



HAL
open science

Influence d'une diffusion d'or sur l'activité recombinante des joints de grains dans le silicium

M. Pasquinelli

► **To cite this version:**

M. Pasquinelli. Influence d'une diffusion d'or sur l'activité recombinante des joints de grains dans le silicium. *Journal de Physique III*, 1992, 2 (3), pp.303-311. 10.1051/jp3:1992129 . jpa-00248745

HAL Id: jpa-00248745

<https://hal.science/jpa-00248745>

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.

Classification
Physics Abstracts
72-20J — 72-40

Influence d'une diffusion d'or sur l'activité recombinante des joints de grains dans le silicium

M. Pasquinelli

Laboratoire de Photoélectricité des Semi-Conducteurs, Faculté des Sciences et Techniques de Saint-Jérôme - Case 231, 13397 Marseille Cedex 13, France

(Reçu le 21 juin 1991, révisé le 16 septembre 1991, accepté le 3 octobre 1991)

Résumé. — Nous avons étudié au moyen de la technique de spectroscopie capacitive (DLTS) les niveaux d'énergie introduits par l'or dans le silicium multicristallin de type P obtenu selon le procédé Polix. Les diffusions sont réalisées à 900 °C pendant 6 h dans un tube ouvert, parcouru par un flux d'argon, après qu'une couche d'or ait été déposée sur une face des échantillons. Les résultats obtenus à partir des mesures effectuées avec des diodes Al-Si réalisées sur l'autre face et dans les grains, montrent que l'or a traversé toute l'épaisseur de l'échantillon (400 μm) et s'est placé en site substitutionnel caractérisé par le niveau donneur à $E_v + 0,35$ eV. Les analyses effectuées avec les diodes recouvrant les joints de grains font apparaître un niveau donneur supplémentaire situé à 0,43 eV de la bande de valence. La diffusion de l'or selon le mécanisme de « kick-out » permet d'interpréter les résultats obtenus dans les grains. En ce qui concerne le joint de grains, la formation de complexes Au-défaut cristallin ou bien Au-impuretés, telle que le fer, serait à l'origine du niveau situé à $E_v + 0,43$ eV.

Abstract. — We have studied by Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS) the energy levels introduced by gold diffusion in Polix multicrystalline P type silicon. Diffusion has been carried out at 900 °C for 6 h in argon flow after a gold layer was previously deposited by cathodic sputtering on one side of the sample. Al-Si diodes have been made on the other side of the samples, on the grains and on grain boundaries. The results show that gold atoms reach the other side of the sample (400 μm). They are in substitutional sites and give the well-known donor level in P type silicon ($E_v + 0.35$ eV). However on the diodes which cover the grain boundaries, an additional level located at 0.43 eV above the valence band is revealed. The enhanced diffusion of gold atoms through the grains could be explained by the kick-out mechanism. In the grain boundaries the additional level might result from the formation of gold-iron or gold-defect complexes.

1. Introduction.

De nombreux travaux ont mis en évidence dans des multicristaux [1, 2] et des bicristaux [3] de silicium multicristallin, une augmentation de l'activité recombinante des joints de grains liée à la ségrégation et précipitation d'impuretés au voisinage de ces défauts. Selon certaines études [4-7], l'oxygène dissous dans le matériau et capturé par le joint de grains lors des recuits thermiques, serait à l'origine de l'activation de ces défauts. Toutefois, d'autres auteurs [8-11]

ont mis en cause la présence d'impuretés métalliques telles que le cuivre et le nickel qui sont des diffuseurs rapides dans le silicium.

Dans de précédentes études [12, 13], nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la ségrégation d'or au joint de grains sélectionnés dans des multicristaux de silicium « Polix » préparés par croissance directionnelle [14] et dans des bicristaux « CZ » de type P. L'or était déposé à 1 mm environ de part et d'autre du joint de grains (Fig. 1) puis diffusé par recuit thermique à basse température (600 °C, 2 h) pour favoriser la ségrégation d'or interstitiel au joint de grains.

Avec cette configuration, les résultats obtenus avaient montré que la vitesse de recombinaison interfaciale au joint de grains S est plus grande que celle mesurée dans des échantillons bruts ou recuits à la même température, mais les analyses DLTS effectuées dans la région de charge d'espace du joint de grains, n'avaient pas révélées le niveau donneur de l'or localisé à $E_v + 0,35$ eV dans le silicium de type P. L'activation du joint au cours du recuit, avait alors été attribuée à la ségrégation de l'oxygène dissous dans les grains.

