



HAL
open science

CORRELATION ENTRE LES DISLOCATIONS, LES CONCENTRATIONS EN CARBONE ET LES LONGUEURS DE DIFFUSION DANS DU SILICIUM POLYCRISTALLIN C.G.E

H. Amzil, L. Ammor, E. Psaila, M. Zehaf, G. Mathian, S. Martinuzzi, J.
Crest, J. Oualid, B. Pichaud, F. Minari

► **To cite this version:**

H. Amzil, L. Ammor, E. Psaila, M. Zehaf, G. Mathian, et al.. CORRELATION ENTRE LES DISLOCATIONS, LES CONCENTRATIONS EN CARBONE ET LES LONGUEURS DE DIFFUSION DANS DU SILICIUM POLYCRISTALLIN C.G.E. Journal de Physique Colloques, 1983, 44 (C4), pp.C4-415-C4-422. 10.1051/jphyscol:1983449 . jpa-00223069

HAL Id: jpa-00223069

<https://hal.science/jpa-00223069>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CORRELATION ENTRE LES DISLOCATIONS, LES CONCENTRATIONS EN CARBONE ET LES LONGUEURS DE DIFFUSION DANS DU SILICIUM POLYCRISTALLIN C.G.E

H. Amzil, L. Ammor, E. Psaila, M. Zehaf, G. Mathian, S. Martinuzzi, J.P. Crest*, J. Oualid*, B. Pichaud** et F. Minari**

Laboratoire de Photoélectricité des Semiconducteurs,

**Laboratoire des Matériaux et Composants à Semiconducteurs,*

***Laboratoire de Physique Cristalline,*

Université d'Aix-Marseille III, Centre St Jérôme, rue H. Poincaré, 13397 Marseille Cedex, France

Résumé - Le silicium polycristallin étudié, présente des défauts cristallographiques (joints de grains, dislocations...) qui altèrent ses propriétés électroniques. La répartition de ces défauts étant inhomogène une étude statistique a été faite sur des minidiodes mesa N⁺-P présentant approximativement la même longueur totale de joints de grains L_j pour mettre en évidence l'influence des dislocations. Les dislocations sont révélées par attaque chimique sélective ce qui conduit à des densités de dislocations minorées, variant entre 10^3 et 10^6 cm⁻³. Les évolutions des densités de dislocations observées en comptant les figures d'attaque sont confirmées par topographie X.

Les longueurs de diffusion L_n et les photocourants de court circuit I_{CC} des diodes diminuent quand la densité de dislocations N_{dis} augmente. Parallèlement L_n et I_{CC} diminuent quand la concentration en carbone [C] varie de 3.10^{17} à 2.10^{18} cm⁻³. Cela suggère l'existence d'une corrélation entre les fortes densités de dislocations observées et les concentrations en carbone élevées mesurées par analyse infrarouge. En particulier N_{dis} augmente rapidement quand [C] dépasse la limite de solubilité.

Abstract - The polysilicon studied contains many crystallographic defects (grains boundaries, dislocations...) which degrade the electronic properties. As these defects are randomly distributed, the study of their detrimental effects needs the investigation of a large quantity of mesa diode N⁺P presenting approximately the same total length of grains boundaries L_j in order to obtain the influence of the dislocations. The dislocations densities N_{dis} were evaluated by counting etch pits revealed by chemical etching. The evolution of N_{dis} were confirmed by X topography. The photocurrents I_{CC} of the diodes and the diffusion length L_n decreased when N_{dis} increased. I_{CC} and L_n decreased also markedly when the carbon concentration (determined by I.R. analysis) in the silicon varied from 3.10^{17} to 2.10^{18} cm⁻³. These results suggested that dislocations and excess carbon are correlated.

I - INTRODUCTION

Le silicium polycristallin est un matériau semi-conducteur susceptible d'être utilisé dans la fabrication de composants électroniques et de photopiles solaires, sous forme de couches minces ou de plaquettes "semicristallines" découpées dans des lingots obtenus par croissance unidirectionnelle.

