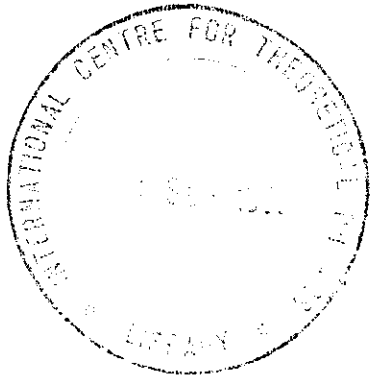




INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O.B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE: 2240-1
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460392-I

H4.SMR/193 - 48

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".
(26 août - 11 septembre 1986).

"INFLUENCE DU CARBONE SUR LES PROPRIETES ELECTRIQUES DE SILICIUM
POLYCRISTALLIN C.G.E."

L. Ammor
H. Amzil
S. Martinuzzi
Université d'Aix-Marseille III
Marseille, France

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

Influence du carbone sur les propriétés électriques du silicium polycristallin C.G.E

L. AMMOR, H. AMZIL et S. MARTINUZZI

Laboratoire de photoélectricité des semiconducteurs.
Université d'Aix-Marseille III. Centre Saint Jérôme, rue
H. Poincaré, 13397 Marseille cedex, FRANCE.

Résumé :

La répartition des défauts dans le silicium polycristallin étant inhomogène, une étude statistique a été faite sur des diodes mēsa contenant des concentrations qui varient entre $3 \cdot 10^{17}$ à $2 \cdot 10^{18}$ at.cm⁻³. Les longueurs de diffusion L_n , les photocourants de court circuit I_{cc} et les phototensions V_{oc} diminuent quand la concentration en carbone augmente et dépasse approximativement la valeur de $5 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³. Une corrélation a été établie entre les fortes densités de dislocations, les longueurs totales de joints de grain, la présence de précipités et les concentrations en carbone mesurées par analyse infrarouge.

I. Introduction :

Les différents siliciums polycristallins sont généralement préparés par des méthodes rapides afin d'abaisser le coût de fabrication. Ceci affecte ces matériaux par de nombreux défauts cristallographiques comme les joints, les sous joints, les dislocations... qui altèrent les propriétés électriques et photovoltaïques [1].

Les méthodes d'élaboration utilisent souvent un contact direct entre un creuset en graphite et le silicium fondu ce qui entraîne la dissolution du carbone dans le silicium en quantité plus ou moins importante suivant le procédé. Ceci se traduit par une dislocation homogène restant sans conséquence sur les propriétés électriques ou dans le cas extrême une précipitation avec formation de SiC qui créerait des dislocations [2,3].

De ce fait, les propriétés électriques macroscopiques du matériau peuvent se dégrader quand la concentration dépasse la limite de solubilité [4,5]. Cette influence néfaste peut se renforcer si la concentration en oxygène est élevée, entraînant la formation des inclusions de SiC et SiO_x qui peuvent être le siège de ségrégation d'impuretés recombinantes [6,7].

II. Méthodes Expérimentales

Le silicium polycristallin étudié est préparé aux laboratoires de Marcoussis C.G.E par une croissance unidirectionnelle sans germe [8]. Les lingots de type P sont découpés en plaquettes de 400 μ m qui sont transformés en photopiles qui sont découpés à leur tour en échantillons 2.1 cm sur lesquelles 12 minidiodes mēsa de 1,5 $\times$ 1,5 mm² sont révélées par photolithographie. Les méthodes de mesures des longueurs de diffusion effectives des électrons, des photocourants et phototension ont déjà été décrites [9]. Les densités de dislocation sont comptées par les figures d'attaque révélées à l'emplacement des diodes mēsa par le réactif de SIRTIL. Les concentrations en carbone et en oxygène sont déterminées par absorption infrarouge différentielle à l'emplacement des diodes. L'existence de précipités a été mise en évidence par microscopie électronique à transmission en haute résolution.

III. Résultats expérimentaux :

Les défauts étant répartis de façon hétérogène dans les échantillons étudiés, nous avons effectué une étude statistique sur un grand nombre d'échantillons. Nous avons vérifié que la variation des longueurs de diffusion des électrons est inversement proportionnelle à celle de la longueur de joints par unité de surface, et que L_n^{-2} varie comme $N_{dis}^{1/4}$ [10]. La faible valeur de l'exposant 1/4 est certainement due au fait que nous n'avons pas fait de distinction entre les dislocations actives et celles qui ne le sont pas.

L'influence d'un excès de carbone est mise en évidence sur les figures 1 et 2 qui montrent que la longueur de joints par unité de surface L_j et la densité moyenne de dislocation N_{dis} augmentent avec la concentration en carbone. Cette augmentation est particulièrement nette pour N_{dis} quand [C] dépasse $5 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³, tandis que pour des valeurs inférieures à $3 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³, N_{dis} est indépendant de [C], sa valeur étant certainement fixée par les conditions de

préparation des lingots.

Les défauts précédents affectent bien entendu les longueurs de diffusion, les photocourants et les phototensions et de ce fait le carbone peut agir indirectement sur L_n , I_{sc} et V_{oc} . C'est ce que montrent respectivement les figures 3,4 et 5. La dispersion des résultats expérimentaux qui apparaît dans les figures 1,2 et 3 est surtout liée à la répartition hétérogène des défauts, en particulier les dislocations, aux différentes activités recombinantes des défauts révélés à l'emplacement des diodes, et au fait que l'évaluation des dislocations par les figures d'attaque ne donne accès qu'à une partie de leur densité totale.

