

**ФИЗИКА-ТЕХНИКА ИНСТИТУТИ ВА САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 14.07.2016.ФМ/Т.12.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ
АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

ОЛИМОВ ЛУТФИДДИН ОМАНОВИЧ

**ПОЛИКРИСТАЛЛ КРЕМНИЙ ДОНАДОРЛИКЛАРАРО
ЧЕГАРАЛАРИ: МИКРОТУЗИЛМАСИ, ЗАРЯД ҲОЛАТЛАРИ ВА p-n –
ЎТИШЛАРИ**

**01.04.10 – Ярим ўтказгичлар физикаси
(физика-математика фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Content of the abstract of doctoral dissertation

Олимов Лутфиддин Оманович

Поликристалл кремний донадорликлараро чегаралари: микротузилмаси,
заряд ҳолатлари ва p-n – ўтишлари 3

Олимов Лутфиддин Оманович

Межзеренные границ поликристаллического кремния: микроструктура,
зарядовые состояния и p-n – переходы 27

Olimov Lutfiddin Omanovich

Between grain boundaries of polycrystalline silicon: microstructure, charge
status and p-n – transitions 53

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works 76

**УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ 14.07.2016.ҒМ/Т.12.01 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ
АНДИЖОН ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ**

ОЛИМОВ ЛУТФИДДИН ОМАНОВИЧ

**ПОЛИКРИСТАЛЛ КРЕМНИЙ ДОНАДОРЛИКЛАРАРО
ЧЕГАРАЛАРИ: МИКРОТУЗИЛМАСИ, ЗАРЯД ҲОЛАТЛАРИ ВА $p-n$ –
ЎТИШЛАРИ**

**01.04.10 – Ярим ўтказгичлар физикаси
(физика-математика фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2016

олинган.

Докторлик диссертацияси Андижон давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгашнинг веб-саҳифаси (fti-kengash.uz) ва “ZiyoNet” ахборот-таълим порталига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи: Алиев Райимжон

физика-математика фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Имамов Эркин Зуннунович,

физика-математика фанлари доктори, профессор

Дадамирзаев Муҳаммаджон Ғуломқодирович,

физика-математика фанлари доктори,

Исмаилов Қанатбай Абдреймович

физика-математика фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: Фарғона давлат университети

Диссертация ҳимояси Физика-техника институти ва Самарқанд давлат университети ҳузуридаги 14.07.2016.FM/T.12.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2016 йил «___» _____ куни соат ____даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100084, Тошкент шаҳри, Бодомзор йўли кўчаси, 26-уй. Тел./факс: (99871) 235-42-91, e-mail: lutp@uzsci.net, Физика-техника институти мажлислар зали).

Докторлик диссертацияси билан Физика-техника институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (04 рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: 100084, Тошкент шаҳри, Бодомзор йўли кўчаси, 26-уй, Физика-техника институти. Тел./факс: (99871) 235-30-41.

Диссертация автореферати 2016 йил «___» _____ куни тарқатилди.
(2016 йил «___» _____ даги ____ рақамли реестр баённомаси)

С.Л. Лутпуллаев,

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш раиси, ф.-м.ф.д., профессор

А.В. Каримов,

Фан доктори илмий даражасини берувчи Илмий
кенгаш илмий котиби, ф.-м.ф.д., профессор

А. Абдурахманов,

Фан доктори илмий даражасини берувчи
Илмий кенгаш ҳузуридаги илмий семинар раиси
ўинбосари, ф.-м.ф.д., профессор

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Жаҳонда, ҳозирги кунда яримўтказгичлар физикаси соҳасининг интенсив равишда ривожланишида поликристалл кремний яримўтказгичлари муҳими ўрин эгаллайди. Нисбатан хом ашёнинг арзонлиги ва радиация нурлари оқимида чидамлилиги юқори бўлгани учун дунёда поликристалл кремний асосида яримўтказгичли асбоблар, қуёш элементлари ҳамда интеграл схемалар яратиш интенсив ривожланмоқда. Поликристалл кремнийнинг муъайян шароитларда намоён бўлувчи физик хусусиятлари, унинг ҳажмидаги донаторликлараро чегара соҳаларига боғлиқ бўлиб, бу соҳада юз берувчи физик жараёнларни тадқиқ этиш муҳим вазифалардан бири бўлиб келмоқда.

Мустақиллик йилларида мамлакатимизда яримўтказгичлар физикаси соҳасини ривожлантириш, хусусан поликристалл кремний асосида юқори сифат кўрсаткичларга эга ва жаҳон стандарт талабларига жавоб берадиган қуёш элементи ёки яримўтказгичли асбоблар яратиш ҳамда уларнинг физик хусусиятларини ўрганишга алоҳида эътибор қаратилди. Бу борада поликристалл кремний икки туташган донаторликлараро чегара соҳасидаги физик жараёнларни бошқариш усулларини ўрганиш ва уларни яримўтказгичли асбоблар ва қуёш элементларига тадбиқ этиш асосида соҳанинг ривожланишида сезиларли натижаларга эришилмоқда.

Поликристалл кремний яримўтказгичларининг электрик ва оптик характеристикаларини яхшилаш орқали иқтисодий жиҳатдан нисбатан арзон ва ташқи таъсирлар, хусусан, температура, радиация нурлари оқимида чидамли яримўтказгичли асбоблар ва қуёш элементлари яратиш муҳим аҳамият касб этмоқда. Бу борада мақсадли илмий тадқиқотларни, жумладан, қуйидаги йўналишлардаги илмий изланишларни амалга ошириш муҳим вазифалардан бири ҳисобланади: икки туташган донаторликлараро чегара соҳаси микротузилмаси ва киришмали ҳолатларини аниқлаш; поликристалл кремний ҳажмий нуқсонлари ва донаторликлараро чегара соҳасининг физик ва кимёвий хоссаларини ҳисобга олиб, уларнинг электрик ва оптик характеристикаларини аниқлашнинг замонавий усуллари ишлаб чиқиш; ёруғлик нурлар ёки температура ўзгариши жараёнида донаторликлараро чегара соҳадаги киришмали ҳолатларда электрон-ковак жуфтликлари ҳосил бўлиши ва кўчишига боғлиқ қонуниятлар ҳамда уларнинг поликристалл кремний р-п-тузилмалари электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсирини аниқлаш; қўшимча киритилган киришма атомларининг донаторликлараро чегара соҳаси микротузилмаси ва электрон хоссаларига таъсирини аниқлаш; донаторликлараро чегара соҳаларидаги физик жараёнларни бошқариш орқали янги турдаги энергия ўзгартиргичлари авлодини яратиш ва ишлаб чиқариш. Юқорида келтирилган илмий тадқиқот йўналишида бажарилаётган изланишлар мазкур диссертация мавзусининг долзарблигини изоҳлайди.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ–1442-сон «2011–2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини

ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги Қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши нинг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг III. «Энергетика, энергоресурс тежамкорлиги, транспорт, машина ва асбобсозлик, замонавий электроника, микроэлектроника, фотоника ва электрон асбобсозлиги ривожланиши»нинг устувор йўналишига доир бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи¹. Ҳозирги кунда жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, Sandia National Laboratories (New Mexico), Tohoku University (Япония), University of Žilina (Slovakia), Northeastern University (China), Wacker Chemie ва SiTec Applied Research (Германия), OCI (Жанубий Корея), Hemlock Semiconductor Corporation (АҚШ), SunEdison inc. (АҚШ), University Stuttgart (Германия), Москва давлат университети (Россия), Яримўтказгичлар физикаси институти (Россия)да фотоэнергетика ва микроэлектроника учун мўлжалланган поликристалл кремний асосида яримўтказгичли асбоблар ва қуёш элементлари ишлаб чиқиш бўйича изланишлар олиб борилмоқда.

Жаҳон миқёсида поликристалл кремний донаторликлараро чегара микротузилмаси ва киришмали ҳолатларини аниқлаш бўйича бир қатор илмий натижалар олинган, жумладан, донаторликлараро чегара соҳаларининг атомлар тузилиши, умумий солиштирма қаршилиқнинг донаторлик ва донаторликлараро чегара солиштирма қаршилигига боғлиқлик қонуниятлари, уларнинг р-п тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсири (Tohoku University, Япония; University Stuttgart, Германия), поликристалл кремнийда диффузия, сегрегация жараёнлари аниқланган (Миллий техника университети, Украина), шунингдек, уларнинг турли моделлари ишлаб чиқилган (General Electric Research Laboratory, New York, Sandia National Laboratories, АҚШ ва Молекуляр электроника илмий текшириш институти ва «МИКРОН» заводи, Россия).

Бугунги кунда донаторликлараро чегараларини ўрганиш бўйича назарий ва амалий илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда, жумладан, қуйидаги устувор йўналишлар, донаторликлараро чегараларининг горизонтал ва вертикал тузилмалари ва уларда заряд кўчиш жараёнлари, рекомбинация марказларини бартараф қилиш ва потенциалъ тўсик баландлигини аниқлаш, донаторликлараро чегараларида диффузия жараёнлари бўйича изланишлар олиб борилмоқда.

¹Диссертация мавзуси бўйича халқаро илмий-тадқиқотлар шарҳи Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе Ж. Annual Review of Materials Science, Vol. 15: 271-302 August 1985; Lecture on Grain Boundary & Interface Engineering at Department of Materials Engineering, IISc, (No.2) (18, November, 2015, Bangalore, India), j._mullerova_s._jur_english.pdf. ва бошқа манбалардан олинган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Бугунги кунга қадар поли кристалл кремнийнинг физик хусусиятлари, жумладан, донаторликлараро чегара соҳалари микротузилмаси, киришмали ҳолатлари, уларнинг заряд кўчиш жараёнига таъсирини ўрганиш, улардан самарали фойдаланиш бўйича хорижлик олимлар Р.Розенхайман, К.Харгривз ва бошқалар томонидан донаторликлараро чегара микротузилмаси, В.М. Johnson, W.K. Schubert, V. Iglesias томонидан заряд ҳолатлари ва уларни заряд ташувчилар кўчишига таъсири эса Ryousuke Matsubara, Emi Machida лар томонидан ўрганилган. J.Y.W. Seto, B.A. Гридчин, В.М. Любимский, Masaki Takihara, Takuji Takahashi томонидан уларнинг электрик хоссаларини тушунтириш учун турли моделлар таклиф қилинган. Ҳозирги кунда Kareм Boubaker, Sang Mi Cho, Kyle Preston, Amal K, K. Ro, Ö. Ö. Tüzün, Kareм Boubaker ва бошқалар томонидан яримўтказгичли асбоблар ва қуёш элементлари самарадорлигини ошириш бўйича кенг кўламда изланишлар олиб борилмоқда.

Мамлакатимизда олиб борилган тадқиқотларда поликристалл кремний асосида олинган яримўтказгичли асбоблар ва қуёш элементлари самарадорлигини ошириш (академиклар М.С.Саидов, Р.А.Мўминов, профессорлар А.С.Саидов, А.В.Каримов, Р.У.Алиев), p–n тузилмаларни қуёш батареяларида қўллаш бўйича экспериментал тадқиқотлар (проф. Р.У.Алиев раҳбарлигида) амалга оширилган ва уларнинг бир нечта конструкциялари ишлаб чиқилган. Бугунги кунда академик М.С.Саидов раҳбарлигида p–n тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик характеристикалари бўйича изланишлар олиб борилмоқда. Тадқиқот натижалари асосида киришмали иссиқлик вольттик эффектлар аниқланган ва уларнинг классификацияси таклиф этилган.

Юқорида келтирилганлардан келиб чиқадики, поликристалл кремний донаторликлараро чегара микротузилмаси ва киришмали ҳолатларини заряд кўчиш жараёнига таъсири; температура ўзгариши жараёнида киришмали ҳолатларда электрон-ковак жуфтликлари ҳосил бўлиши, уларнинг p-n – ўтишлар электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсири; қўшимча киритилган киришма атомларининг донаторликлараро чегара микротузилмаси ва электрон хоссаларига таъсири; ионли киритиш ёки электрон нурлар оқими таъсирида ҳосил бўлган рекомбинацион нуқсонлар ҳамда киришмали ҳолатларида электрон-ковак жуфтликларининг ҳосил бўлиши, уларнинг p-n тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсирини аниқлаш йўналишида тадқиқотларни амалга ошириш долзарб ва илмий-амалий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Андижон давлат университети илмий-тадқиқот ишлари режасининг П–18.52-сон «Қуёш элементлари учун мўлжалланган кремний пластиналари олиш технологияларини ўрганиш ва ишлаб чиқиш» (2003–2007 йй.) ҳамда Ф–2–28-сон «Легирланган кремний сирти ва ҳажмидаги квант ўлчамли эффектлар ҳамда уларнинг p–n структуралардаги заряд ташувчилар фотогенерация ва рекомбинация жараёнига таъсири» (2012–2016 йй.)

