мкм. На міжзерених границях присутні скупчення домішок, що визначають разом із зарядовими станами хід температурної залежності питомого опору полікристалічного кремнію.

Ключові слова: полікристалічний кремній, мікроструктура, зерна, міжзернові границі, мікропорожнеча, кисневовмісткі комплекси, домішки, поверхня, металеві або метал-оксидні плівки, хімічний елемент, сегрегації, питомий опір.

Experimentally studied the microstructure and morphology of grain boundaries of polycrystalline silicon obtained by different methods. The surface of the grain size of 100 – 300 microns is replete with bumps and micro-sized voids? ~ 10 microns. In between the grain boundaries are accumulations of impurities that determine the charge states with the temperature dependence of resistivity of polycrystalline silicon.

Keywords: polycrystalline silicon, microstructure, grain, between grains boundaries, microvoids, oxygenated complexes, impurities, surface, metal or metal-oxide film, chemical element, segregation, resistivity.

Межзеренные границы (МЗГ) в поликристаллических полупроводниках, в том числе, и в поликристаллическом кремнии (ПК) являются центрами скопления дефектов, и остаточных примесей из исходного сырья, а также легирующих примесей специально вводимых в ПК. Эти скопления создают локализованные зарядовые состояния (ЗС) [1, 2]. Заполнение ЗС на МЗГ приводит к изменению высоты потенциальных барьеров, что существенно влияет на дрейф носителей заряда. Воздействие нагрева при технологических обработках или эксплуатации готовых полупроводниковых приборов на основе ПК структур может привести к существенному изменению степени заполнения ЗС на МЗГ

и, следовательно, к изменению электропроводности ПК. Количественная оценка этих процессов до сих пор остается нерешенной задачей. Данная работа посвящена исследованию микроструктуры МЗГ и влияния вариации температуры в диапазоне 300 ÷ 800 К на электроперенос в ПК структурах.

В качестве исследуемого материала выбраны образцы поликристаллического кремния *p*-типа проводимости, с удельным сопротивлением $\rho \sim 1$ Ом·см, полученные двумя методами литья [3, 4], а также методом порошковой технологии [5]. Для исследования микроструктуры МЗГ использовался рентгено-спектральный микрозондовый анализ, а измерения удельного сопротивления (ρ) вели с

использованием модернизированного четырехзондового и Ван-дер-Пау методов. Измерения ρ проводились в полуавтоматическом режиме, как при повышении температуры от 300 К до 800 К, так и на этапе ее понижения, т.е. в процессе остывания образцов. Наряду с непрерывной автоматической записью изменения измеряемой величины с изменением температуры проводились и дискретные измерения при выдержке образцов при выбранной температуре в течение 5 мин. с точностью ± 2 К.

Известно, что локализация носителей на поверхностных состояниях МЗГ, а также протекающие на них рекомбинационные процессы оказывают сильное влияние на основные электрофизические параметры образцов: проводимость, работу выхода и др. Изучение микроструктуры поверхностных состояний в межкристаллических областях дает возможность объяснить их физические особенности и их влияние на диффузию и дрейф носителей заряда под влиянием внешнего электрического поля.

На рис. 1 приведена микрофотография МЗГ упомянутых образцов ПК. Видно, что поверхность зерен во всех случаях изобилует разнообразными сложными структурами. Отметим, что зерна с размером $\sim 100 \div 300$ мкм обладают шероховатой поверхностью с размерами выступов и микропустот < 10 мкм.

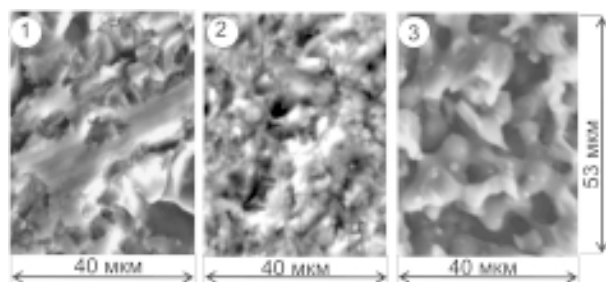


Рис. 1. Микрофотография МЗГ ПК, полученного разными способами. 1 – вторичный литой поликристаллический кремний [3]; 2 – ПК, полученный методом литья в фирме “Wacker” [4]; 3 – ПК, полученный по порошковой технологии [5].

Анализ химического состава поверхности зерен, т.е. непосредственно области МЗГ, показал наличие кислородосодержащих комплексов, табл. 1. Выяснено, что концентрация примесей увеличивается от ядра зерна до края его поверхности.