Nous avons pensé néanmoins, que la quantité d'or introduite dans le cristal était peut-être beaucoup trop faible pour pouvoir être détectée, même s'il y a ségrégation au voisinage du joint.

Dans le présent travail, nous avons adopté une autre structure d'étude où la couche d'or qui est déposée par pulvérisation cathodique recouvre le joint de grains et les grains adjacents, les caractérisations électriques sont ensuite réalisées sur la face opposée à l'aide de jonctions métal-semiconducteur (Fig. 2). Ainsi l'or peut diffuser dans les grains et par le joint de grains en quantité suffisante pour influencer sur nos analyses de spectroscopie capacitive (DLTS) et sur les mesures des longueurs de diffusion des porteurs minoritaires.

2. Techniques expérimentales.

Des échantillons de $25 \times 25 \times 0,4$ mm sont découpés dans des plaquettes de silicium multicristallin de type P, de résistivité égale à $1 \Omega\text{cm}$ obtenues selon le procédé Polix [14]. Ces échantillons sont sélectionnés de façon à contenir quelques grains dont l'aire est voisine du cm^2 et séparés par des joints de grains suffisamment étendus. Dans ce matériau, la concentration en oxygène dissous est voisine de $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$. La principale impureté métallique est le fer dont la concentration est voisine de 10^{14}cm^{-3} . La densité moyenne de dislocations est de 10^4cm^{-2} (comptées par les figures d'attaque).

Avant chaque traitement, les échantillons sont nettoyés chimiquement et leurs surfaces sont polies par attaque mécanique ou chimique. Ils seront ensuite étudiés bruts de fabrication, ou après avoir subi divers recuits ou une diffusion d'or. Les traitements thermiques sont réalisés dans un four à tube ouvert parcouru par un flux d'argon. En ce qui concerne la diffusion d'or, le métal est déposé par pulvérisation cathodique sur une face de l'échantillon qui est ensuite recuit sous argon à 900 °C pendant 6 h. Après chaque traitement thermique, les échantillons sont très rapidement refroidis (200 °C par minute) et ils font l'objet d'une attaque chimique afin d'éliminer les couches d'oxyde avant de réaliser les dépôts métalliques nécessaires à la formation des contacts redresseurs et ohmiques. De plus, les échantillons qui ont subi la diffusion d'or sont décapés chimiquement de façon à enlever toute trace de diffusion superficielle (on enlève 20 μm de silicium en utilisant la solution d'attaque Merck 67-25-08).

Nos structures d'étude sont représentées à la figure 2, les analyses capacitives sont réalisées à partir de diodes Al-Si ($d = 1$ mm) épaisses disposées sur le joint de grains et dans les grains. Nos mesures sont effectuées à 1 MHz et l'analyse des transitoires de capacités selon la technique DLTS, nous permet d'obtenir les caractéristiques des niveaux localisés :

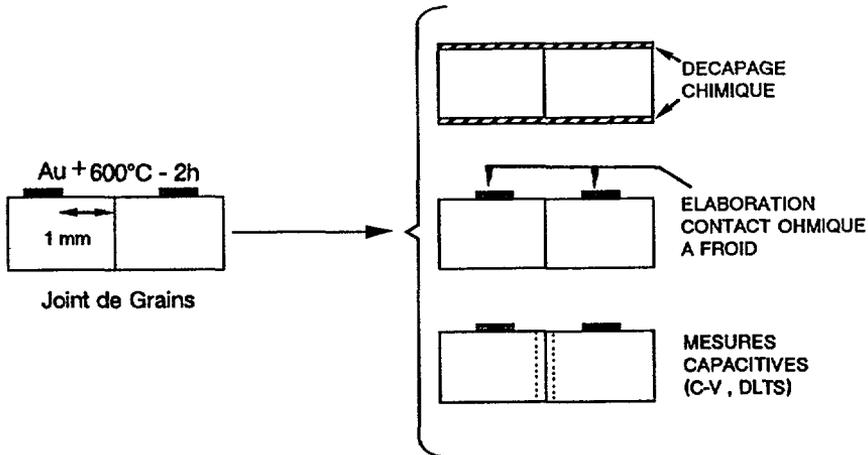


Fig. 1. — Structure d'étude avec dépôt d'or de part et d'autre du joint de grains.