Les observations en microscopie électronique ont montré l'existence de précipités de taille approchant les 100 Å et qui n'apparaissent que dans les échantillons les plus chargés en carbone. Si ces précipités sont constitués de SiC, ce qui est une hypothèse tout à fait raisonnable compte tenu de l'évolution observée entre leur densité et la variation de $[C]$, nous pouvons aussi supposer qu'autour des précipités, il y ait une accumulation d'impuretés recombinantes.

Ces impuretés pourraient être l'oxygène qui dépasse les 10^{17} at.cm⁻³ et le fer dont la concentration dépasse 10^{15} at.cm⁻³. Les mesures des concentrations en oxygène des échantillons étudiés ont montrées que ce sont les échantillons contenant des précipités qui sont les plus chargés en oxygène. C'est pourquoi il est possible de mettre en cause cet élément, comme le suggèrent des récentes publications [7,11]. La génération de dislocations autour des précipités ou leur décoration par des impuretés recombinantes, leur confère une portée électronique qui dépasse largement leur petite taille.

Conclusion :

Nous avons établi au cours de ce travail, une corrélation entre les densités de dislocations supérieures à 10^3 cm⁻² et les concentrations en carbone supérieures à $5 \cdot 10^{17}$ at.cm⁻³. L'apparition de précipités est certainement liée à la présence des concentrations élevées en carbone qui dépassent la limite de solubilité. La génération de dislocation à partir de ces précipités ou leur décoration par des impuretés recombinantes leur confère un comportement néfaste vis à vis des propriétés macroscopiques des jonctions N⁺-P.

Références

- 1- G. MATHIAN, H. AMZIL and S. MARTINUZZI
solid state electronics, 26, 131 (1983).
- 2- S. PIZZINI
solar energy materials, 6, 253 (1982).
- 3- B.O. KOBELSEN, A. MUHLBAUER
solid state electronics, 25, 759 (1982).
- 4- J.I. HANOKA
solar cells, 1, 123 (1979).
- 5- C.V. HARI RAO, H.E. BATES and K.V. RAVI
J. of Appl. Phys. 47, 2614 (1976).
- 6- J. LE ROUEILLE
Phys. stat. sol. (9) 74, K159 (1982).
- 7- P. FRAUNDORF, G.K. FRAUDORF and F. SHIMURA
J. App. Phys. 58, 4049 (1985).
- 8- J. FALLY and C. GUENEL
Fourth E.C. Photovoltaic solar energy conf. stresa,
955 (1982).
- 9- L. AMMOR, thèse de 3ème cycle Marseille (1984).
- 10- H. AMZIL, L. AMMOR and S. MARTINUZZI
J. de Phys. 44, C4-415 (1983).
- 11- K.C. YOO and S.M. JOHNSON
Proc. of 18 th IEEE Photovoltaic spec. conf. Las Vegas
1985.

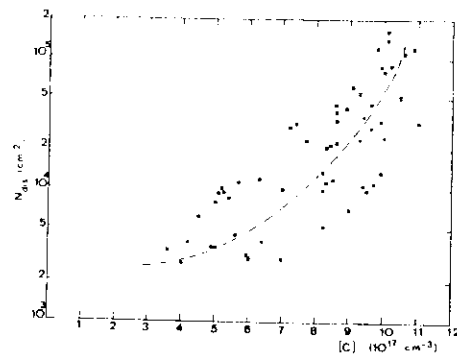


Figure 1

Variation de la densité de dislocation en fonction de la concentration en carbone dans les diodes méso.

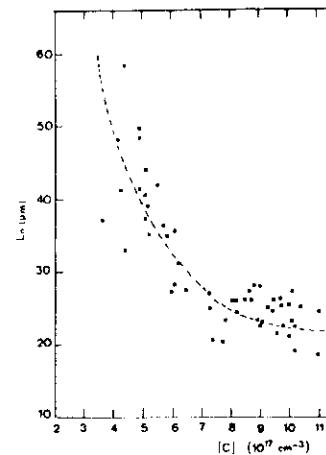


Figure 3

Variation de la phototension V_{oc} en fonction de la concentration en carbone.

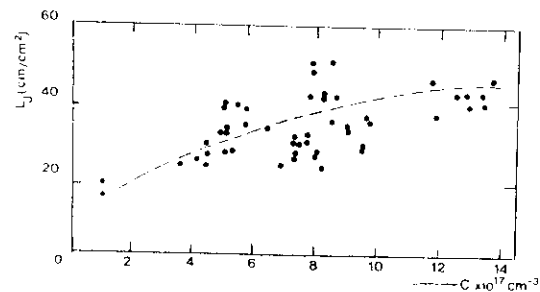


Figure 2

Variation de la longueur total de joints en fonction de $[C]$.

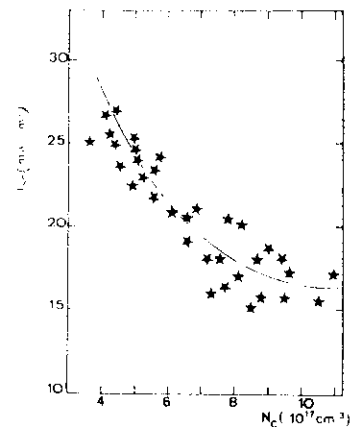


Figure 4

Variation du photocourant de court-circuit en fonction de $[C]$.

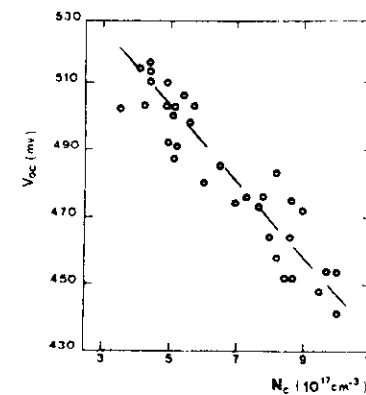


Figure 5

Variation de la phototension V_{oc} en fonction de la concentration en carbone.