Таблица 1

Element	Порошковая технология [5]		Литой [3]		Литой [4]	
	Element, %	Atomic, %	Element, %	Atomic, %	Element, %	Atomic, %
SiK	43,14	94,50	70,65	98,34	73,76	98,86
SK	0,80	1,54	1,08	0,52	0,88	0,48
ClK	0,28	0,48	0,45	0,34	0,65	0,24
NaK	0,40	1,08	–	–	–	–
KK	0,05*	0,08*	–	–	–	–
CaK	0,52	0,80	0,17	0,24	0,37	0,21
FeK	1,38	1,52	0,23	0,21	0,73	0,21
CoK	–	–	–	0,12	–	–
MgK	–	–	–	0,23	–	–
	46,58	100,00	72,58	100,00	76,39	100,00

Из табл. 1 видно, что образцы ПК, полученные разными методами существенно отличаются как содержанием кремния в областях МЗГ так и составом и концентрацией в них других примесей, а именно, содержание кремния в МЗГ ПК, полученном порошковой технологией, – составляет всего 43,14%, в литом вторичном ПК содержание кремния на МЗГ – 70,65% и в образце литого ПК фирмы “Wacker” – 73,76%. Объем микропустот на единицу объема МЗГ у разных видов ПК также отличается и составляет от $\sim 23,6\%$ до $\sim 53,4\%$.

Из полученных данных следует, также, что при кристаллизации, т.е. формировании поверхности зерен, в области МЗГ образуются металлические или металл-оксидные пленки из химических элементов, присутствующих в расплаве и вытесняемых при кристаллизации за счет процессов сегрегации [1] из объема на поверхность зерен. Полученные данные коррелируют с современными представлениями о конфигурации и структуре зерен и МЗГ, изложенными в [1] и развитыми автором в [6, 7]. С известными допущениями совокупность двух контактирующих зерен ПК, разделенных МЗГ, представлена на рис. 2.

Здесь, 1 – ядро зерна ПК, представляющего собой монокристалл, ориентированный относительно конкретного фронта кристаллизации, имевшего место при получении ПК. Область 1 практически однородно легирована мелкими донорами (P, As, Sb) или акцепторами (B, Al), специально вводимыми в расплав при получении ПК, а также неконтролируе-

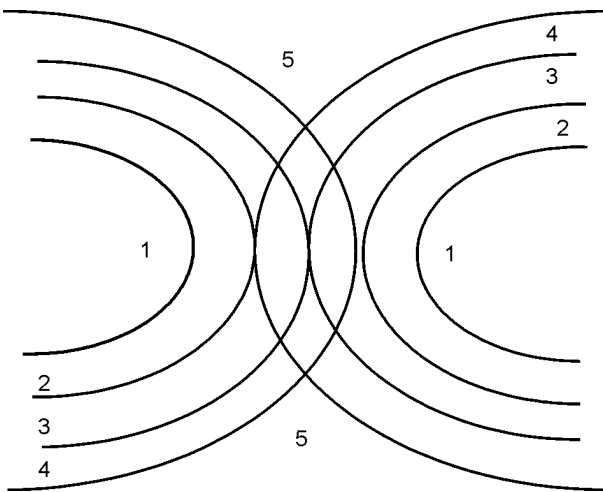


Рис. 2. Схема контакта зерен в ПК.

мыми, остаточными примесями, имевшимися в исходном сырье [8]. Концентрация этих примесей определяется чистотой исходного сырья и их пределом растворимости в монокристаллическом кремнии. Исходя из технологии литого вторичного ПК [3], можно утверждать, что ядро содержит также углерод и кислород в концентрациях не менее 10^{16} см^{-3} .

Область 2 зерна ПК является пограничной зоной монокристалла и, в отличие от ядра изобилует ростовыми дефектами, дислокациями и другими структурными нарушениями, обусловленными процессом их вытеснения на периферию в актах кристаллизации. Согласно законам сегрегации сюда же при кристаллизации вытесняются и примеси, как специально введенные, так и перешедшие в расплав из исходного сырья. Априори, можно утверждать, что в пограничной области имеется достаточно большая концентрация углерода, попадающего в расплав из исходного сырья, а также из графитовых тиглей и других, разогретых до высокой температуры в процессе получения ПК, углеродных изделий, контактирующих с сырьем и расплавом кремния, а также кислорода. Концентрация примесей в пограничной области 2 значительно выше, чем в ядре 1 зерна, вплоть до образования сильно легированных микрообластей с характеристиками вырожденного полупроводника или полуметалла, перемежающихся или чередующихся.