[Investigation structure with gold layer on each side of grain boundaries.]

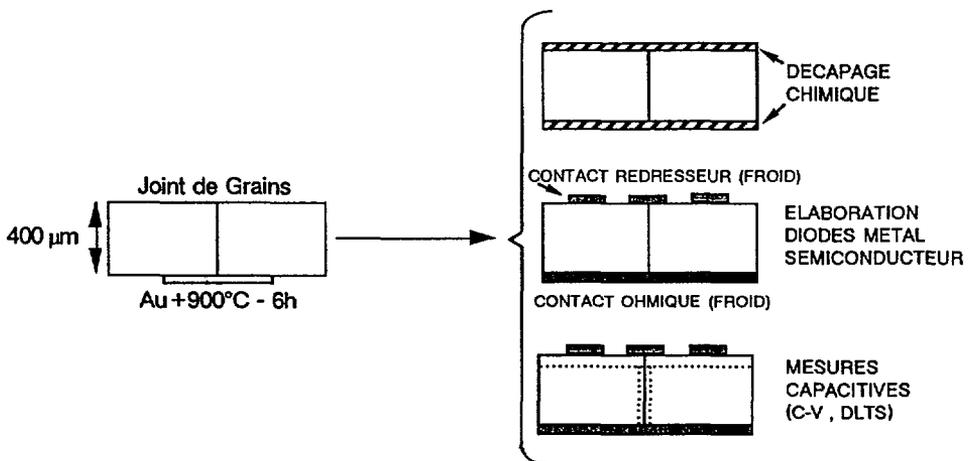


Fig. 2. — Structure d'étude avec dépôt d'or en face arrière.

[Investigation structure with gold layer on back surface.]

E_T . position énergétique ; N_T . densité des centres et une estimation des sections efficaces de capture apparentes σ_T .

3. Résultats.

Les analyses effectuées sur les échantillons bruts ou traités thermiquement à 900 °C/6 h, n'ont pas donné de signaux DLTS exploitables par notre dispositif de mesures.

En revanche, celles effectuées sur les échantillons ayant subi une diffusion d'or à 900 °C pendant 6 h, nous ont permis de tracer les spectres DLTS mesurés à partir des diodes déposées sur les grains (Fig. 3) et sur les joints (Fig. 4). Pour tous les joints de grains des

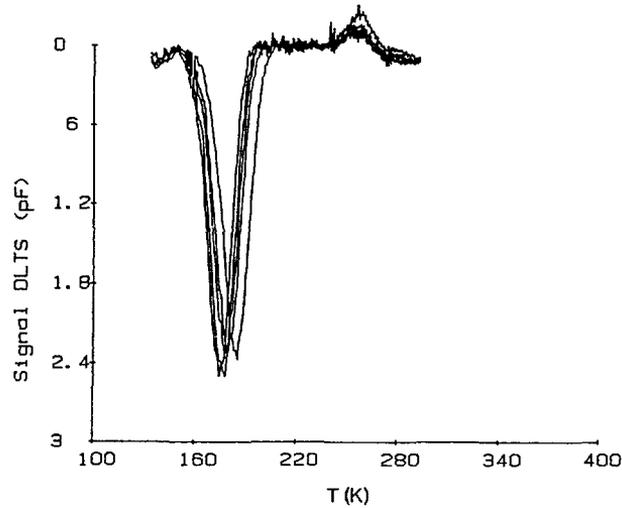


Fig. 3. — Spectre DLTS mesuré sur les diodes réalisées dans les grains. Les différentes courbes correspondent à 5 valeurs du taux d'émission ($1\,006\text{ s}^{-1}$, 502 s^{-1} , 402 s^{-1} , 288 s^{-1} , 224 s^{-1}) pour une polarisation inverse de -5 V et une durée de remplissage de 1 ms .

[DLTS spectra with diode deposited on grain. The different curves relate to different values of the emission rate ($1\,006\text{ s}^{-1}$, 502 s^{-1} , 402 s^{-1} , 288 s^{-1} , 224 s^{-1}) for reverse *bias* of -5 V and a filling time of 1 ms .]