Les différents siliciums polycristallins (couches, rubans, plaquettes...) sont généralement préparés par des méthodes rapides afin d'abaisser le coût de fabrication. Il s'en suit que ces matériaux sont affectés par de nombreux défauts cristallographiques comme les joints de grains, les sous joints, les dislocations... Lorsque les densités de défauts intragrain sont faibles, et que la taille moyenne des grains dépasse

500 μm , les joints de grains dégradent les propriétés électroniques (longueur de diffusion L - durée de vie τ) et photovoltaïques (photocourant de court-circuit I_{cc} , tension de circuit ouvert V_{co} ...) /1/.

Si les densités de défauts intragrains sont élevées, au contraire, l'influence des joints de grains est peu marquée. Les défauts intragrains les plus actifs et les plus facilement dénombrables sont les dislocations /2,3/ (les impuretés recombinantes sont généralement en quantités très faibles dans les polycristaux réalisés à partir de silicium de qualité électronique).

Les procédés d'élaboration rapide de ces matériaux utilisent souvent un contact direct entre un creuset ou un contour en graphite et le silicium fondu ce qui entraîne inévitablement la dissolution de carbone dans le silicium en quantité plus ou moins importante suivant le procédé. Cela peut se traduire par une dissolution à peu près homogène sans conséquence sur les propriétés électroniques du matériau, ou par une sursaturation si la limite de solubilité est dépassée, ou encore dans les cas extrêmes par une précipitation avec formation de SiC qui créerait des dislocations /4,5/.

Dans ce qui suit, nous mettons en évidence l'influence des dislocations sur la longueur de diffusion des porteurs minoritaires L_n dans des plaquettes de silicium polycristallin de type P dont la teneur en carbone varie entre $3 \cdot 10^{17}$ et $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, et comme L_n varie avec la concentration en carbone, nous nous efforçons d'établir une corrélation entre les densités de dislocations et les concentrations en carbone qui approchent ou dépassent la limite de solubilité.

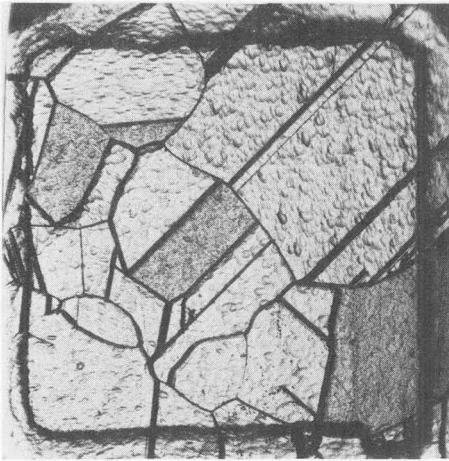
II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le silicium polycristallin étudié est préparé aux Laboratoires de Marcoussis CGE /6/ par une variante accélérée du procédé Bridgmann sans germe dans des creusets en graphite nus (lingot 121) ou partiellement revêtus d'une céramique pouvant isoler le graphite du silicium en fusion (lingot 123). Cette croissance unidirectionnelle est faite sous vide. Les lingots de silicium de type P (dopage au bore) sont découpés en plaquettes de 300 μm d'épaisseur qui sont transformées en photopiles par Photowatt S.A. après une brève diffusion de phosphore (1h à 850°C) destinée à créer une jonction $\text{N}^+\text{-P}$ peu profonde. Les défauts étant répartis de façon très inhomogène dans les plaquettes, une étude statistique portant sur un grand nombre d'échantillons a été effectuée. Les plaquettes sont découpées en échantillons de 2 x 1cm sur lesquelles 12 minidiodes mesa de 1,5 x 1,5 mm sont révélées par photolithographie. Les méthodes de mesure des longueurs de diffusion à partir de la réponse spectrale dans le proche infrarouge ont déjà été décrites /1/. Les dislocations sont révélées à l'emplacement des diodes mesas étudiées à l'aide du réactif de Sirtl qui développe des figures d'attaque triangulaires sur la plupart des cristaux (80 % d'entre eux sont orientées (111)). La figure 1 montre un aspect typique de la surface des diodes étudiées.