лойиҳалари доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади поликристалл кремний ва p–n – тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик характеристикаларининг ҳажмий нуқсон ва донаторликлараро чегара соҳаларидаги локаллашган киришмали ҳолатларига боғлиқлик қонуниятларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

икки хил қуйиш методи ва кукунли технология методи билан олинган поли-Si донаторликлараро чегара микротузилмаси ва морфологиясини ўрганиш, шунингдек, киришмалар сегрегацияси жараёнида донаторликлараро чегара соҳаларида киришмали ҳолатлар ва нуқсонлар ҳосил бўлиш механизмларини ойдинлаштириш;

$T \sim 300 \div 800$ К температура оралиқларида донаторликлараро чегара соҳалари микротузилмаси, киришмали ҳолатлари ҳамда поликристалл кремний ҳажмий нуқсонларининг заряд кўчиш жараёнларига таъсирини аниқлаш;

ишқорий металл (Li, Na, K, Cs) атомларининг адсорбция ва десорбция жараёнлари ҳамда уларнинг донаторликлараро чегара микротузилмаси ва электрон хоссаларига таъсирини ўрганиш;

$T \sim 300 \div 500$ К температура оралиқларида донаторликлараро чегара соҳаларидаги нуқсон ва киришмали ҳолатларнинг поликристалл кремний p–n ўтишлар электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсирини аниқлаш;

электрон нурлар ($E \sim 1$ МэВ энергия ва $D \sim 10^{15}$ см⁻² миқдорли) оқими таъсирида ҳосил бўлган рекомбинацион нуқсонларнинг p–n тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик характеристикаларига таъсирини $T \sim 300 \div 500$ К температура оралиқларида ўрганиш;

кўшимча ($E \sim 30$ кэВ энергия ва $D \sim 10^{14}$ см⁻² миқдорли) ишқорий металл атомлари киритилиши натижасида ҳосил бўлган рекомбинацион нуқсонлар ёки киришмали ҳолатларнинг монокристалл ва поликристалл кремний p–n тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик характеристикаларига таъсирини $T \sim 300 \div 500$ К температура оралиқларида аниқлаш;

донаторликлараро чегара соҳадаги киришмали ҳолатлар, шунингдек, уларнинг p–n тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсирини тадқиқ қилишнинг аъъанавий методларини такомиллаштириш ва ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида поликристалл кремний ва у асосидаги p–n – тузилмалар олинган.

Тадқиқотнинг предмети донаторликлараро чегара соҳаларидаги нуқсон ва киришмали ҳолатларда электрон-ковак жуфтликлари ҳосил бўлиши, фотоэлектрик характеристикаларнинг намоён бўлиш қонуниятлари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот жараёнида экспериментал физиканинг комплексли информатив усуллари: рентгенспектрал микрозонд таҳлил, электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларини аниқлаш, термик ишлов бериш, термоэлектрон эмиссия ва легирлаш методлари, ионли киритиш,

диффузия, электрон нурлар оқими, кукунли технология усуллари қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги:

донадорлик ҳажмида киришмаларнинг нотекис тақсимланиши, хусусан, ҳар бир киришмалар концентрацияси доннадорлик марказидан сиртга ортиб бориши, дондорликлараро чегара соҳаларида микробўшлик ва бўртиқлардан иборат ғадир-будир сирт ҳосил қилиши асосланган;

икки туташган дондорлик кенглиги нанометрларни ташкил қилиши кўрсатилган бўлиб, тузоқлар ионланиш энергияси ҳисобига температура ўзгариши жараёнида локаллашган тузоқлар ионланиши аниқланган, бунинг натижасида потенциал тўсиқ баландилигини $\sim 0,3 \div 0,9$ эВ оралиқларда ўзгариши ва заряд ташувчилар концентрациясининг камайиши кўрсатилган;

донадорликлараро чегара электрик хоссаларини аниқлаш имконини берувчи икки туташган дондорликнинг кўп қатламли модели ва эквивалент электрик схемаси ишлаб чиқилган;

донадорликлараро чегара соҳаларида адсорбция ва десорбция ҳодисалари аниқланган;

чуқур сатҳли киришмали ҳолатларда электрон-ковак жуфтликлари ҳосил бўлиши ҳисобига бир жинсли ва p-n – тузилмали поликристалл кремний ҳамда p-n – тузилмали монокристалл кремнийда киришмали иссиқлик вольтаик ва фотовольтаик эффектларининг намоён бўлиш қонуниятлари аниқланган;

донадорликлараро чегара соҳадаги p-n – ўтиш модели таклиф этилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат: кукунли усул асосида қуёш элементи учун мўлжалланган поликристалл кремний пластиналари олиш технологияси ишлаб чиқилди. У асосида қалинлиги 250÷400 мкм ва ўлчами ≥ 150 миллиметр бўлган поликристалл кремний намуналари олинган;

поликристалл кремний дондорликлараро чегара соҳасида киришмаларнинг адсорбция ва десорбция ҳодисалари, улар асосида сифатли p-n ўтишлар олишнинг технологик режимлари аниқланган ҳамда фойдали иш коэффиценти 7% бўлган қуёш элементлари учун мўлжалланган p-n тузилмалари олинган;

поликристалл ва монокристалл кремний пластиналарининг турли қисмларида бир вақтнинг ўзида турли типли соҳалар тайёрлаш имконини берувчи диффузион қурилма ишлаб чиқилган ва тайёрланган;

поликристалл ва монокристалл кремний пластиналари асосида янги турдаги муқобил энергиялар яратишга мўлжалланган киришмали иссиқлик вольтаик ва фотовольтаик эффектрлари олишнинг технологик режимлари ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги яримўтказгичли асбобларнинг характеристикалари ва параметрларини текширишда стандарт ва кенг қўлланиладиган замонавий илмий ва технологик методлардан

фойдаланилганлиги билан изоҳланади. Натижа ва хулосалар физикавий тасаввурларга асосланган назарий ва экспериментал натижалар билан

9

тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти улар поликристалл кремний донаторлик лараро чегара микротузилмаси ва электрон ҳолатлари ҳамда адсорбция ва десорбция ҳодисаларининг намоён бўлишини тушунтириш имконини беради.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти кукунли технология ёрдамида фотоўзгартиргичлар учун мўлжалланган поликристалл кремний асосли янги турдаги яримўтказгичлар олиш усули ҳамда диффузион қурилма ишлаб чиқилди.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши: Поликристалл кремний донаторликлараро чегараларида микротузилма, заряд ҳолатлари, p-n – ўтишлари ва электрон жараёнларни тадқиқ этиш асосида:

электрон ва ковак ўтказувчанлик ҳосил қилувчи кремний кристаллида легирланувчи киришмаларни диффузия жараёнини ўтказиш бўйича “Диффузион қурилма” Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти (IAP 04767, 23.09.2013) олинган. Ишлаб чиқилган диффузион қурилманинг қўлланилиши бир жараённинг ўзида кремний кристаллида изотип ва турли типлар олиш имконини берди;

куёш нурланишининг иссиқлик энергиясини электр энергияга ўзгартиргич яратиш бўйича “Энергия ўзгартиргич” Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти (IAP 04815, 05.12.2013) олинган. Мазкур ихтиронинг қўлланилиши анъанавий ўзгартиргичга нисбатан 10% катта ток олиш имконини берган.

киришмали иссиқлик вольтайк ва иссиқлик фотовольтаик эффектларнинг номоён бўлиш механизмлари; кукунли металлургия асосида ишлаб чиқилган поликристалл кремний олиш технологияси ФЗ–ФА–Ф158 “Кичик ўлчамли нотекис киритмали органик ва ноорганик грануллашган яримўтказгичлар асосидаги системаларда энергия ўзгартириш жараёнлари”, ОТ–Ф2–002 “Поликристалл, аморф ва нанокристалл стимуллашган номувозанатли заряд кўчиш жараёнлари” грант лойиҳасида поликристалл кремний донаторликлараро чегара соҳасида киришмаларнинг адсорбция ва десорбция ҳодисалари ва p-n – ўтишлар олишнинг технологик режимларини аниқлашда қўлланилган (Ўзбекистон Республикаси Фан ва технологияларни ривожлантиришни мувофиқлаштириш қўмитасининг 10.10.2016 йилдаги ФТК-03-13/677-сон маълумотномаси). Илмий натижанинг қўлланилиши органик ва ноорганик грануллашган яримўтказгичлар асосидаги системаларда энергия ўзгартириш жараёнлари, поликристалл, аморф ва нанокристалларда заряд кўчиш жараёнларини аниқлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси.

Тадқиқот натижалари 21 халқаро ва республика конференцияларида, жумладан, “Ҳозирги замон физикасининг долзарб муаммолари” (Термез,

2002); “Кремний–2003” (Москва, 2003); “The 3-Uzbek–Korean International Symposium on Quantum-Functional Materials and Devices 2004” (Tashkent, 2004); “Рост, свойства и применение кристаллов” (Нукус, 2005; Андижон,

10

2008); “Маъмун академиясининг 1000 йиллиги” (Хива, 2006); “Проблемы альтернативной энергетики и энергоснабжения” (Наманган, 2007); “Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари” (Самарқанд, 2009); “Современные проблемы физики полупроводников” (Нукус, 2011); “Физикавий электрониканинг долзарб муаммолари” (Тошкент, 2012); “Кремний–2014” (Иркутск, 2014); “Фундаментальные и прикладные вопросы физики” (Тошкент, 2014); “Яримўтказгичлар физикасининг долзарб муаммолари” (Тошкент, 2014); “Микроэлектроника, нанозарралар физикаси ва технологиялари” (Андижон, 2015) мавзуларидаги республика ва халқаро илмий-амалий конференцияларда маъруза кўринишида баён этилган ҳамда апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 44 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 20 та мақола, 1 та монография нашр этилган, 2 та ихтирога патент олинган.

Диссертациянинг ҳажми ва тузилиши. Диссертация кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат. Диссертациянинг ҳажми 198 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Муаммонинг ҳолати ва поли-Si ҳамда унинг ҳажмидаги донаторликлараро чегараларининг функционал характеристикаларини яхшилаш тенденциялари**» деб номланган биринчи бобида муаммонинг ҳолати, донаторликлараро чегара микротузилмаси, электрон ҳолатлари, уларни поли-Si электрофизик ва оптик хоссаларига таъсирига оид адабиёт маълумотлари шарҳи келтирилган. Бундай тузилмаларнинг микро электроника ва фотоэнергетикада қўлланиш усуллари, шунингдек, киришмали иссиқлик вольтгаик ҳамда фотовольтаик эффектларининг назарий ишланмалари бўйича тадқиқот натижалари, улар асосида мавзу муаммосининг қўйилиши ёритиб берилган. Мавжуд маълумотларнинг

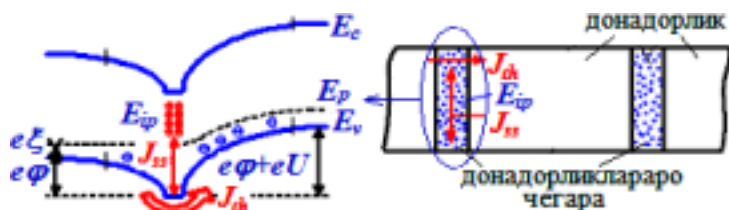
назарий ва экспериментал таҳлили натижасида вазифаларнинг қўйилиши шакллантирилган.

Диссертациянинг “Амалий ва назарий тадқиқот методлари” деб номланган иккинчи бобида қўлланилган методлар тавсифлари ҳамда моҳияти ёритилган. Тадқиқот намуналари сифатида икки хил қуйиш² ҳамда кукунли технологияда олинган $\rho \sim 1 \div 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, ўтказувчанлиги p тип бўлган поли-Si намуналар танлаб олинган. Ҳар бир намуна шартли номлаб олинди, масалан, “Wacker” фирмасида олинган поли-Si намуна учун “Wacker”, қайта қуйиш усулида олинган поли-Si намуна учун “Қуйма” ва кукунли технология билан олинган намуна учун “Кукунли” деб номланган. Донадорликлараро чегра микротузилмасини ўрганиш учун рентген-спектрал микрозонд таҳлилдан фойдаланилган. Намуналар электрофизик хоссаларига температура таъсирини тадқиқ қилиш учун тўрт зондли ва Вандер–Пау усуллари ҳамда Холл эффекти асосида модернизация қилинган тажриба қурилмалари ва методларидан фойдаланилган. Солиштира қаршилик (ρ), заряд ташувчилар ҳаракатчанлиги (μ) ва концентрация (n)нинг температурага боғлиқлиги $\sim 300 \div 800 \text{ К}$ оралиқда температура ортиши ва камайиши жараёнида ўрганилган. Олинган натижаларни тушунтириш учун термоэлектрон эмиссия модели³дан фойдаланилди. Методга киритилган янгиликлардан бири шундан иборатки, термоэлектрон эмиссия модели асосида зарядларнинг тузоқларда ушланиши ва озод бўлиши жараёнида ҳосил бўлувчи (J_{ss}) ток учун шартли

²Абдурахманов Б.М., Ачилов Т.Х., Кадыров А.Л. ва бошқ. // Гелиотехника., 1992. №4. – С. 8–14; Саидов М.С., Билялов Р.Р., Мухаммадиев Р.Э., Чирва В.П. // Гелиотехника, 1987. № 6. – С. 18–20. ³Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения: Пер. с англ. // Под.ред. Харбек Г. –М.: «Мир», 1989. – С. 344.