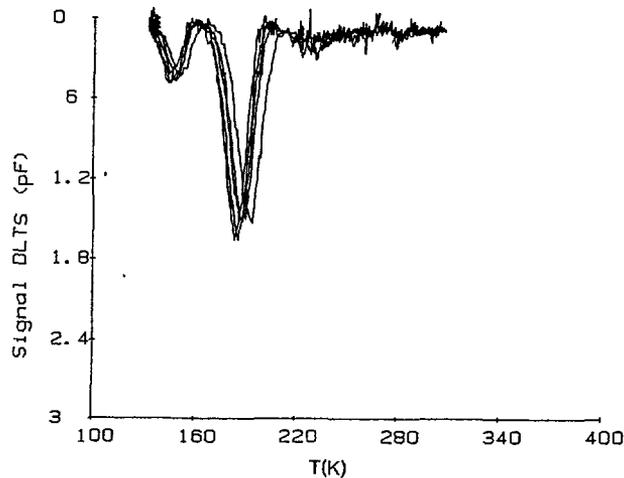


Fig. 4. — Spectre DLTS mesuré sur les diodes recouvrant le joint de grains. Les 5 courbes correspondent aux conditions expérimentales utilisées dans la figure 3.

[DLTS spectre with diode which cover grain-boundary. The different curves relate to the same experimental conditions as in figure 3.]

échantillons découpés dans la même plaquette, les spectres DLTS présentent deux minima qui correspondent à deux niveaux donneurs distincts ($0,35\text{ eV}$ et $0,43\text{ eV}$), alors que les spectres obtenus dans les grains n'en présentent qu'un seul ($0,36\text{ eV}$).

Tableau I. — *Caractéristiques des niveaux localisés détectés par DLTS.*

[Localised-level parameters analysed by DLTS.]

Au + 900 °C/6 h	$E_v + E_T$ (eV)	N_T (cm ⁻³)
Grains	0,36	9×10^{14}
Joint de Grains	0,35	2×10^{14}
	0,43	8×10^{14}

Le tableau I contient les caractéristiques des niveaux localisés (E_T , N_T) obtenus après analyses des spectres DLTS.

Avec les diodes réalisées sur un grain, les sections efficaces de capture apparentes sont voisines de 10^{-14} cm², soit 10 fois plus élevées que la valeur proposée par Lang [22]. Compte tenu des valeurs élevées trouvées pour σ_T nous ne les avons pas fait figurer dans le tableau I.

Les valeurs obtenues pour les sections efficaces de capture apparentes des deux niveaux observés dans les diodes réalisées sur le joint de grains sont très élevées, elles sont comprises entre 10^{-12} et 10^{-13} cm².

Remarque. — La figure 3, montre, outre le pic correspondant au niveau $E_v + 0,35$ eV, un pic supplémentaire de faible amplitude ($< 0,1$ pF) qui pourrait être dû à un piège de porteurs minoritaires. Mais comme nous utilisons des diodes métal-semiconducteurs, nous ne pouvons pas observer des pics liés aux minoritaires. De plus, ce pic s'atténue quand la polarisation électrique inverse augmente. Nous pensons donc qu'il s'agit d'un défaut de surface, sans liaison avec les phénomènes étudiés.

4. Discussion.

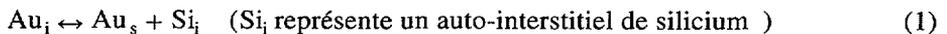
Les analyses de spectroscopie capacitive montrent que le niveau donneur de l'or dans le silicium de type P ($E_v + 0,36$ eV) est décelable dans les régions de charge d'espace des jonctions Al-Si réalisées dans les grains et sur le joint de grains.

Dans le réseau cristallin du silicium, seul l'or en position substitutionnelle introduit des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite du semiconducteur, et comme nos structures d'étude sont réalisées sur la face opposée à celle où l'or a été déposé et diffusé, il semblerait que cette impureté ait traversé l'épaisseur de nos échantillons voisine de 400 μ m et occuperait un site atomique normalement rempli par un atome de silicium.

Si nous calculons la profondeur de pénétration L ($L^2 = Dt$) de cette impureté en position substitutionnelle avec l'expression du coefficient de diffusion D_{Au_s} , donnée par Wilcox *et al.* [15] ($D_{Au_s} = 2,75 \times 10^{-3} \exp(-2,04/kT)$ cm²/s) nous trouvons une valeur de L voisine de 3 μ m.