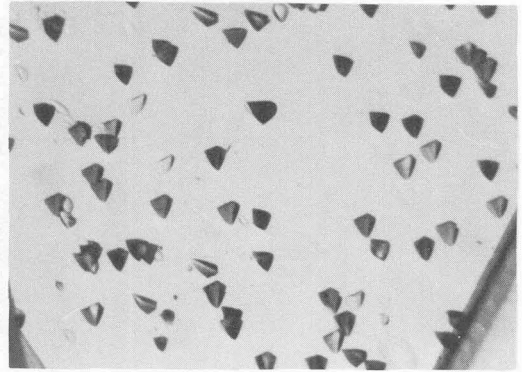
Les densités de dislocations N_{dis} sont évaluées en moyennant la répartition des figures d'attaque. Seules les dislocations qui émergent à la surface des grains sont ainsi comptées, ce qui minore considérablement leur densité réelle. Mais les analyses par topographie X (difficilement exploitables pour le comptage à cause des valeurs généralement élevées de N_{dis}) confirment les évolutions des densités de dislocations obtenues à partir des figures d'attaque. La concentration en carbone est déterminée par absorption infrarouge différentielle sur les emplacements des diodes mesas.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure 2 représente la variation de la longueur de diffusion des électrons L_n avec la longueur totale de joints de grains par unité de surface L_j dans des diodes du lingot 121. Le graphe montre bien l'influence des joints de grains, défaut majeur dans le silicium polycristallin.



(a)



(b)

- Fig.1. (a) Défauts typiques d'une diode mesa peu disloquée ($G = 40$)
 (b) Aggrandissement d'une région très disloquée montrant les figures d'attaque ($G = 400$).
- (a) Typical defects of a mesa diode containing few dislocations ($G = 40$)
 (b) Magnification of a heavily dislocated region of a mesa diode showing the triangular etch pits ($G = 400$)

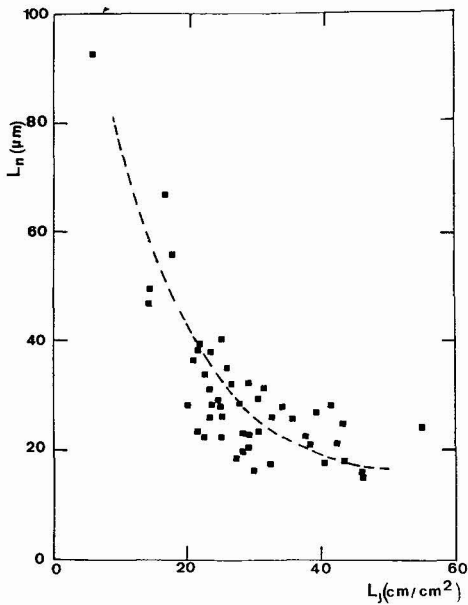


Fig.2. Variation de la longueur de diffusion avec L_j .

Dependence of diffusion length on total length of grain boundaries per unit area L_j .

La dispersion des résultats de la figure 2 peut s'expliquer en grande partie par la contribution aux mécanismes de recombinaison des dislocations, dont la densité moyenne varie d'une diode à l'autre. En effet en ne retenant que les diodes des lingots 121 et 123 dans lesquelles les valeurs de L_j sont approximativement les mêmes ($20 < L_j < 30 \text{ cm/cm}^2$ ce qui correspond à des dimensions de grains de l'ordre de $500\mu\text{m}$) on constate que L_n diminue quand N_{dis} dépasse 10^3 cm^{-2} comme le montre la figure 3.

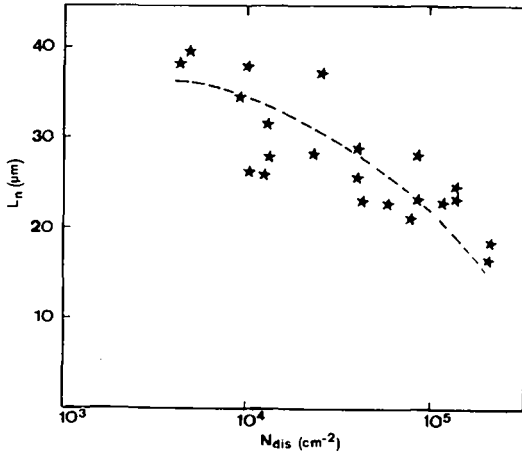


Fig.3. Variation de la longueur de diffusion avec la densité de dislocations pour des diodes présentant approximativement le même L_j .