12

ўзгартиришлар киритилди ва шу шарт бўйича моделнинг ишлаши кўрсатилди (1-расм). Масалан, агарда зарядларнинг тузоқларда ушланиши озод бўлишига нисбатан катта бўлса, потенциал тўсиқ баландлиги ($\delta\phi$) ортади ва зарядлар икки туташган донаторликлараро чегара соҳасидаги тузоқлар бўйлаб кўчиш жараёни юз беради, бунда тузоқлар тўлиқ ўтказувчанлиги (Y_{ss}) ҳам ортади. Бу ҳолатда J_{ss} ток йўналиши учун “манфий” ишора қўллаш мақсадга мувофиқ. Агар зарядларнинг тузоқларда ушланиши озод бўлишига нисбатан кичик бўлса, заряд тескари томонга ҳаракатланади $\delta\phi$ ҳамда Y_{ss} камаяди, бунда J_{ss} токни “мусбат” ишорага эга бўлади. Моделга киритилган бу ўзгаришлар заряд ташувчилар кўчиш хусусияти ва бошқа



1-расм. Донадорликлараро чегара соҳа зоналар диаграммаси ва унинг соддалаштирилган схемаси

Киришмаларнинг адсорбция ва десорбция жараёнлари, уларнинг

донадорликлараро чегара микротузилмаси ҳамда электрон хоссасига таъсирини аниқлаш учун легирлаш методининг⁴янги “модификация”си ишлаб чиқилди ва фойдаланилди. Янги “модификация” дастлабкисидан киритилаётган киришмалар сифатида бир қатор ишқорий металл (Li, Na, K, Cs) гуруҳи, уларни легирлаш методи сифатида ионли имплантация, тадқиқот объекти сифатида бир жинсли ва p–n ўтишли поли-Si тузилмалар қўлланилиши билан фарқ қилади. Ионли киритишдан сўнг намуналарга $\sim 10^{-6}$ Торр вакуум муҳитида 300 К дан 1000 К гача температура орлиқларида термик ишлов берилди. Ишқорий металл атомларини донадорликлараро чегара соҳалари электрон хоссаларига таъсирини аниқлаш учун имплантациягача ва сўнг легирлаш методи ёрдамида ф аниқланди. Ўлчашлар ионли киритишгача ва термик ишлов беришнинг 25 К оралиғида олиб борилди. Легирлаш методининг “модификация”си анъанавий методда қўлланиладиган бир қатор мураккаб операцияларни енгиллаштирди, ҳар бир ўлчашлар жараёнида легирланган қатламни кетма-кет емириш ва сиртларни силлиқлаш, кимёвий емирувчилардан фойдаланилмайди. Бундан ташқари, анъанавий тадқиқотларда легирланувчи киришмалар концентрациясидан ташқари кўплаб намуналар талаб этилиб, улар ҳар томонлама бир хил бўлиши керак бўлади. Бундай талабни бажариш мураккабдир. Таклиф этилган легирлаш методининг модификациясига кўра, тадқиқот учун кўплаб намуна талаб этилмайди, олинган битта натижа ўрганилаётган поликристалл материаллар учун етарли ва ишончлилиги билан фарқ қилади.

p–n тузилма чуқурлигини аниқлаш методи ишлаб чиқилди ва фойдаланилди. Бу метод инфракизил нурлари таъсирида фото э.ю.к.

⁴Тонкие поликристаллические и аморфные плёнки: Физика и применения. Пер. с англ. // Под ред. Л.Казмерски. –М.: Мир, 1983. – С. 304.

ўзгариши принципига асосланган. Метод поли-Si намуналарида нисбатан кичик p–n ўтишлар чуқурлигини аниқлаш имконини беради. p–n ўтиш чуқурлиги донадорликда $1 \div 1,5$ мкм, донадорликлараро чегара соҳаларида $1,5 \div 2$ мкм оралиқларида бўлиши аниқланди.

p–n тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик параметрларининг температурага боғлиқлигини тадқиқ қилиш учун янги тажриба қурилмалари ишлаб чиқилди ва методларидан фойдаланилди. У p–n тузилманинг белгиланган $\lambda = 0,4 \div 1,4$ мкм тўлқин узунлигида ва ёруғлик нури дастаси диаметрини $\sim 10 \div 400$ мкм оралиқда, температура ($300 \div 800$ К) ўзгариши жараёнида ёритиб тадқиқ қилишга асосланган. Ёруғлик нури дастасининг қўлланилиши p–n тузилманинг алоҳида микро соҳаларини, жумладан, донадорлик ва чегар соҳаларини алоҳида-алоҳида ёртиш имконини беради.

Куқунли технология ёрдамида поли-Si пластиналари олиш усули ишлаб чиқилди. Усул хом ашёни тайёрлаш, намунани пресслаш, қиздириш ва сиртрга ишлов бериш каби операциялардан иборат. Прессланган намуна 10^{-6} Торр вакуум печида кремний эриш температурасидан кичик $T \sim 1220^\circ\text{C}$ $60 \div 90$ минут оралиқда қиздириш билан электрофизик хоссаларини бошқариб,

ўтказувчанлиги ρ типли, $\rho \sim 1$ Ом·см ва заряд ташувчилар яшаш вақти $\tau \sim 10^{-5}$ с бўлган намуналари олиш мумкин. Ушбу технология қалинлиги 250÷400 мкм, диаметри 40÷125 мм, ўлчами ≥ 150 мм бўлган исталган шаклдаги намуналар олиш имконини беради.

Бобда келтирилган назарий ва амалий тадқиқот методлари ва уларнинг янги модификациялари диссертация олдига қўйилган илмий муаммоларни самарали ҳал қилиш имконини беради.

Диссертациянинг **“Турли усулларда олинган поли-Si донаторлик лараро чегара соҳалари микротузилмаси ва морфологияси”** деб номланган учинчи бобида донаторликлараро чегара микротузилмаси, морфологияси ҳамда уларга легирланган киришма атомларининг таъсири, тушунтириш механизми келтирилган. Тадқиқот натижалари кўрсатадики, донаторлик ўлчами 100÷300 мкм бўлиб, сирти турли мураккаб тузилмалардан, яъни бўртиқли ғадир-будир сирт ва ўлчами унга тенг ≤ 10 мкм бўлган микробўшлиқлардан иборат. Кимёвий таҳлиллари донаторлик сирти, яъни икки туташган донаторлик соҳа таркиби кислородли комплекслардан иборатлигини кўрсатди. Киришмалар концентрацияси донаторлик ядросидан сиртга ортиб борган ҳолда тақсимлангани аниқланди. 1-жадвалда турли усулларда олинган поли-Siда киришмалар таркибининг таққосланган натижалари келтирилган.

Киришма атомлари тақсимооти асосида донаторликлараро чегара соҳаларида ҳосил бўлувчи микробўшлиқларни аниқлаш учун тенглама олинган:

$$100 - y = x \quad (1)$$

Бу ерда x – микробўшлиқ, y – амалий аниқланган киришмалар миқдори (%).

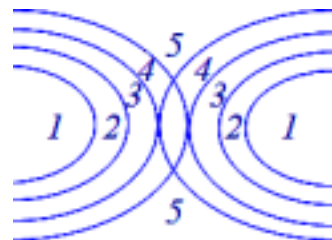
Намуналарнинг кимёвий таркиби

Намуна тури	Таркиби		Қалинлиги
“Wacker”	Si, S, Cl, Ca, Fe	~ 76,39 %	300 мкм
	бўшлиқ	~23,61 %	
“Қуйма”	Si, S, Cl, Ca, Fe, Co, Ta	~ 72,58 %	250 мкм
	бўшлиқ	~27,42 %	
“Куқунли”	Si, S, Cl, Ca, Fe, Co, Ta	~ 68,25 %	100 мкм
	бўшлиқ	~31,75 %	

Жадвалдан кўринадики, ўрганилаётган барча намуналарда « $x \neq 0$ », бу

поли-Si кристалланиши жараёнида микробўшлиқ ҳосил бўлиши асосида тушунтирилади. Маълумки⁵, кристалланиш жараёнида қуймадаги киришмалар ўзаро таъсирлашиб, турли кимёвий бирикмалар, масалан, SiO_x ва $\text{SiCl}(\text{OH})$ ҳосил қилиши мумкин. Улар кристалланиш марказидан сиртга сегрегацияланиш жараёнида махсус киритилган киришмалар ҳамда қолдиқ киришмалар билан кимёвий боғланишлар ҳосил қилиши мумкин. Таъкидлаш жоизки, баъзи кимёвий бирикмалар, масалан, SiO_x ва $\text{SiCl}(\text{OH})$ лар донаторлик сиртига чиқиб кета олмайди. Яъни, донаторлик сирти шаклланишида сегрегация жараёни ҳисобига сиртга чиқиб кета олмаган кимёвий элементлар донаторликлараро чегара соҳада турли металл ёки металл-оксид бирикмалар ҳосил қилади. Бундай тушунтириш механизми донаторлик ва донаторликлараро чегара микротузилмалари ҳақидаги замонавий қарашлар билан мос келади. Натижаларга асосан икки туташган донаторликларнинг тузилиши модели ишлаб чиқилди, унинг кўриниш схемаси 2-расмда келтирилган.

Бу ерда 1-соҳа деярли барча характеристикалари монокристаллга хос бўлган донаторлик ядроси. Бу соҳа легирловчи элемент қотишмаси сифатида поли-Si олиш жараёнида қоришмага махсус (B, Al) акцептор ёки (P, As, Sb) донор билан легирланган.



2-соҳаси монокристаллнинг чегара соҳаси бўлиб, у ядродан фарқли равишда турли нуқсон, дислокация ёки бошқа кристалл панжара бузилишларидан иборат. 2-соҳада киришмалар концентрацияси донаторлик 1 ядросидан сезиларли

даражада кўп.

2-расм. Икки туташган донаторлик тузилиш модели

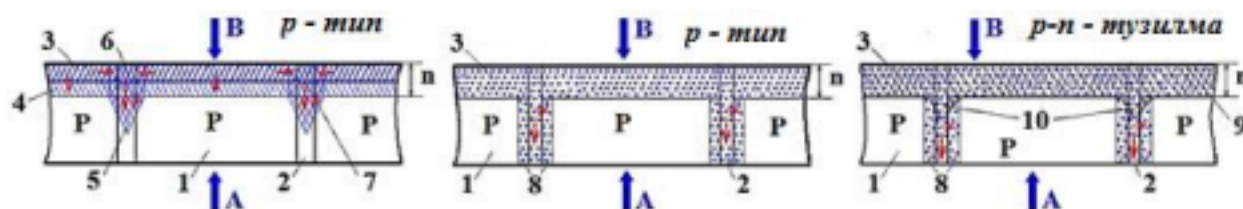
3 ва 4-соҳалар металл қишмалар чиққан ва кремний сиртида ҳосил бўлган оксид қатламдан иборат плёнка, шунингдек, металлсимон киришмалар тўпланиши ҳисобига ҳосил бўлган металсимон юпка пардалардан иборат.

5-соҳа атрофи кристалланиш жараёнида четки юзаси мураккаб типдаги полимер бирикмалар ҳосил қилган металлсимон ёки кремний оксидли

⁵Кристаллизация тонких пленок. // АН РУз ИЭ. – Ташкент: «ФАН», 1970.

пардалар билан ўралган бўртиқ ўлчамга тенг микробўшлиқ. Бу соҳада 4-соҳадаги металл бўртиқларнинг туташган соҳалари бўлиши мумкин. Ишқорий металл атомларининг адсорбланиш ва десорбланиш жараёни ҳамда уларни донаторликлараро чегара микротузилмасига таъсирини илк тадқиқот натижалар келтирилган. 3-расмда намуналарнинг соддалаштирилган схемаси тасвирланган. Термик ишлов бериш жараёнларида киришмалар донаторлик ва донаторликлараро чегаралари бўйлаб диффузияланиб, 3а расмда тасвирлангандек 4 ва 5-соҳаларни ҳосил қилади. Илк бор қизиқарли ҳодиса аниқланди, температура ~800 К гача етгунча поли-Si намунаси

қиздирилганда киришмалар нафақат донорлик ҳажми ёки донаторлик чегаралари бўйлаб диффузияланади балки, улар сирт томонга кўчиб, 3а расмда (6-соҳа) кўрсатилгандай, донаторликлараро чегарада ишқорий металл атомлари десорбланади. Бу ҳодиса поли-Si асосида сифатли p–n ўтишлар ҳосил бўлишига олиб келади. Температура ортиб бориши билан ишқорий металл атомлари донаторликлараро чегара бўйлаб диффузияланиб, бир вақтнинг ўзида икки туташган донаторлик сиртларида адсорбланади (8-соҳа, 3b ва 3c-расмлар).