Области 3 и 4 представляют собой поверхностные пленки из окислов самого кремния,

окислов, вытесненных на поверхность металлических примесей, а также островки металлических пленок, образовавшиеся из скоплений примесей металлов.

На рис. 2 схематично приведены также области 5, которые можно характеризовать как микропустоты, распределенные на поверхности зерен, за исключением, мест нахождения так называемых, проводящих мостиков, образованных, очевидно, в точках прямых контактов металлических или полуметаллических поверхностных слоев 4, принадлежащих отдельным контактирующим друг с другом зернам.

Представляет интерес, выяснить каким образом влияет концентрация примесных зарядовых состояний МЗГ на электроперенос носителей заряда.

На рис. 3 приведены, температурные зависимости удельного сопротивления в исследованных материалах. Кривые построены на основе данных, полученных в полуавтоматическом режиме при многократных подъемах температуры со скоростью 20 град/мин. а также в процессе охлаждения образцов со скоростью 10 град/мин. Точки на кривых соответствуют дополнительным дискретным измерениям при фиксированных температурах.

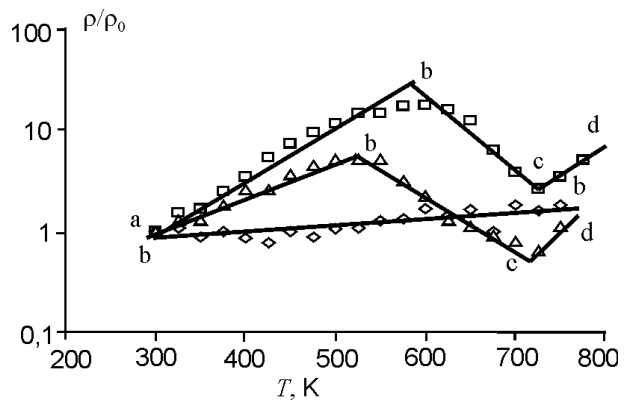


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образцов поликристаллического кремния от температуры. — — вторичной литой ПК; —◇— ПК полученный по порошковой технологии; —△— литой ПК фирмы Wacker.

Наблюдаемые изменения удельного сопротивления в зависимости от температуры можно условно разделить на три участка a-b, b-c и c-d, и объяснить в рамках модифицированной модели Сетто [9]. Удельное сопротивление описывается выражением:

$$\rho = \frac{kN_c}{q\langle a \rangle A^* T N_G} \exp(q\phi/kT), \quad (1)$$

где q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, $\langle a \rangle$ – размер зерна, A – эффективная постоянная Ричардсона, T – температура, N_c – эффективная плотность состояний, N_G – концентрация электрически активной легирующей примеси, ϕ – высота потенциального барьера на границе зерен. Высота потенциального барьера

$$\phi_B = Q_i^2 / (8\epsilon\epsilon_0 q N_G). \quad (2)$$

Здесь, Q_i – пограничный производный заряд в МЗГ.

Из (2) видно, что увеличение захваченного заряда Q_i на локализованных ловушках в МЗГ приводит к увеличению ϕ , и это одновременно приводит к увеличению ρ на участке (а–b). Рост удельного сопротивления с ростом температуры на образцах литого ПК фирмы Wacker (–Δ–) наблюдается до ~525 К, а на образцах вторичного литого ПК (– –) до ~600 К. Экспериментально определено, что подвижности носителей заряда у всех типов образцов на упомянутых участках (а–b) уменьшаются. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается уменьшением плотности состояний, и это приводит к уменьшению ρ ПК фирмы Wacker (–Δ–) в диапазоне температур 525 ÷ 725 К. Для вторичного литого ПК (– –) участок (b–c) лежит в диапазоне температур ~600 ÷ 725 К. Рост ρ при дальнейшем повышении температуры может быть связан с ростом влияния рекомбинационных центров. Известно, что атомная структура межзеренных границ (МЗГ) в кристаллах с ковалентными связями, имеет нарушения типа разорванных связей, которые образуют дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне [1, 2, 9, 10]. Кроме того, увеличение температуры ПК приводит к диффузии атомов кислорода с поверхности, а также к образованию преципитатов SiO_x или Si_yO_x как в приповерхностном объеме зерен, так и на МЗГ [10]. При взаимодействии атомов кислорода с вакансиями образуются различные центры вакансии (A , E , H и др.). На наш взгляд, при увеличении температуры взаимодействие разорванных связей, вакан-