Variation of diffusion length with dislocation density for diodes presenting approximately the same L_j value.

Les lois de variation de L_n avec L_j et de L_n avec N_{dis} peuvent s'obtenir séparément en représentant L_n^{-1} en fonction de L_j pour des diodes présentant des densités de dislocations voisines et L_n^{-2} en fonction de N_{dis} pour des diodes présentant approximativement la même valeur de L_j .

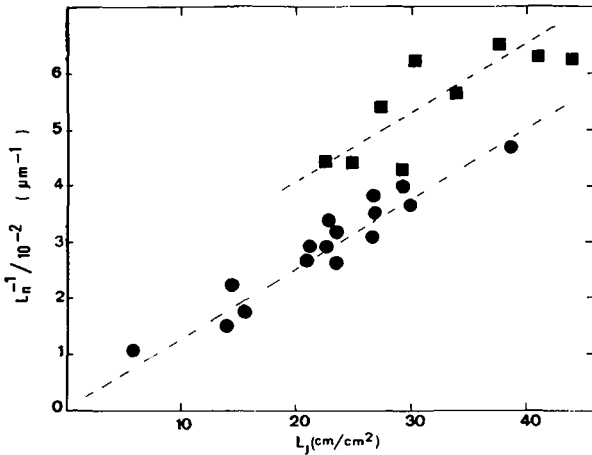


Fig.4. Variation de L_n^{-1} avec L_j , pour des diodes présentant approximativement la même densité de dislocations

- $N_{dis} > 10^5 \text{ cm}^{-2}$
- $N_{dis} < 2.10^4 \text{ cm}^{-2}$

Variation of L_n^{-1} versus L_j for diodes presenting approximately the same density of dislocations.

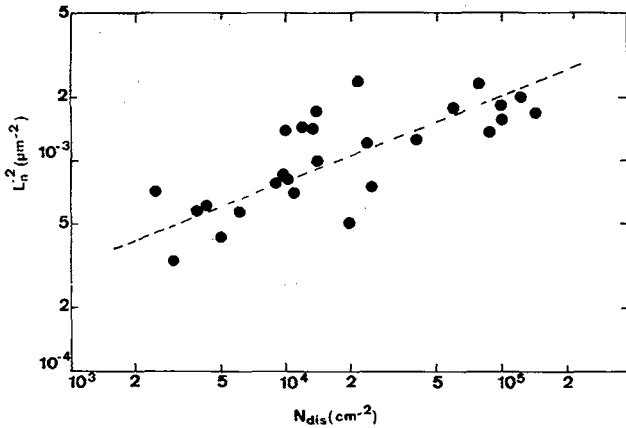


Fig.5. Variation de L_n^{-2} avec N_{dis} pour des diodes présentant approximativement le même L_j .

Variation of L_n^{-2} versus N_{dis} for diodes presenting approximately the same L_j value.

Les figures 4 et 5 montrent que

$$L_n^{-1} \approx AL_j + B \quad \text{et} \quad L_n^{-2} \approx C(N_{dis})^{1/4} + D.$$

Aussi pour le silicium polycristallin la règle de Matthiessen s'écrit, puisque

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} :$$

$$\frac{1}{L_n^2} = a L_j^2 + b (N_{dis})^{1/4} + C (\text{impuretés}) + \dots$$

La dispersion des résultats de la figure 5 est encore liée au difficile comptage des dislocations et l'exposant 1/4 ne peut être donné qu'à titre indicatif. Cet exposant est petit si on le compare à celui trouvé par INOUE et al. dans des siliciums polycristallins Wacker et Monsanto /7/ ($L_n^{-2} \div N_{dis}$). Mais ces auteurs n'ont pris en

compte que les dislocations actives décelées par E.B.I.C. Par ailleurs, GLAENZER et JORDAN /2/ ont montré que dans du silicium monocristallin contenant peu d'oxygène, les dislocations créées par déformation plastique ne contribuent pas aux mécanismes de recombinaison. Aussi la variation de L_n avec N_{dis} que nous avons trouvée dans le silicium polycristallin CGE préparé sous vide, pourrait s'expliquer par une faible proportion de dislocations actives.