1 – p тип Si донаторлиги; 2 – донаторликлараро чегара соҳаси; 3 – ишқорий металл атомлари ионлашган ҳолатда киритилган қатлам; 4 – донаторлик ва 5 – донаторликлараро чегаралари бўйлаб ишқорий металл атомлари диффузияланган қатлам; 6 – ишқорий металл атомлари десорбланган қатлам; 7, 8 – ишқорий металл атомлари адсорбланган қатлам; 9 – фосфор диффузия қилинган n қатлам; 10 – донаторликлараро чегаралари бўйлаб фосфор диффузияланган соҳа; А – намуна орқа ёки ост қисми (подложка); В – намуна олд сирти. Ишқорий металлларнинг ҳаракат йўналиши нгичка кўрсаткичлар билан берилган.

3-расм. Поликристалл яримўтказгичнинг соддалаштирилган схемаси

2 жадвал

Ишқорий металл атомлари тақсимоти

Намуна турлари	Li, %	Na, %	K, %	Cs, %
p типли	–	2,82	1,77	1,45
p–n ўтишли	–	1,94	1,02	1,05

Кимёвий таркиб таҳлиллари донаторлик сиртлари, яъни, донаторликлараро чегара соҳаларида ишқорий металл атомларидан иборат кислородли комплекслар бўлишини кўрсатди (2 жадвал). Ишқорий металл атомларининг миқдори донаторлик марказидан сиртга ортиб борган ҳолда тақсимланганлиги аниқланди.

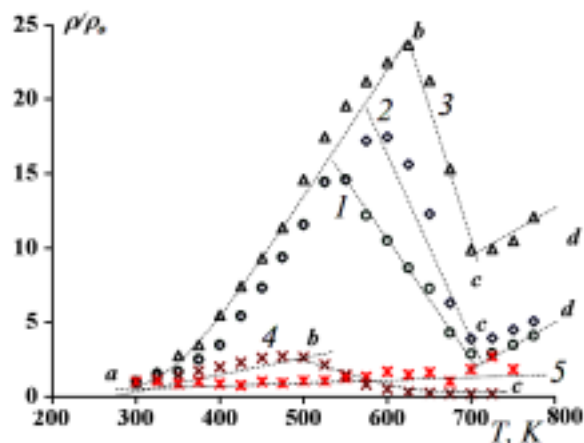
Ишқорий металл атомларининг поли-Si микротузилмасига таъсирини ўрганиш учун кукунли технологиядан фойдаланилди. Дастлабки хом ашё

сифатида ҳажмига тез диффузияланувчи ишқорий металл атомлари киритилган поли-Si ва моно-Si танлаб олинди. Донаторлик сиртининг кимёвий таркиби таҳлиллари кристалланишда киришмалар сегрегацияси ҳисобига икки туташган донаторлик соҳалари Na~1,08%, K~0,08% атомларидан иборатлигин кўрсатди. Ишқорий металл атомлари икки туташган донаторлик соҳасида кислородли бирикмалар ва ваканциялар

билан турли комплекслар ҳосил қилади. Бу комплекслар икки туташган донаторликлараро чегара соҳа кенглигининг ортишига ва донаторликлараро чегара соҳаларида металл-оксид пардалар ёки металл пардалар ҳосил бўлишига олиб келади. Табиий равишда бу жараён бир вақтнинг ўзида донаторликлараро чегара микротузилмасини бутунлай ўзгартиради.

Олинган натижалар илк бор бир жинсли ва p–n тузилмали поли-Siдаги донаторликлараро чегара соҳа микротузилмаси тўлиқ кўриниши бўйича тасаввурларни ҳосил қилади.

Диссертациянинг “Донаторликлараро чегара соҳаларида заряд кўчиш жараёни” деб номланган тўртинчи бобида температура ўзгариши нинг поли-Si ҳажмидаги заряд кўчишига таъсири, донаторликлараро чегара электрон хоссалари, уларга ишқорий металл атомларининг таъсирини амалий амалий ўрганишда олинган натижалар келтирилган. Дастлаб турли усулларда олинган поли-Siнинг электрофизик хоссалари $\sim 300 \div 800$ К температура оралиғида ўрганилди. Тадқиқот натижаларига кўрсатадики, намунамуналар ρ температурага боғлиқлиги ортиш ва камайиш соҳаларидан иборат (4-расм). Масалан, температура ортиши билан ρ ортиши “Wacker” намуналарида 525 К температурагача, “Қуйма” намуналарида 600 К гача, “Куқунли”да эса 625 К гача кузатилади. Поликристалл ярим ўтказгичларда ρ донаторлик (ρ_1) ва донаторликлараро чегара (ρ_2) солиштирма қаршиликлари билан аниқланади. Температура ортиши билан локаллашган тузоқларда зарядлар ушланиши ϕ нинг 0,3 эВ дан 0,9 эВ гача ортишига олиб келади, бунда ρ_2 ҳам отади ва ниҳоят бу жараён ρ нинг ортишига олиб келади.



1 - “Wacker”; 2 - “қуйма”; 3 - “куқунли”;
4 - моно-Si; 5 - “куқунли-ИМ”

4-расм. Турли усулларда олинган поли-Si солиштирма қаршиликларининг температурага боғлиқлиги

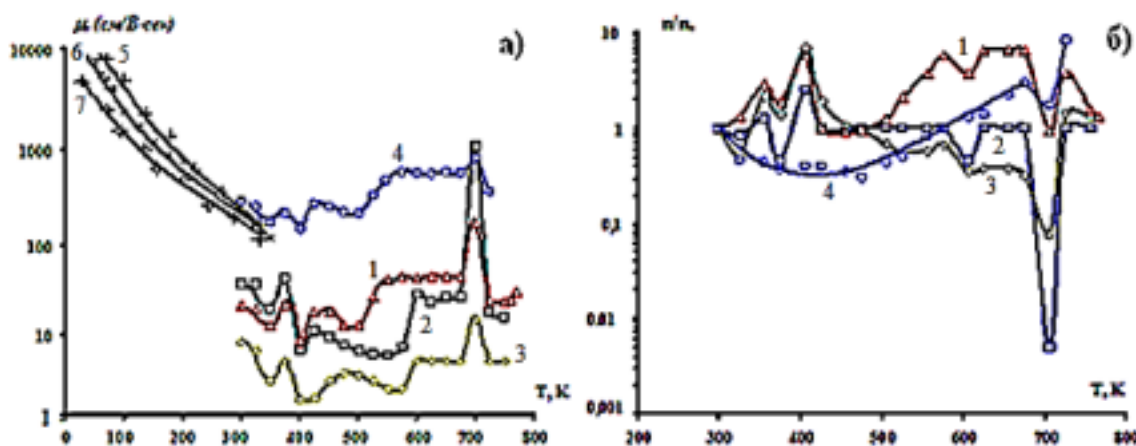
Температура ортишининг кейинги босқичида ҳолат зичлиги камайяди, бу ρ нинг барча намуналарда ~ 703 К температурадаги минимуми кузатилгунга қадар камайишига олиб келади. Шундай қилиб, ρ камайиш соҳаси “Wacker”да $525 \div 703$ К, “Қуйма”да $\sim 600 \div 703$ К, “Куқунли”да эса $\sim 625 \div 703$ К температура оралиқда кузатилади.

Икки туташган донаторлик тузилиш моделига асосан (2-расм) эквивалент схема таклиф этилди ва ҳар бир соҳадаги ρ ни аниқлаш учун тенглама олинди:

Бу ерда A , B ва C – доимийлар, T – температура, T^+ – донаторликлараро чегарадаги ионлашган тузоқлар концентрацияси.

Тадқиқот натижаларига кўрсатадики, ионлашган тузоқлар ва ваканцияларнинг энергияси ортиши ϕ ва ρ_2 нинг ортишига олиб келади, бунда Y_{ss} ҳам ортади. Бундай ҳолда ҳолат зичлиги $\sim 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$ гача ортиши кўрсатилган. ϕ нинг температурага боғлиқ ўзгариши донаторликлараро чегара соҳаларида жойлашган киришмалар билан юз берадига кимёвий жараёнларга боғлиқ экан. Бу жараён поли-Si катта донаторликка нисбатан кичик донаторликларда кучли юз берар экан. 4-расмда келтирилган ва поли-Siда аниқланган ρ нинг температура билан номуносабиб ўзгариши μ ва n да ҳам кузатилади.

5-расмда μ ва n нинг температурага боғлиқлиги келтирилган. Кўриниб турибдики, барча ўрганилаётган намуналарда μ нинг 300 К дан ~ 350 К гача температурага боғлиқ ўзгариши моно-Si⁶ натижалари (5-7) билан мос келади, яъни μ температура билан турғун камаяди.



1 – “Wacker”; 2 – “Қуйма”; 3 – “Қукунли”; 4 – моно-Si

5-расм. Турли усулларда олинган поли-Si заряд тушувчилар ҳаракатчанлиги ва концентрациясининг температурага боғлиқлиги

Температуранинг кейинги босқичларидаги μ ва n нинг ўзгариши тушунарсиз характерга эга, 400÷700 К оралиғида ортиши ва камайиши кузатилади. $T \sim 703$ К да ~ 25 К кенгликда барча намуналарда μ ва n катталиклар ўн, ҳатто юз мартага ўзгаради. μ ва n нинг бундай ноодатий ўзгариши микросоҳалардан иборат донаторликлараро чегаранинг табиатига боғлиқ (2-расм). Температура ортиши билан бир вақтнинг ўзида

⁶Ottaviani G.I., Reggiani C., Canali F. Nava and A.A. Quaranta. // Phys. Rev. B12, 8 (1975) 3315-3322. Logan R.A. and A.J. Peters. // J. Appl Phys. 31. 1 (1960) 122-124. Morin F. J. and J. P. Maita. // Phys. Rev. 96. 1 (1954) 28–35.

донаторликлараро чегарада тузоқлар тўпланиши, уларда заряд ташувчилар ушланиши ва озод бўлиши жараёни юз беради, тузоқлар сатҳининг энергетик спектри ўзгаради. μ ва n нинг ўзгариши температура ортиши билан турли энергетик сатҳларда⁷ тузоқлар намоён бўлишига мос келади, 300÷350 К даги ҳолати $E \sim 0,15$ эВ ва $E \sim 0,17$ эВ; $\sim 383 \div 400$ К да $E \sim 0,36$ эВ намоён бўлади;

ёки бартараф бўлиши билан ϕ камайяди⁸. Ушбу тадқиқот жараёнида ϕ ўзгариши ($T \leq 600$ К даги I соҳа, 6-расм) келтирилган мулоҳаза билан мос

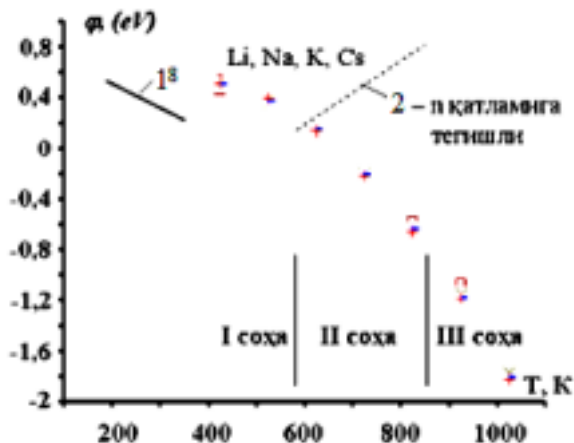
⁷Заставной А.В., Король В.М. Взаимодействие лития с радиационным дефектами в кремнии. // ФТП, т.23, В. 2, с. 369–372 (1989).

⁸Тонкие поликристаллические и аморфные плёнки: Физика и применения. Пер. с англ. // Под ред. Л.Казмерски. –М.: Мир, 1983. –С. 304.