Cette présence d'or en site substitutionnel et en concentration suffisamment élevée pour être décelable par analyse DLTS ($N_T \cong 10^{14}$ cm⁻³) peut néanmoins s'expliquer par le mécanisme de « kick-out » suggéré par les travaux de Gösele *et al.* [16] qui fait intervenir les défauts cristallographiques dans les échanges de sites or interstitiel-or substitutionnel.

La réaction de « kick-out » s'écrit en effet :



et nous voyons que cette réaction d'échange peut être contrôlée par la génération ou l'annihilation d'auto-interstitiels Si_i .

Comme le schématise la figure 5 nos résultats peuvent s'interpréter par un processus à trois étapes :

1° une traversée de tout l'échantillon par les atomes d'or qui diffusent à partir de la surface en position interstitielle.

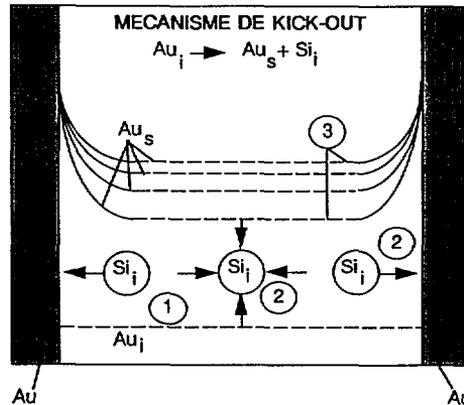


Fig. 5. — Description simplifiée du mécanisme de « kick-out » selon [21].

[Simplified description of kick-out mechanism [21].]

A $900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 h, la profondeur de pénétration L de l'or interstitiel calculée à partir du coefficient de diffusion donné par Wilcox *et al.* [15] $D_{\text{Au}_i} = 2,44 \times 10^{-4} \exp(0,39/kT) \text{ cm}^2/\text{s}$ serait de 3,3 mm donc bien supérieure à l'épaisseur de l'échantillon ($400\text{ }\mu\text{m}$) ;

2° un déplacement thermiquement activé des atomes de silicium qui passent en position interstitielle ($\text{Si} \rightarrow \text{V} + \text{Si}_i$) et libèrent un site substitutionnel V (lacune) susceptible d'être occupé par un atome d'or ;

3° un déplacement vers la droite de la réaction $\text{Au}_i \rightarrow \text{Au}_s + \text{Si}_i$ par suite de la disparition des auto-interstitiels de silicium dans les régions où se trouvent des sites acceptant ces atomes (surfaces, joints de grains et dislocations).

A $900\text{ }^\circ\text{C}$ la température est suffisamment élevée pour qu'une forte concentration d'auto-interstitiels puisse exister dans le matériau. En effet, les valeurs estimées des concentrations d'interstitiels publiées par Bronner *et al.* [17] et par Taniguchi *et al.* [18] sont respectivement égales à 10^{14} cm^{-3} et à $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Une valeur moyenne de 10^{15} cm^{-3} serait tout à fait compatible avec les concentrations d'or en position substitutionnelle mesurées par la DLTS.

Comme dans nos échantillons les interfaces ne manquent pas et que la densité de dislocations est relativement élevée, les sites de résorption d'auto-interstitiels sont suffisamment nombreux pour déplacer vers la droite la réaction (1) et faire ainsi passer les atomes d'or de position interstitielle en position substitutionnelle.

Tout se passe donc comme si le coefficient de diffusion D_{Au_i} était en apparence très fortement augmenté, comme l'avait proposé Stolwijk [19].

Les mesures par DLTS effectuées avec les diodes réalisées le long des joints de grains révèlent un deuxième niveau situé à 0,43 eV au-dessus de la bande de valence, qui apparaît en plus du niveau donneur à 0,36 eV.

Les analyses identiques effectuées sur les échantillons bruts, contenant le même joint de grains, ou ayant subi le même recuit thermique sans prédépôt d'une couche d'or, ne révèlent aucun des deux niveaux précédents.