сий и атомов кислорода приводит, в конечном счете, к образованию скоплений ловушек на МЗГ, а рекомбинация и эмиссия H_3 – к изменению энергетического уровня ловушек и, по аналогии с процессами реструкции рекомбинационных центров в ПК под действием светового излучения высокой интенсивности [11], самой природы МЗГ [1, 2, 9]. Изменение удельного сопротивления вблизи ~710 К можно объяснить влиянием термодоноров, причем в случае ПК, по-видимому, наблюдается совместное действие термодоноров как внутри зерен, так и на их поверхности. Такое яркое проявление влияния термодоноров у ПК еще раз указывает на значительность вклада межзеренных границ в свойства ПК, поскольку, именно, туда при кристаллизации ПК вытесняется избыточный для зерен, растворенный в расплаве кислород, ответственный за образование комплексов SiO_4 , дающих термодоноры.

Этот механизм удовлетворительно принимается и для образца ПК, полученного порошковой технологией (–∅–). Монотонное изменение его удельного сопротивления при подъеме температур от ~300 К до ~800 К можно объяснить пассивацией рекомбинационных центров атомами щелочных металлов (K, Na), которые в отличие от других образцов ПК имеются в большом количестве в этом материале (табл. 1) и вытесняются при кристаллизации на границы зерен. Действительно при адсорбции или десорбции щелочных металлов, например, натрия или калия, в МЗГ образуются различные комплексы вакансий и кислородосодержащих центров, например, LiO^+ , Li-V , 4Li-V [10, 12], и одновременно происходит пассивация рекомбинационных центров [13, 14]. Поэтому удельное сопротивление у данного ПК с повышением температуры увеличивается монотонно, и пиков, т.е. участков роста, а затем уменьшения, как в обоих случаях литого ПК, в которых нет щелочных металлов, не наблюдается.

Полученные результаты, а также предложенная упрощенная модель двух контактирующих зерен расширяют представления о микроструктуре границ зерен в ПК и приближают решение задачи по управляемому соз-

данию заданных зарядовых состояний на МЗГ с помощью легирования ПК в процессе его получения конкретным набором акцепторных или донорных примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полукристаллические полупроводники. Физические свойства и применения/Пер. с англ./ Под. ред. Харбек Г. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
2. Фаренбрух А., Бьюб Р., Солнечные элементы. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 176 с.
3. Абдурахманов Б.М., Ачилов Т.Х., Кадыров А.Л., и др.//Гелиотехника. – 1992. – № 4. – С. 8-14.
4. Саидов М.С., Билялов Р.Р., Мухамадиев Р.Э., Чирва В.П.//Гелиотехника. – 1987. – № 6. – С. 18-20.
5. Способ изготовления кремниевых пластин для солнечных элементов/ Зайнабидинов С., Алиев Р., Мансуров Х./ Заявка на патент №20030030 от 15.01.2003.
6. Олимов Л.О.//Узбекский физический журнал. – 2005. – № 3. – С. 231-233.
7. Олимов Л.О.//Узбекский физический журнал. – 2007. – № 5-6. – С. 361-365.
8. Венгин С.И., Чистяков А.С. Технический кремний. – Металлургия, 1972. – 400 с.
9. Тонкие полукристаллические и аморфные пленки. Физика и применения/Пер. с англ./ Под ред. Л. Казмерски. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
10. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. – М.: Наука, Физматлит, 1990. – 260 с.
11. Алиев Р., Карагеоргий-Алкалаев П.М., Лейдерман А.Ю., Чирва В.П.//Доклады АН УзР. – 1986. – № 8. – С. 26-28.
12. Canham L., Devies G., Lightowlers E.C., Blackmore G.W.//Physica. – 1983. – Vol. 117, 118 В. – Р. 119-121.
13. Макара А., Васильев М.А., Мтебленко Л.П., Коплак О.В., Курилюк А.Н., Кобзарь Ю.Л., Науменко.С.Н.//ФТП. – 2008. – Т. 42, Вып. 9. – С. 1061-1064.
14. Король В.М., Веденяпин С.А., Застовной А.В., Ovchinnikov V.//ФТП. – 2008. – Т. 42, Вып. 9. – С. 1140-1144.

© Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О., Абдуразаков Ф., 2010