19

келади. Бироқ температура ортиши билан I соҳадан фарқли равишда ϕ ишораси ўзгариши кузатилади (II ва III соҳалар). p–n тузилма ҳосил бўлишини баҳолаш учун ионли критикдан сўнг ва кейин термик ишлов беришнинг ҳар 25 К да намуналар ВАХ билан таққослаб борилди. Тадқиқот кўрсатадики, электрон-ковак ўтиш сифати термик ишлов бериш температура сига боғлиқ. Агар температура $\leq 700 \div 800$ К дан ошмаса, термик ишлов бериш p–n ўтиш тўғрилаш хоссасининг сезиларли яхшиланишига олиб келади.

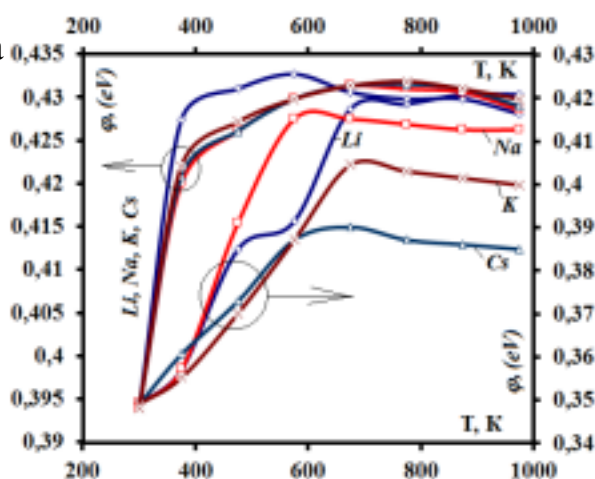
Бироқ температуранинг кейинги босқичларида диод характеристика ёмонлашади. Бизнинг фикримизча, ≥ 600 К да ϕ нинг ўзгариши (II ва III соҳа) поли-Si



6-расм. Ишқорий металл атомлари киритилган поли-Si донаторликлараро чегара соҳасидаги потенциал тўсиқ баландлигининг термик ишлов бериш температурасига боғлиқлиги

камаймайди, балки n^+ соҳада ортади на орқа томонида олиб борилди (3b ва 3с-расмга қаранг. А – таглик).

7-расмда термик ишлов нинг турли температураларида икки хил намунада ϕ нинг ўзгариши тасвирланган. Кўриниб турибдики, ҳар иккала p тип ва p–n тузилмали намуналарда ϕ температура билан ортади. ϕ нинг



сиртидаги донаторликлараро чегара соҳаларида ишқорий металлнинг десорбланиши ва уларнинг донорлик табиати, яъни n^+ соҳа (3а-расмда кўрсатилгандек, 6-соҳа) намоён бўлиши билан тушунтирилади. Термик ишлов беришнинг кейинги босқичларида донаторликлараро чегарада ишқорий металл атомлари ортиши билан десорбланган қатлам металллашуви вужудга келади, бунда ϕ (6-расм, 2-чизик). Температура ортишининг кейинги ҳолатида ϕ нинг ўзгаришини баҳолаш учун (III соҳа) легирлашнинг янги “модификация”-сидан фойдаланилди. Ўлчашлар наму

ортиши донаторликлараро чегара соҳаларида ишқорий металлларнинг адсорбланиши билан тушунтирилади (3b ва 3c-расм, 8-соҳа). Диффузия жараёнида донаторликлараро чегара бўйлаб адсорбланган қатлам металлашуви ортади. 2-жадвалда кўрсатилгандек, бу соҳада ишқорий металл атомлари концентрацияси ортади ва бу ϕ

**киритилган поли-Si таг қисми
донаторликлараро чегара соҳасидаги
потенциал тўсиқ баландлигининг термик
ишлов бериш температурасига
боғлиқлиги**

7-расм. Ишқорий металл атомлари

20

ни ортишига олиб келади. Намуналарда ϕ ортиши намуна турига боғлиқ. Диффузия жараёнида ишқорий металл p–n тузилма n^+ соҳани босиб ўтиш керак. Бу соҳада илгари фосфор киритилганлиги учун киришмали ҳолатлар миқдори анча юқори (3c-расм, 10-соҳа). Шунинг учун n^+ соҳадан ишқорий металл диффузияланишига қўшимча вақт, энергия ёки юқорироқ температура талаб қилинади. Термик ишлов температураси ортиши билан ϕ нинг турғун ҳолати донаторликлараро чегара сиртларида киришмаларнинг тенг тақсимланганлигига боғлиқ.

Температура ўзгариши жараёнида ишқорий металлларнинг кукунли технология методида олинган поли-Si донаторликлараро чегара соҳаларида заряд ташувчилар кўчишига таъсири илк бор тадқиқ қилинган (4-расмга қаранг: “Кукунли–ИМ”). Кўринадикки, температура ортиши билан поли-Si ҳажмида ишқорий металл атомлари ҳисобига ρ турғун ўзгаради. Бу ишқорий металл атомлари томонидан рекомбинация марказларини бартараф қилиниши билан тушунтирилади. Бундан ташқари, бизнинг фикримизча, температура оралиқларида ишқорий металл атомлари тез ҳаракатчанлиги билан донаторлик ичидан донаторликлараро чегара соҳага, яъни донаторлик сиртига кўчиши мумкин, температура пасайиши жараёнида эса аксинча, қайта донаторлик ичига кўчади.

Диссертациянинг **“Донаторликлараро чегара соҳаларидаги нуқсон ёки киришмали ҳолатларнинг p–n тузилма электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсири”** деб номланган бешинчи бобида донаторликлараро чегара соҳаларидаги киришмали ҳолатларда электрон ковак жуфтликларининг ҳосил бўлиши, донаторликлараро чегара соҳаларида p–n тузилмалари назарий модели ва уларда заряд кўчиши жараёнлари, температура ўзгариши, киришмали ҳолатлар ва рекомбинация марказларининг p–n тузилмалар электрофизик ва фотоэлектрик хоссаларига таъсирини амалий тадқиқ қилишда олинган натижалар баён қилинган.

Донаторликлараро чегара соҳасида тўғридан-тўғри p–n тузилма ҳосил бўлиши аниқланган. 8б-расмда поли-Si p–n тузилманинг соддалаштирилган схемаси, 8а-расмда донаторликлараро чегара соҳаси мос ҳолда зоналар диаграммаси келтирилган. Намуна ҳажмида заряд кўчиши кўрсаткичлар

билан кўрсатилан. E_{ip} ва E_{in} мос ҳолда р ва n соҳалардаги рекомбинация марказларидир, улар донаторликлараро чегара соҳада қўшимча тўсиқларни ҳосил қилади. Шунингдек, 8а-расмда р–n ўтиш соҳасида жойлашган E_{gtp} ва E_{gtm} , рекомбинация марказларининг энергия бўйича тақсимооти кўрсатилган. Таъкидлаш жоизки, биз томонимиздан қуйидаги қонуниятни киритиш лозим дебтопилди: заряд ташувчилар ушланиши ва озод бўлиши нафақат E_{ip} ва E_{in} , акцептор ва донор сатҳларда юз бериши, балки заряд ташувчилар ушланиши ва озод бўлиши сатҳлар бўйлаб юз бериши ҳам мумкин, яъни температура ортиши билан келтирилган энергетик сатҳларга мос янги рекомбинация марказлари кетма-кет пайдо бўлади. Заряд ташувчилар валент зонадан ўтказувчанлик зонасига ўтишда мана шу ораликдаги рекомбинация марказларида ушланади ва энергетик сатҳ ўтказувчанлик зонасига тенглашгунга қадар улар сатҳлар бўйлаб кетма-кет кўчади. E_{ip} ва E_{gtp} ёки E_{in}

21

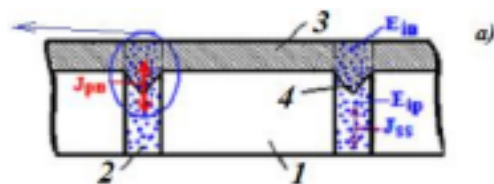
ва E_{gtm} сатҳлар ўртасида заряд ташувчилар ушланиши ва озод бўлиши мос ҳолда 1-расмда кўрсатилганидек, р ва n соҳаларда $J_{ss(p)}$ ва $J_{ss(n)}$ тоқларнинг, бу эса J_{ss} нинг намоён бўлишига олиб келади. Поли-Si температураси билан $J_{ss(p)}$ ва $J_{ss(n)}$ тоқлар ортади. Умумий тоқни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$J = J_{pn} + J_{tot(pn)} + J_{ss(pn)} + J_{s(n)} \quad (4)$$

(4) дан кўринадики, умумий тоқ рекомбинация марказларида заряд ташувчилар ушланиши ва озод бўлиши жараёнида пайдо бўлувчи ($J_{ss(pn)}$, $J_{ss(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$) тоқлар йиғиндисига тенг. Агар бу тоқлар J_{pn} дан кичик бўлса, умумий тоқ J_{pn} билан, аксинча бўлганда эса умумий тоқ $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$ лар билан аниқланади. Бу киришмали иссиқлик вольт-ампер эффектларнинг намоён бўлишига олиб келиши мумкин. Поли-Si р–n соҳаси қизиганда ёки ёритилганда E_{ip} ва E_{in} сатҳларда ҳам электрон-ковак жуфтликлари ҳосил бўлади. р соҳадаги E_{gtp} сатҳлардан зарядлар озод бўлганда, улар n соҳага ҳаракатланганда бўшаб қолган E_{gtp} сатҳлар E_{ip} сатҳдан озод бўлган электронлар билан тўлади, E_{ip} сатҳлар эса валент зонадан чиққан заряд ташувчиларлар билан тўлади. Бундай жараён р–n тузилма n соҳасида ҳам юз беради. $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$ тоқларнинг ортиши р–n ўтиш тўғри тоқи “мусбат” ишора билан ортишига олиб келади. Аксинча, электронлар р соҳага, коваклар n соҳага ҳаракатланса $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$ тоқлар “манфий” ишора билан ортади, бу билан бирга р–n ўтиш тўғри тоқи ҳам “манфий” ишора билан ортади. Биринчи ҳолда р–n ўтиш умумий тоқи “мусбат” ишора билан ортса, иккинчи ҳолда р–n ўтиш умумий тоқи “манфий” ишора билан ўзгаради.



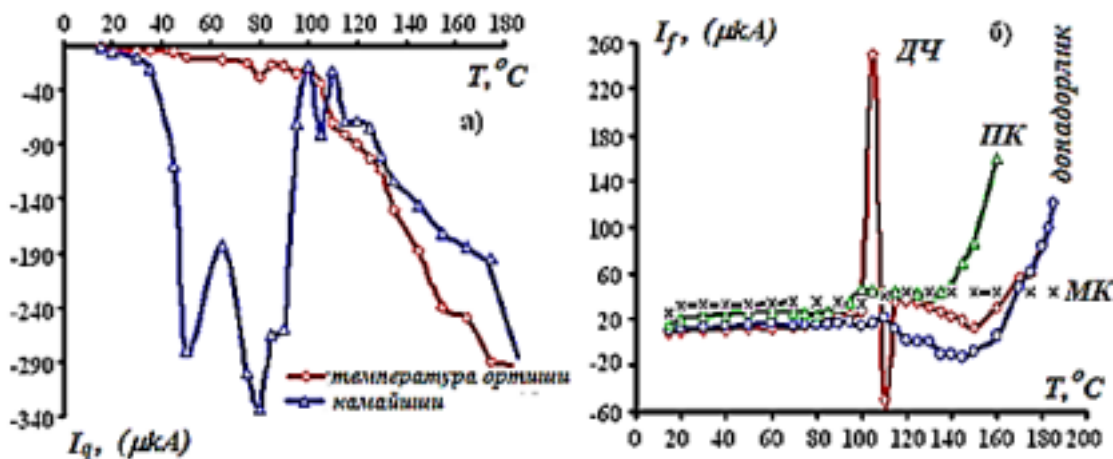
1 – донаторлик; 2 – донаторликлараро чегара соҳаси; 3 – фосфор диффузияланган n қатлам; 4 – донаторликлараро чегара бўйича фосфор диффузияси.



8-расм. Донадорликлараро чегара соҳаларидаги р-п – тузилма зоналар диаграммаси ва унинг соддалаштирилган схемаси

9а-расмда поли-Si n^+-p тузилма қоронғилик токининг температурага боғлиқлиги тасвирланган. Кўриниб турибдики, $\sim 100^\circ\text{C}$ гача ток турғун ортади, сўнгра худди шу йўналишда ток бирдан ортиб бориб, унинг қиймати $\sim 20^\circ\text{C}$ га нисбатан ўн марта юқори ортиши кузатилади. Кўриб ўтилган ҳолатларни $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$ тоқлар “манфий” ишора билан ўзгариши билан тушунтириш мумкин. Совиш жараёнида ток ўзгариши қизиш жараёнидаги ҳолатидан тубдан фарқ қилади. Қизиш жараёнида $E \sim 0,15$ эВ ва $E \sim 0,17$ эВ сатҳларда ушланган заряд ташувчилар температура камайиши билан сатҳлардан озод бўлади, бу эса $\sim 50 \div 100^\circ\text{C}$ ораликда токнинг сакраб ўзгаришига олиб келади.