La variation du photocourant I_{CC} avec L_j est très comparable à celle de L_n . La figure 6 montre que I_{CC} varie, comme L_n avec la densité de dislocations, quand

$20 < L_j < 30 \text{ cm/cm}^2$. La variation de la phototension V_{co} avec N_{dis} est plus accentuée

que celle de I_{CC} , car les dislocations agissent sur V_{co} de deux façons : par leur contribution aux mécanismes de recombinaison et par l'augmentation des courants de fuite des diodes.

Les longueurs de diffusion varient aussi avec la concentration en carbone comme le montre la figure 7 où sont représentés les résultats relatifs aux diodes mesa provenant des lingots 121 et 123. Le carbone ne devrait pas influencer directement les durées de vie /4/ (donc les longueurs de diffusion) dans le silicium polycristallin. Toutefois, les concentrations en carbone mesurées, approchent ou dépassent la limite de solubilité qui varie selon les auteurs de $3,5 \cdot 10^{17}$ à $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ /4,8/. De telles concentrations peuvent engendrer des microdéfauts /4,10/, réduire la taille des grains et créer des dislocations /5, 9, 10, 11/. Le carbone pourrait ainsi agir par l'intermédiaire de L_j et de N_{dis} .

C'est aussi ce que suggèrent nos résultats. En effet, la taille moyenne des grains du lingot 123 (500 μm) est sensiblement plus grande que celle des grains du lingot 121 sursaturé en carbone (400 μm) et la figure 8 montre que la densité moyenne de dislocation dans une diode mesa dépend de la concentration en carbone [C] .

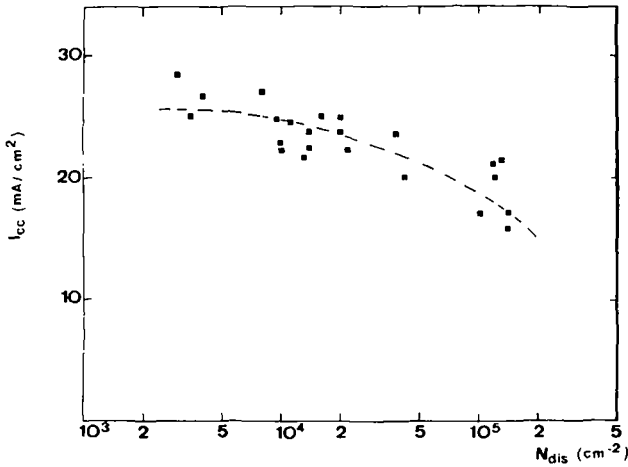


Fig.6. Variation du photocourant de court-circuit avec la densité de dislocations pour des diodes dont les valeurs de L_j sont voisines.

Variation of the short circuit photocurrent versus the dislocation density for diodes which the L_j values are quite similar.

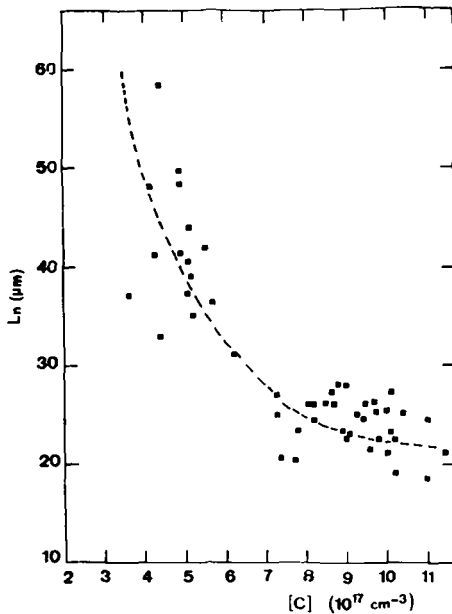


Fig.7. Variation de la longueur de diffusion avec la concentration en carbone dans les diodes mesa.

Variation of diffusion length versus carbon concentration in the mesa diodes.