Ce niveau donneur à 0,43 eV au-dessus de la bande de valence n'est probablement pas celui que nous avons décelé dans nos précédentes expériences [6, 13] et que nous avons attribué à l'oxygène ségrégué au joint. En effet les valeurs des sections efficaces de capture apparentes mesurées dans le présent travail sont considérablement plus élevées, 10^3 à 10^4 fois plus grandes.

Le niveau localisé situé à $E_v + 0,43$ eV décelé dans les diodes réalisées sur les joints de grains apparaît donc lié à la présence d'or au joint de grains sans que nous puissions pour l'instant préciser la configuration de ces atomes dans le réseau cristallin du plan du joint.

En effet, de nombreux complexes (impuretés, associations impuretés-impuretés et impuretés-défauts) peuvent introduire des niveaux profonds présentant la même position énergétique dans la bande interdite du silicium. Ainsi, Brotherton *et al.* [20] attribuent un niveau localisé à $E_v + 0,43$ eV au complexe Au-Fe qui se formerait à basse température (100-200 °C). Comme dans le silicium Polix la concentration en fer est voisine de 10^{14} atomes par cm^3 et qu'il y a certainement ségrégation du fer au voisinage des joints de grains, les atomes d'or introduits au cours de nos traitements pourraient former des complexes qui seraient à l'origine du niveau d'énergie situé à 0,43 eV de la bande de valence.

L'autre niveau à 0,36 eV serait dû au fait que les diodes réalisées le long des joints recouvrent aussi une part importante de grains, et il est donc normal de retrouver le niveau classique de l'or. La comparaison des figures 3 et 4 montre que le pic qui correspond au niveau à 0,36 eV n'est pas tout à fait à la même température. Ce léger déplacement pourrait être dû à l'influence des états d'interface du joint de grains.

Nous sommes conscients que l'interprétation de nos résultats concernant les diodes réalisées sur un joint de grains est sujette à caution dans la mesure où interfèrent deux régions de charge d'espace : celle du joint de grains et celle de la diode métal-semiconducteur.

Toutefois, cette interaction est limitée par la grande aire des diodes ($0,7 \text{ mm}^2$) comparée à celle de la portion de joint de grains qu'elles contiennent dans leur région de charge d'espace ($< 10^{-3} \text{ mm}^2$) si on admet que la longueur du joint est de 1 mm et que la largeur de charge d'espace de la diode est inférieure à $1 \mu\text{m}$ quand $V_R = -1$ V. De plus, la polarisation inverse des diodes augmente la largeur de leur région de charge d'espace, alors que celle du joint de grains ne doit pas varier beaucoup.

Les valeurs estimées pour les sections efficaces de captures apparentes, en particulier pour le niveau à $E_v + 0,43$ eV mesuré sur les diodes recouvrant le joint de grains ($10^{-13} \text{ cm}^2 < \sigma_T < 10^{-12} \text{ cm}^2$) sont élevées. Mais nous pouvons remarquer que Broniatowski [23] a lui aussi obtenu des valeurs de σ_T assez fortes ($10^{-14} \text{ cm}^2 < \sigma_T < 10^{-13} \text{ cm}^2$) pour les centres pièges de joint de grains $\Sigma = 25$. Comme nous pensons que l'activité recombinante des joints est très dépendante de la ségrégation d'impuretés, il se pourrait que cette ségrégation modifie la cinétique de capture des pièges interfaciaux des joints. Toutefois, cette hypothèse reste à vérifier par des mesures plus précises de σ_T que nous comptons mettre en œuvre et qui conduisent à la section efficace de capture réelle et non pas à une grandeur apparente comme c'est le cas dans le présent travail.

5. Conclusion.

Au cours de cette étude nous avons vérifié au moyen de l'analyse spectroscopique des niveaux profonds (DLTS) qu'il y a accumulation d'or en position substitutionnelle à $400 \mu\text{m}$ de la surface où était déposée la couche d'or utilisée comme source de diffusion. En accord avec

des travaux antérieurs [14, 15, 17], nous avons expliqué ce résultat par le mécanisme de changement de site cristallographique dit de « kick-out ». Les mesures par DLTS mettent bien en évidence la présence du niveau donneur de l'or dans le silicium de type P dans les grains ($E_v + 0,36$ eV).

Le niveau supplémentaire situé à $E_v + 0,43$ eV qui apparaît dans les diodes qui recouvrent les joints de grains pourrait être attribué à la formation de complexes Au-Fe ou Au-défauts cristallins, localisés au joint de grains.