22



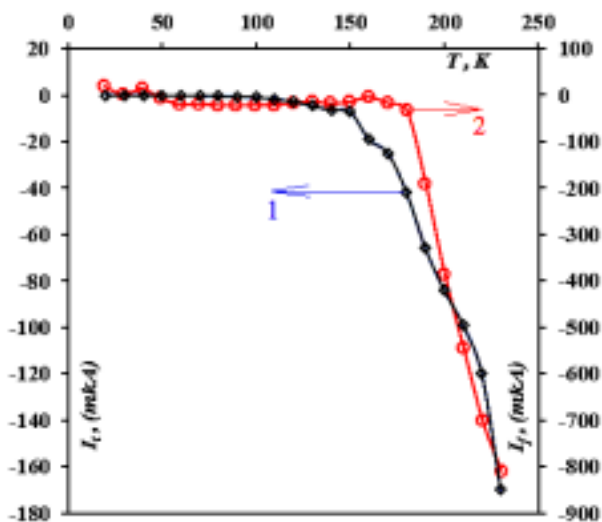
9-расм. Тадқиқот намуналари қоронғулик ва фототокининг температурага боғлиқлиги

9б-расмда поли-Si n^+-p – тузилма сиртидаги турли микросоҳалар ёритилгандаги фототокининг температурага боғлиқлиги солиштирилиши тасвирланган. Кўринадик, барча температура орлиқларида моно-Si n^+-p тузилма фототоки кучсиз турғун ўзгаради. Поли-Si тузилманинг катта донаторлиги ёритилганда (○) $J=f(T)$ боғлиқлик $\leq 100^\circ\text{C}$ да моно-Si қуёш элементи натижаларига мос ҳолда монотон ўзгаради. Сўнгра, $\sim 110 \div 160^\circ\text{C}$ ораликда ток тескари йўналишда ўзгаради, температуранинг кейинги ҳолатларида ток йўналишини ўзгартириб тўғри йўналишида бирдан ортади, унинг $T \sim 180^\circ\text{C}$ даги қиймати $\sim 20^\circ\text{C}$ даги қийматига нисбатан 10 марта кескин ортади. Кичик донаторлик гуруҳидан иборат микросоҳа ва улар ўртасидаги донаторликлараро чегаралари ёритилганда (Δ) $T \sim 80 \div 100^\circ\text{C}$ оралиқларда ток $\sim 20^\circ\text{C}$ даги қийматига нисбатан 2 марта ортиши кузатилади. Сўнгра, $\sim 100^\circ\text{C}$ дан 140°C гача бўлган оралиқларда токнинг бирдан ортиб бориб, $T \sim 160^\circ\text{C}$ да ток $\sim 20^\circ\text{C}$ даги қийматига нисбатан 10 мартага ортиши

кузатилади. Донадорликлараро чегара соҳаси кенг ёки 3÷4 катта донадорликлар ўртасидаги микросоҳалари (◇) локал ёритилганда фототокнинг температурага боғлиқлигида қизиқ ҳолатни кўришимиз мумкин. Температура ~100°C га етгунча токнинг секин ортиши, сўнгра, ~105°C да бирдан ортиб, кейин токнинг йўналиши кескин ўзгариб камайяди. Температура ортиши билан ток йўналиши яна дастлабки ҳолатига қайтади, унинг қиймати тахминан 100°C да қийматига эришади. Сўнгра, температура 150°C гача ток қиймати силлик камайяди, ~170°C да қайта бирдан ортади. Кўриб ўтилган фототокнинг ортишини $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$ тоқлар “мусбат” ишора билан намоён бўлишига боғлиқ ҳолда тушунтирилган. Заряд ташувчилар кўчиши жараёнида тунеллашув юз беради ва бундай ҳолни 9б-расмда, киришмали иссиқлик фотовольтаик эффектнинг ҳосил бўлишида кўришимиз мумкин. Бу ~100÷170 °C оралиқларда юз беради, сўнгра, 0,36 эВ сатҳли тузоқларнинг таъсири кучайиб, дастлаб ток қийматининг камайишига, сўнгра ток йўналишини ўзгаришига олиб келади.

23

10-расмда электрон нурлар оқими таъсир қилинган моно-Si p-n тузилма қоронғилик токи (1) ва фототоки (2)нинг температурага боғлиқлиги келтирилган. Кўриниб турибдики, қоронғилик токи 150°C гача температура билан турғун ортади, сўнгра, 8б-расмда тасвирланган, юқорида таклиф этилган моделда кўрсатилгандай бирдан ортиши кузатилади. Худди шундай



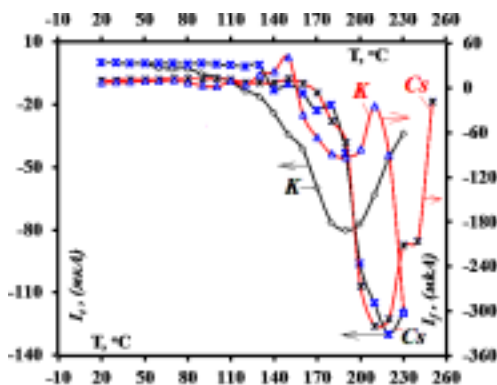
10-расм. Электрон нурлар оқими таъсир қилинган моно-Si p-n тузилма қоронғилик токи ва фототокининг температурага боғлиқлиги

бўлган чуқур рекомбинация марказ боғлиқ ва улар билан аниқланади. Қизиш ёки ёритилган вақтда электронлар бу марказлардан p соҳа, коваклар эса n соҳа ҳажмига ҳаракатланади. Яъни, $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$ тоқлар ортади ва “манфий” ишорали йўналишга эга бўлади. Унга мос ҳолда p-n ўтиш тўғри токи ҳам манфий ишора билан ортади. Бу киришмали иссиқлик вольтаик ва фотовольтаик эффектларнинг

ҳолат қоронғилик кучланишида ҳам кузатилди. Намуна ёритилганда (2) киришмали рекомбинация марказларида электрон-ковак жуфтликлари ҳосил бўлиб, p-n ўтиш токининг ортишига қўшимча ҳисса қўшади. (1) ва (2) ни таққосланганда, масалан, ~230 °C да фототок ~800 мкА бўлиб, яъни қоронғилик токига нисбатан >5 марта юқори қийматга эришади. 10-расмдан кўринадики, умумий ток моно-Siни электрон нурлар оқими билан нурлантирилганда ҳосил ларида заряд ташувчилар ушланиши ва озод бўлиши ҳисоби га пайдо бўлувчи $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ ва $J_{th(pn)}$ тоқларга

намоён бўлишига олиб келади.

11-расмда ион имплантация билан қўшимча ишқорий металл киритилган моно-Si p-n тузилма қоронғулик ва фототокнинг температурага боғлиқлиги келтирилган. Кўринадикки, қоронғулик токи, биринчидан, “манфий” ишорали йўналишга эга, иккинчидан, унинг температура билан ўзгариши юқорида келтирилган модел (8б-расм) билан мос келади. Ёритилганда $\leq 150^{\circ}\text{C}$ да фототокнинг турғун ортиши кузатилади. Сўнгра ток йўналишини қарама қарши ишорали томонга ўзгартириб,



қўшимча ишқорий металл киритилган моно-Si p-n тузилма қоронғулик токи ва фототокнинг температурага боғлиқлиги

11-расм. Ион имплантация билан

ортиш камайиш билан алмашади. Қоронғулик токи $\sim 225^{\circ}\text{C}$ температурагача тушиши $E=0,3$ эВ рекомбинация марказининг пайдо бўлиши билан тушунтирилади. Бу марказнинг тез ҳаракатчан калий билан бартараф

24

қилиниши қоронғулик токининг камайишига олиб келади. Бу тушунтириш бошқа ишқорий металл атомлари легирланган намуналарда фототокнинг ўзгаришига қўлласа бўлади. Масалан, калий учун ток тушиши $\sim 225^{\circ}\text{C}$ гача, цезий учун $\sim 200^{\circ}\text{C}$ гача. Намуналар қизишида рекомбинация марказлари бартараф бўлиши совиш жараёнида нисбатан кучлироқ кузатилади.

Шундай қилиб, таклиф этилган моделлар поли-Si ҳамда оддий легирлаш ёрдамида юқори концентрацияли чуқур энергетик сатхлар ҳосил қилинган моно-Si намуналарида амалий олинган натижаларни самарали тушунтириш имконини беради. Олинган натижалар киришмали иссиқлик вольтаик ва фотовольтаик эффектлар ҳосил бўлишини бошқариладиган тузилмалар ҳамда бундай эффектлар асосида муқобил энергия манбалари яратиш технологияларини кенгайтиради.

ХУЛОСА

Поликристалл кремний донаторликлараро чегараларидаги физик жараёнларни, иссиқлик вольттик ва фотовольтаик эффект ҳодисларини тадқиқ қилиш асосида қуйидаги хулосалар қилинди:

1. Икки туташган донаторликнинг кўп қатламли модели ишлаб чиқилган, қайсики, атрофи нуқсон, дислокация ва бошқа тузилма бузилишлари билан ўралган монокристалли ядроси, шунингдек, сиртларида тенг тақсимланган бўртиқ кўринишидаги микросоҳа ва металл компонентлар ҳамда бўшлиқдан ташкил топган.

2. Донаторлик ўлчами ва донаторликлараро чегарадаги нуқсон ҳамда киришмали ҳолатларга боғлиқ локаллашган тузоқлар ионланишининг умумий таъсири ҳисобига солиштирма қаршилиқ (ρ), заряд ташувчилар ҳаракатчанлиги (μ) ва концентрация (n)нинг температура билан номутаносиб ўзгариши аниқланган.

3. Локаллашган тузоқлар ҳолат зичлиги ортиши потенциал тўсик баландилигининг (ϕ) 0,3 эВ дан 0,9 эВ гача ўзгариши ҳамда ρ нинг ортишига, шунингдек, асосий заряд ташувчилар концентрациясининг камайишига олиб келиши амалий тажрибалар асосида исботланган.

4. Икки туташган донаторликнинг кўп қатламли модели асосида донаторликлараро чегра соҳалари ҳамда унинг ҳар бир микросоҳалари электрик хоссасини аниқлаш имконини берувчи эквивалент электрик схема таклиф қилинган.

5. Қатор ишқорий металллар адсорбция ва десорбция ҳодисаларининг намоён бўлиш режимлари, уларнинг донаторликлараро чегара микротузилмаси ва электрон хоссаларига таъсири аниқланган. Термик ишлов бериш жараёнида ишқорий металл атомларининг донаторликлараро чегарада десорбланиши поликристалл кремний сиртидаги юпка қатлам ўтказувчанлиги ҳамда ϕ ишораси ўзгаришига, поликристалл кремний таглик сиртигача диффузияланиши эса уларни икки туташган донаторлик сиртида адсорбланишига олиб келади.

25

6. $T \sim 300 \div 500$ К температура оралиқда донаторликлараро чегара соҳаларидаги локаллашган тузоқлар ионланиши жараёнида тузоқларда зарядлар ташувчиларнинг ушланиши ва тузоқлар бўйлаб кўчиши ҳисобига қоронғулик токи ва кучланиш ўзгариши монокристалл намуналар билан таққослаганда фарқ қилиши кўрсатиб берилган.

7. Тузоқларда заряд ташувчилар ушланиши ва озод бўлиши билан боғлиқ қоронғулик ва фототокнинг ҳосил бўлиши ҳамда заряд ташувчилар кўчиши механизмларини тушунтириб берувчи донаторликлараро чегара соҳаларидаги p–n ўтиш модели таклиф этилган.

8. Поликристалл ҳамда монокристалл кремний асосли p–n тузилмалар қиздирилганда ёки ёритилганда чуқур киришмали ҳолатлар иштирокида

электрон-ковак жуфтликлари генерацияси жараёни билан боғлиқ киришмали иссиқлик вольтайк ва фотовольтаик эффектлар намоён бўлиши кўрсатилган.

9. Донадорликлараро чегара соҳаларидаги киришмали ҳолатларни тадқиқ қилиш методлари модификация қилинган: термоэлектрон эмиссия модели ёрдамида донаторликлараро чегара электрон хоссаларини тадқиқ қилишда заряд ташувчиларнинг тузоқларда ушланиши ва озод бўлиши жараёнида пайдо бўлувчи (J_{ss}) ток ва тузоқлар тўлиқ ўтказувчанлиги (Y_{ss})ни эътиборга олиш лозимлиги кўрсатиб берилган.

10. Тез диффузияланувчи элементларни қўллаш орқали ишлаб чиқилган легирлашнинг янги методи р ёки n тип намуналарда р–n тузилмалар олиш имконини берди ва методикани соддалаштирилиши ҳисобига технологик жараёнларни осонлаштиради.