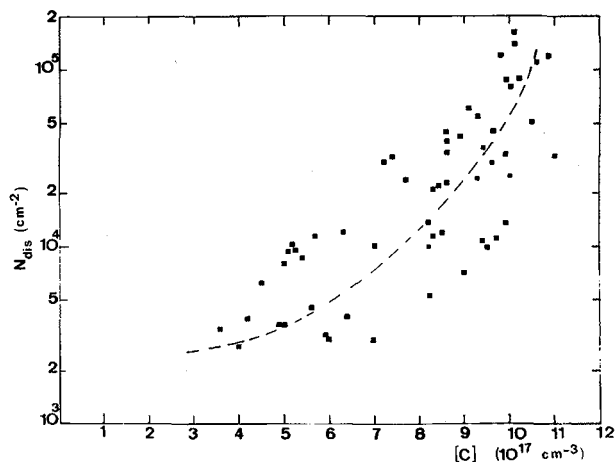


Fig.8. Variation de la densité de dislocations en fonction de la concentration en carbone dans les diodes mesa.

Variation of dislocation density versus carbon concentration in the mesa diodes.

Malgré la dispersion des valeurs expérimentales (dues en grande partie aux difficultés de comptage des figures d'attaque), on observe une nette augmentation de N_{dis} quand $[C]$ dépasse $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Pour des valeurs de $[C]$ inférieures à $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, N_{dis} semble tendre vers une limite inférieure de l'ordre de 10^3 cm^{-2} qui résulterait des dislocations créées par les contraintes développées au cours du refroidissement rapide des lingots, ou des traitements thermiques nécessaires à la fabrication des jonctions N⁺P.

IV - CONCLUSION

Dans le silicium polycristallin C.G.E. les joints de grains constituent le défaut cristallographique majeur. Les longueurs de diffusion varient en effet comme l'inverse de leur longueur ramenée à l'unité de surface. Mais les dislocations sont également nocives dès que leur densité moyenne dépasse 10^4 cm^{-2} . Les longueurs de diffusion varient proportionnellement à l'inverse de la racine huitième de la densité de dislocations. Une variation aussi modérée résulterait de la faible proportion de dislocations actives dans ce silicium préparé sous vide.

Une corrélation existe entre les densités de dislocations supérieures à 10^3 cm^{-2} et les concentrations en carbone supérieures à $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. En créant de nombreuses dislocations et en limitant la taille des grains ces concentrations élevées en carbone peuvent dégrader les longueurs de diffusion.

Ce travail bénéficie de l'aide du CNRS-PIRSEM - APP n° 1004/3003.
et du COMES contrat n° 81.11.013.3413.

Nous tenons à remercier les Laboratoires de Marcoussis C.G.E. (M. FALLY), et PHOTOWATT Int. S.A. (M. DONON) pour la fourniture des plaquettes de silicium et des photopiles.

V - BIBLIOGRAPHIE

- /1/ MATHIAN G., AMZIL H., ZEHAF M., CREST J.P., PSAILA E., MARTINUZZI S. and OUALID J., *Solid State Electronics*, 26, (1983) 131.
- /2/ GLAENZER R.H. et JORDAN A.G., *Solid State Electronics*, 12, (1969) 247.
- /3/ SCHROTER W. and LABUSCH R., *Phys.Stat.Sol.*, 36 (1969), 359.
- /4/ PIZZINI S., *Solar Energy Materials*, 6, (1982), 253.
- /5/ KOBELSEN B.O., MUHLBAUER A., *Solid State Electronics*, 25, (1982), 759.
- /6/ FALLY J. and GUENEL C., *Fourth E.C. Photovoltaic Solar Energy Conf.*, Stresa, (1982), 955.
- /7/ INOUE N., WILSEN C.W. and JONES K.A., *Solar Cells*, 3, (1981), 35.
- /8/ BEAN A.R. and NEWMAN R.C., *J.Phys.Chem.Solids*, 32, (1971), 1211.
- /9/ KISHINO S., MATSUSHITA Y. and KANAMORI M., *Appl.Phys.Lett.*, 35 (1979), 213.
- /10/ WOLTMER F.W. and PADOVANI F.A., *Semiconductor silicon* (Edited by HUFF H.R. and BURGESS R.R.). The Electrochemical Soc. Princeton, New Jersey (1973) 75.
- /11/ HENDRIKS M., RADELAAR S., de KEIJSER Th.H. and DELNEZ R., *J. de Phys.* 43, (1982), C1.307.