Il reste à préciser la configuration de ces complexes dans le plan du joint de grains. Pour cela, il faudrait combiner le dispositif d'étude qui permet d'analyser par DLTS la région de charge d'espace du joint de grains dans sa totalité (le joint servant de structure de collecte) avec la méthode de diffusion utilisée dans ce travail et mettre en œuvre localement des analyses physico-chimiques à haute résolution.

Remerciements.

Je remercie Messieurs les Professeurs B. Pichaud et S. Martinuzzi (Université d'Aix-Marseille III) pour leur aide et leurs conseils.

Ce travail a bénéficié de l'aide du CNRS-PIRSEM et de l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie.

Bibliographie

- [1] POLLOCK G. A., DELINE V. R. and FURMAN B. K., in *Grain Boundaries in Semiconductors* Ed. by H. J. Leamy, G. E. Pike and C. H. Seager, *Mater. Res. Soc. Proc.* 5 (Boston, Mass. 1982) pp. 71-76.
- [2] KAZMERSKI L. L., Proc. of 5th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf. (D. Reidel Pub. Comp., 1983) p. 40.
- [3] BATTISTELLA F., ROCHER A. and GEORGE A., Oxygen, carbon, hydrogen and nitrogen in crystalline silicon Ed. by J. C. Mikkelsen Jr., S. J. Pearton, J. W. Corbett and S. J. Pennycook, *Mater. Res. Soc. Proc.* 59 (Pittsburg, P.A., 1986) pp. 347-351.
- [4] PIZZINI S., CAGNOGNI P., SANDRINELLI A., ANDERLE M. and CANTERI R., *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 676.
- [5] STULZLER F. J. and QUEISSER H. J., *J. Appl. Phys.* 60 (1986) 3910.
- [6] PASQUINELLI M., M'GAFFAD N., AMANRICH H. and MARTINUZZI S., *Rev. Phys. Appl. C* 6 (1989) 159.
- [7] REDFIELD D., *Appl. Phys. Lett.* 40 (1980) 163.
- [8] HAMET J. F., ABDELAOUI R., NOUET G. et ALLAIS G., *Mat. Sci. Eng. B* 4 (1989) 143.
- [9] AUCOUTURIER M., BRONIATOWSKI A., CHARI A. and MAURICE J. L., *Polycrystalline Semiconductors* Ed. by J. H. Werner, H. S. Moller et H. P. Strunk (Springer Verlag Berlin, 1989) 35 p. 64.
- [10] BRONIATOWSKI A., *Phys. Lett. Rev.* 62 (1989) 3074.
- [11] MAURICE J. L., *Rev. Phys. Appl.* 22 (1987) 613.
- [12] AMANRICH H., PASQUINELLI M. et MARTINUZZI S., *Rev. Phys. Appl.* 25 (1990) 1121.
- [13] PASQUINELLI M. and MARTINUZZI S., Proc. of Polyse 90 Satellite Conf. of the 20th Int. Conf. on the Physics of Semiconductor. A paraître dans *Polycrystalline Semiconductors* (Springer, 1991).
- [14] FALLY J. and GUENEL C., Proc. of 3th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conf. (D. Reidel Pub. Comp., 1980) p. 598.
- [15] WILCOX W. R. and LACHAPPELLE T. J., *J. Appl. Phys.* 35 (1964) 241.
- [16] GOSELE U., FRANK W. and SEEGER A., *Appl. Phys. A* 23 (1980) 361.

- [17] BRONNER G. B. and PLUMMER J. D., Stanford Report TROXG (1984) 501-84.
- [18] TANIGUCHI K., ANTONIADIS D. A. and MATSUSHITA Y., *Appl. Phys. Lett.* **42** (1983) 961.
- [19] STOLWIJK N. A., HOLZL J., FRANK W., WEBER E. R., MEHRER H., *Appl. Phys. A* **39** (1986) 3.
- [20] BROTHERTON S. D., BRADLEY P. and GILL A., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **36** (1985).
- [21] BRONNER G. B. and PLUMMER J. D., *J. Appl. Phys.* **61** (1987) 12.
- [22] LANG D. V., *J. Appl. Phys.* **45** (1974) 3023.
- [23] BRONIATOWSKI A., *Phys. Rev. B* **36** (1987) 5895.