11. Намуна сирти бўйлаб ~10 дан 400 мкм диаметрли ва белгиланган тўлқин узунлиқдаги ёруғлик нуруни сканерлаш ёрдамида р–n тузилмалар электрофизик характеристикасининг температурага боғлиқлигини аниқлашнинг яримавтомат методи яратилган.

12. Қуёш энергияси ва иссиқлик энергиясини ўзгартиргич тайёрлаш учун мўлжалланган бир вақтнинг ўзида моно ва поликристалл кремний платиналарининг турли қисмларида турли типлар тайёрлаш имконини берувчи диффузион қурилма ишлаб чиқилган.

ОЛИМОВ ЛУТФИДДИН ОМАНОВИЧ

**МЕЖЗЕРЕННЫЕ ГРАНИЦЫ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ
КРЕМНИИ: МИКРОСТРУКТУРА, ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И
P-N – ПЕРЕХОДЫ**

**01.04.10. – Физика полупроводников
(физико-математические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ ТАШКЕНТ – 2016

27

Тема докторской диссертации зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № 30.09.2014/B2014.5.FM165.

Докторская диссертация выполнена в Андижанском Государственном университете им. З.М. Бабура.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице Научного совета по адресу fti-kengash.uz и Информационно-образовательном портале “ZiyoNet” (www.ziynet.uz).

Научный консультант: Алиев Райимжон

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: Имамов Эркин Зуннунович

доктор физико-математических наук, профессор

Дадамирзаев Мухаммаджан Гулямкадирович

доктор физико-математических наук

Исмаилов Канатбай Абдреймович

доктор физико-математических наук, профессор

Ведущая организация: Ферганский Государственный университет

Защита состоится « ____ » _____ 2016 г. в ____ часов на заседании Научного совета 14.07.2016.FM/T.12.01 при Физико-техническом институте Самаркандского государственного университета по адресу: 100084, г.Ташкент, ул.Бодомзор йўли – 2б. Тел/Факс: (+99871) 235-42-91. E-mail: lutp@uzsci.net.

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Физико-технического института за № 04, с которой можно ознакомиться в ИРЦ по адресу: 100084, г.Ташкент, ул.Бодомзор йўли – 2б. Тел/Факс: (+99871) 235-30-41.

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2016 года.
(протокол рассылки № ____ от _____ 2016 года)

С.Л. Лутпуллаев

председатель Научного совета по присуждению
учёной-степени доктора наук, д.ф.-м.н., профессор

А.В. Каримов

ученый секретарь Научного совета по присуждению
учёной-степени доктора наук, д.ф.-м.н., профессор

А. Абдурахманов

Зам. председатель научного семинара при Научном совете
по присуждению учёной степени доктора наук, д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В сегодняшний день в мире полупроводниковый кремниевый поликристалл играет важную роль в интенсивном развитии отрасли физики полупроводников. В связи с относительной дешевизной и высокой прочностью на

радиационные излучения сырья в мире интенсивно развивается создание полупроводниковых приборов, солнечных элементов, а также интегральных схем, основанных на поликристаллическом кремнии. В связи с тем, что физические свойства поликристаллического кремния, проявляющиеся на определенных условиях, зависят от граничных областей межзеренных границ в его объеме, исследования физических процессов, происходящих в этой области, является одной из важнейших задач современной физики.

В нашей республике в годы независимости уделяется особое внимание на развитие отрасли физики полупроводников, в частности, на создание солнечных элементов и полупроводниковых приборов, основанных на поликристаллическом кремнии, имеющих высококачественные показатели и отвечающих на требования мировых стандартов, а также на изучение их физических свойств. В этой сфере изучением способов основанных на управлении физическими процессами, происходящими на двух контактирующих межзеренных граничных участках поликристаллического кремния, а также применении их на полупроводниковые приборы и солнечные элементы, достигаются существенных результатов в развитии этой отрасли.

Создание сравнительно дешевых с экономической точки зрения и стойких на внешних воздействия, в частности на температуры и на радиационных излучений, полупроводниковых приборов и солнечных элементов, посредством улучшения электрических и оптических характеристик поликристаллических кремниевых полупроводников, имеет важное значения. В этой сфере реализация целевых исследований, в частности, научных исследований по следующим направлениям, является одним из важнейших задач: определение микроструктуру и примесные состояния в области двух контактирующих межзеренных границ; разработка современных методов определения электрических и оптических характеристик поликристаллического кремния с учетом его объемных дефектов и физических и химических свойств в области межзеренных границ; определение образования электронно-дырочных пар примесных состояний в области межзеренных границ в процессе изменения световых лучей и температуры и закономерностей их перемещения, а также влияния их на электрофизические и фотоэлектрические свойства р-п – структур поликристаллического кремния; определение влияния дополнительно введенных примесных атомов на микроструктуру и электронные свойства в области межзеренных границ; создание и производство нового поколения преобразователей энергии методом контролирования физических процессов в области межзеренных границ. Перечисленные выше исследования обосновывают актуальность выбранной темы диссертации.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач предусмотренных в Постановлении Президента Республики Узбекистан ПП–1442 «О приоритетных направлениях развития индустрии Республики Узбекистан на 2011-2015 гг.» от 15 декабря 2015 года, а также других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Диссертация выполнена в рамках приоритетных направлений развития науки и технологий Республики Узбекистан III. «Энергетика, энергоресурс сбережение, транспорт, машино- и приборостроение; развитие современной электроники, микроэлектроники, фотоники, электронного приборостроения».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации⁹. В настоящее время в ведущих мировых научно исследовательских центрах, институтах и университетах, в том числе, Sandia National Laboratories (New Mexico), Tohoku University (Япония), University of Zilina (Slovakia), Northeastern University (China), Wacker Chemie и SiTec Applied Research (Германия), OCI (Южная Корея), Hemlock Semiconductor Corporation (США), SunEdison inc. (США), University Stuttgart (Германия), в Московском государственном университете, в Институте физики полупроводников (Россия) проводятся изыскания по разработке новых технологий получения поликристаллического кремния, предназначенного для фотоэнергетики и микроэлектроники.

На мировом уровне в области изучения микроструктуры и примесных состояний межзеренных границ в поликристаллическом кремнии получены ряд новых научных результатов, в том числе, определены атомарные структуры области межзеренных границ, установлены закономерности зависимости суммарного удельного сопротивления от удельного сопротивления зерна и межзеренных границ, и их влияние на электрофизические и фотоэлектрические свойства p-n – структур (Tohoku University, Япония, University Stuttgart, Германия), изучены процессы сегрегации и диффузии в поликристаллическом кремнии (Национальный технический университет Украины), а также разработаны разные модели межзеренных границ (General Electric Research Laboratory, New York, Sandia National Laboratories, USA и НИИ молекулярной электроники и завод «МИКРОН», Россия).

В настоящее время ведутся теоретические и экспериментальные научно-исследовательские работы по изучению межзеренных границ, в том числе, по следующим перспективным направлениям как исследование горизонтальной и вертикальной структуры межзеренных границ и процессам переноса заряда в них, по пассивации рекомбинационных центров и определению высоты потенциального барьера, по диффузионным процессам в межзеренных границах.

⁹Обзор международных научных исследований по теме диссертации проведен на основе Ж. Annual Review of Materials Science, Vol. 15: 271-302 August 1985; Lecture on Grain Boundary & Interface Engineering at Department of Materials Engineering, IISc, (No.2) (18, November, 2015, Bangalore, India), j._mullerova_s._jur_english.pdf. и других источников.

Степень изученности проблемы. В настоящее время ведущими учёными мира проведены исследования свойств поли-Si в том числе, микро структуры и примесных состояний межзеренных границ, и их влияния на процесс переноса заряда. Например, Р.Розенхайманом, К.Харгривзом и др.

исследованы микроструктура межзеренных границ. В.М. Johnson, W.K. Schubert, V.Iglesias исследовали зарядовые состояния, а их влияние на перенос носителей заряда изучено Ryousuke Matsubara, Emi Machida. Модели для объяснения электрических свойств поли-Si предложили J.Y.W. Seto, B.A. Гридчин, В.М. Любимский, Masaki Takihara, Takuji Takahashi. В настоящее время Kareem Boubaker, Sang Mi Cho, Kyle Preston, K.Amal, K.Ro, Ö.Ö.Tüzün и другие проводят полномасштабные исследования по увеличению эффективности солнечных элементов и полупроводниковых приборов на поликристаллической основе.

Ученые Узбекистана, в частности, академики М.С.Саидов, Р.А.Муминов, профессора А.С. Саидов, А.В. Каримов, Р.У. Алиев провели исследования по повышению эффективности полупроводниковых приборов и солнечных элементов на основе поликристаллического кремния. Под руководством академика М.С. Саидова проведены исследования электрофизических и фотоэлектрических характеристик поли-Si p-n-структур. В результате исследований обнаружены примесные тепловольтаические эффекты и предложена их классификация. Под руководством профессора Р.У. Алиева проводятся работы по использованию поликристаллических кремниевых p-n-структур в солнечных батареях и разработано несколько перспективных конструкций.

Из изложенного выше следует, что проведение исследований по изучению влияния микроструктуры и примесных состояний межзеренных границ на перенос носителей заряда в поликристаллическом кремнии, условий образования электронно-дырочных пар на примесных состояниях при изменении температуры, и их влияния на электрофизические и фотоэлектрические свойства p-n-перехода; влияние дополнительных легирующих примесей на микроструктуру и электронные свойства межзеренных границ; образование электронно-дырочных пар на примесных состояниях или рекомбинационных центрах, образованных при воздействии облучения электронами или ионной имплантации, и их влияние на электрофизические и фотоэлектрические свойства p-n-переходов в поликристаллических структурах актуально и имеет научно-практическое значение.

Связь темы диссертации с научными исследованиями научно исследовательской организации, где выполнена диссертационная работа. Диссертационное исследование выполнено в Андижанском государственном университете в рамках плановых бюджетных и х/д НИОКР, например, НИР по проекту: П-18.52 «Разработка и освоение технологии получения кремниевых пластин для солнечных элементов» 2003-2007 гг.; Ф 2-28 «Поверхностные и объемные квантово-размерные эффекты в

легированном кремнии и их влияние на процессы генерации-рекомбинации и разделения носителей заряда на p-n – структурах» 2012-2016 гг. **Целью исследования** является определение закономерностей зависимости

электрофизических свойств поликристаллического кремния и фотоэлектрических характеристик р-п-структур на их основе от примесных состояний, локализованных в области межзеренных границ и объемных дефектах.

В соответствии с постановленной целью необходимо было решить следующие **задачи**:

изучить микроструктуру и морфологию межзеренных границ поли-Si, полученного двумя методами литья и методом порошковой технологии, а также выяснить механизмы образования дефектов и примесных состояний в области межзеренных границ в процессе сегрегации примесей;

определить влияние микроструктуры и примесных состояний в области межзеренных границ и объемных дефектов в поли-Si на перенос носителей заряда в интервале температур $\sim 300 \div 800\text{K}$;

изучить процессы адсорбции и десорбции атомов щелочных металлов (Li, Na, K, Cs), и их влияния на микроструктуру и электронные свойства межзеренных границ;

определить влияние примесных состояний в области межзеренных границ и объемных дефектов в поли-Si на электрофизические и фотоэлектрические свойства р-п-структур в интервале температур $\sim 300 \div 800\text{K}$;

исследовать влияние рекомбинационных центров, образованных при электронном облучении (энергия, $E \sim 1 \text{ МэВ}$; доза, $D \sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$), на электрофизические и фотоэлектрические характеристики р-п-структур в интервале температур $\sim 300 \div 500\text{K}$;

исследовать влияние рекомбинационных центров и примесных состояний, образованных в процессе легирования атомами щелочных металлов (энергия, $E \sim 30 \text{ эВ}$; доза, $D \sim 10^{14} \text{ см}^{-2}$), на электрофизические и фотоэлектрические характеристики моно-Si р-п – структур в интервале температур $\sim 300 \div 500\text{K}$;

разработать и усовершенствовать известные методы исследования примесных состояний в области межзеренных границ, а также их влияния на электрофизические и фотоэлектрические свойства р-п – структур.

Объектом исследования являются поликристаллический кремний и р-п – структуры на его основе.

Предметом исследования являются процессы образования электронно-дырочных пар с участием примесных состояний и дефектов в области межзеренных границ, закономерности формирования фотоэлектрических характеристик.

Методы исследования. В работе применены комплексные информативные методы экспериментальной физики: рентгеноспектральный микрозондовый анализ, электрофизические и фотоэлектрические

облучение, приемы порошковой металлургии.

Научная новизна исследования заключается в следующем: обосновано, что образование шероховатой поверхности изобилующей выступами и микропустотами в области межзеренных границ обусловлено неравномерным распределением примесей в объеме зерна; а именно, повышением концентрации каждой из этих примесей от центра к краю зерна. выявлено, что ширина объединённого слоя двух контактирующих зерен составляет порядка нанометров, где установлен факт ионизации локализованных ловушек в процессе изменения температуры с учетом энергии ионизованных ловушек, которые приводят к изменению высоты потенциального барьера в пределах $\sim 0,3 \div 0,9$ эВ, а также к уменьшению концентрации носителей заряда;

разработана многослойная модель стыка двух контактирующих зерен и эквивалентная электрическая схема позволяющая определить электрические свойства межзеренных границ;

обнаружены явления адсорбции и десорбции в области межзеренных границ;

установлены закономерности проявления примесного тепловольтаического и теплофотовольтаического эффектов в однородном поли-Si и p-n – структурах на его основе, а также в моно-Si с p-n – переходом обусловленные с образованием электронно-дырочных пар с участием глубоких примесных состояний;

предложена модель образования p-n – перехода в области межзеренных границ.

Практические результаты исследования заключаются в следующем: разработаны технологии получения поли-Si пластин для солнечных элементов на основе порошковой металлургии. Получены поли-Si образцы с толщиной $250 \div 400$ мкм и с размером ≥ 150 мм;

определены условия прохождения десорбции и адсорбции примеси в области межзеренных границ и технологические режимы получения p-n – переходов на основе указанных явлений, а также получено p-n – структур для дешевых солнечных элементов, КПД которых без просветления составляет ~ 7 %.

разработаны и созданы диффузионная установка, позволяющая одновременно изготавливать в различных частях поли-Si и моно-Si пластин разнотипной области;

разработаны технологические режимы получения примесных тепловольтаических и теплофотовольтаических эффектов для создания новых альтернативных источников энергии на основе поли-Si и моно-Si пластин.

Достоверность результатов исследований подтверждается применением современных научных и технологических методов, стандартных и апробированных методик контроля параметров и

подтверждаются на физических представлениях, основанных на теоретических и экспериментальных данных.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования заключается в том, что они позволяют объяснить микроструктура и электронные состояния межзеренных границ поликристаллического кремния и проявлениях явлений адсорбции и десорбции.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что разработаны диффузионная установка и методы получения новых видов полупроводниковых структур для фотопреобразователей на основе поликристаллического кремния с использованием порошковой технологии.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов изучения микроструктуры, зарядовых состояний, р-п – переходов и электронных процессов в межзеренных границах в поликристаллическом кремнии:

по проведению процесса диффузии легирующих примесей в кристалл кремния образующих электронный и дырочный проводимости получен патент на изобретение по Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан «Диффузионная установка» (№ IAP 04767, 23.09.2013). Использование разработанной диффузионной установки позволило получить в едином процессе разнотипный и изотипные переходы в кристалле кремния;

по созданию преобразователя тепловой энергии Солнечного излучения в электрическую получен патент на изобретение по Интеллектуальной собственности Республики Узбекистан: «Преобразователь энергии» (№ IAP 04855, 05.12.2013). Использование разработанного преобразователя энергии на основе немонокристаллического кремния с глубокими уровнями позволяет получить на 10% больший фототок по сравнению с известным аналогом с малой толщиной базовой области.

Полученные результаты по механизмам проявления примесного тепловольтаического и теплофотовольтаического эффектов, которые впервые обнаружены при исследовании структур с р-п – переходами на основе поликристаллического кремния и разработанная методика получения поликристаллических пластин кремния на основе порошковой металлургии использованы на проектах ФЗ–ФА–Ф158 «Процессы преобразования энергии в системах на основе органических и неорганических гранулированных полупроводников с примесными неоднородностями малого размера», ОТ–Ф2–002 «Стимулированные неравновесные процессы переноса заряда в поликристалле, аморфе и нанокристалле» для определения явления адсорбции и десорбции в области межзеренных границ и технологических режимов получения р-п – переходов (Справка ФТК-03-13/677 Комитета по координации развития науки и технологий Республики Узбекистан от 10.10.2016). Использование научных результатов позволило определить процессы изменения энергии в системах на основе органических и

неорганических гранулированных полупроводников, а также, процессы переноса заряда в поликристалле, аморфе и нанокристалле. **Апробация результатов исследования.** Результаты исследований были обсуждены на 21 международных и республиканских конференциях в виде докладов и прошли апробацию. В частности по темам: "Актуальные проблемы современной физики" (Термез, 2002); «Кремний-2003» (Москва, 2003); “The 3-Uzbek-Korean International Symposium on Quantum-Functional Materials and Devices 2004” (Tashkent, 2004); «Рост, свойства и применение кристаллов» (Нукус, 2005, Андижан, 2008); «1000 лет академии Маъмуна» (Хива, 2006); «Проблемы альтернативной энергетики и энергоснабжения» (Наманган, 2007); «Современные проблемы физики и преподавание физики» (Самарканд, 2009); «Современные проблемы физики полупроводников» (Нукус, 2011); «Актуальные проблемы физический электроники» (2012, Ташкент); «Кремний-2014» (Иркутск, 2014); «Фундаментальные и прикладные вопросы физики» (Ташкент, 2014); «Актуальные проблемы физики полупроводников» (Ташкент, 2014), «Технология и физика наночастиц, микроэлектроника» (Андижан, 2015).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 44 научные работы, из них 20 статей в журналах рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, 1 монография, получено 2 патента на изобретения.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Текст диссертации состоит из 198 машинописных страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определена связь исследований с основными приоритетными направлениями развития науки и технологий в республике, приведены обзор международных научных исследований по теме диссертации, степень изученности проблемы, сформулированы цель и задачи, выявлены объект, предмет и методы исследования, изложена научная новизна исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их теоретическая и практическая значимость, приведены краткие сведения о внедрении результатов и апробации работы, а также об объеме и структуре диссертации.

В первой главе **«Состояние проблемы и тенденции улучшения функциональных характеристик поли-Si и межзеренных границ в его объеме»** анализируется состояние проблемы и тенденции улучшения функциональных характеристик поли-Si и межзеренных границ в его объеме на основе литературных данных по состоянию проблемы и детально описаны известные представления о микроструктуре и электронных свойствах межзеренных границ, их влияние на электрофизические и оптические свойства поли-Si. Описаны варианты использования таких структур в микроэлектронике и фотоэнергетике, а также результаты исследований по теоретическому объяснению и экспериментальному обнаружению примесных тепловольтаических и примесных теплофотовольтаических эффектов. На основе анализа имеющихся теоретических и экспериментальных данных сформулирована постановка задачи.

Во второй главе **«Экспериментальные и теоретические методы исследования»** описаны характеристики и сущность использованных методов. В качестве основных исходных исследуемых материалов выбраны образцы р-типа проводимости, с $\rho \sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, полученные двумя методами литья¹⁰, а также методом порошковой металлургии. Каждому из видов образцов присвоены условные названия, например, для образцов полученных из литого поли-Si фирмы Wacker – «Wacker»; для образцов из вторичного литого поли-Si – «литой» и наконец, для образцов, полученных по порошковой технологии – «порошковый». Для исследования микроструктуры межзеренных границ использовался рентгено-спектральный микрозондовый анализ. Для оценки влияния температуры на электрофизические свойства использован модернизированный четырехзондовый и Ван-дер-Пау методы и методика, основанные на эффекте Холла. Измерения удельного сопротивления (ρ), подвижности (μ) и концентрации (n) носителей заряда проводились, как при повышении температуры от 300 К до 800 К, так и на этапе ее понижения. Для объяснения полученных результатов была использована модель термоэлектронной эмиссии¹¹. Принципиальная новизна

¹⁰Абдурахманов Б.М., Ачилов Т.Х., Кадыров А.Л., и др. // Гелиотехника, 1992, №4. С.8-14; Саидов М.С., Билялов Р.Р., Мухамадиев Р.Э., Чирва В.П.//Гелиотехника. 1987, № 6. С. 18-20.

¹¹Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения: Пер. С англ. //Под ред. Харбек Г. М., «Мир». 1989.

подхода, заключается в учете в рамках модели термоэлектронной эмиссии принципиальных изменений условий для тока (J_{ss}), которые возникают при захвате и эмиссии заряда на ловушках, и работа с моделью в данных условиях (рис.1). Например, показано, что когда количество захватов зарядов больше, чем эмиссия, увеличиваются высоты потенциального барьера ($\delta\phi$), и заряд двигается по уровням ловушек вдоль границы двух контактирующих зерен, то идет рост полной проводимости ловушек (Y_{ss}). Условно обозначим это направление тока J_{ss} знаком «минус». Если же эмиссия превалирует над захватом, то заряд движется в противоположном направлении, Y_{ss} и $\delta\phi$ падают, а соответствующий ток при этом можно обозначить знаком «плюс». Эти новые элементы, вносимые в модель, дают возможность объяснить особенности дрейфа носителей заряда в области межзеренных границ.

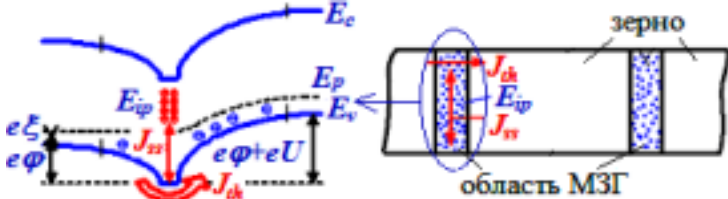


Рис.1. Зонная диаграмма межзеренных границ и его упрощенная схема

Разработано и использована новая модификация метода легирования¹² для определения процесса адсорбции и десорбции примеси и их влияние на микроструктуры и электронные свойства межзеренных границ. Принципиальная новизна разработки заключается в применении в рамках метода легирования целой группы щелочных металлов (Li, Na, K, Cs), выборе в качестве метода легирования ионной имплантации и выборе в качестве объекта исследования пластин поли-Si и структур с *p-n*-переходом, выполненным на этих пластинах. После имплантации образцы отжигали в вакууме $\sim 10^{-6}$ Torr в интервале температур от 300 К до 1000 К. Для оценки влияния щелочных металлов на электронные свойства межзеренных границ, определяли ϕ методом легирования до и после имплантации. А также после каждой термообработки, проводимой с шагом 25 К. Модификация метода легирования позволила исключить ряд трудоемких операций, которые необходимо проводить при применении традиционной методики, а именно, сошлифование легированного слоя и полировку поверхности и т.д., осуществляемых последовательно после каждого акта легирования. Кроме того, традиционное исследование сопровождается фактическим разрушением образцов и для его осуществления на практике требуется большое количество образцов, которые должны быть идентичны во всех отношениях, кроме концентрации легирующей примеси. Выполнить эти требования крайне трудно. При исследовании образцов с применением предложенной модификации метода легирования требуется гораздо меньшее число

¹²Тонкие поликристаллические и аморфные плёнки: Физика и применения. Пер. С англ. //Под ред.

образцов, а результаты измерений в любой точке или микрообласти поверхности единичного образца являются достоверными и идентичными. Разработан и использован неразрушающий метод определения глубины залегания р-п – структуры. В основу метода положен принцип изменения фото ЭДС, при воздействии импульсного инфракрасного излучения. Метод позволяет определять глубины залегания, в том числе сравнительно мелких р-п – переходов, в образцах поли-Si. Определено, что глубина залегания перехода в зерне равна 1-1,5 мкм, а в области межзеренных границ р-п – переход лежит в диапазоне глубин 1,5-2 мкм.

Разработан и использован новый метод изучения температурных зависимостей электрофизических и фотоэлектрических параметров р-п – структур, основанный на использовании прецизионного сканирования светового луча (зонда) с заданной длиной волны ($\lambda=0,4\div1,4$ мкм) и с регулируемым диаметром светового пятна $\sim 10\div400$ мкм, по поверхности образца при обеспечении прецизионного изменения температуры (300÷800 К). Применение светового зонда позволило локально освещать отдельные микрообласти на поверхности р-п поли-Si структур, в том числе, на поверхности и область межзеренных границ.

Разработаны новый способ получения поли-Si на основе порошковой технологии, который состоит из операций: подготовки сырья, прессования заготовок, спекания и обработки поверхности. Поли-Si образцам, спеченным при $T\sim 1220^\circ\text{C}$ в вакууме 10^{-6} Торр. в течение 60÷90 мин можно управляемо придать электрофизические свойства, приемлемые для изготовления на них солнечных элементов, а именно, проводимость р-типа, $\rho\sim 1$ Ом·см и время жизни носителей заряда $\tau\sim 10^{-5}$ с. Это технология позволяет получать поли-Si пластины любой формы, толщиной 250÷400 мкм и размером ≥ 150 мм.

Представленные в главе теоретические и экспериментальные методы исследования и их новые модификации создали возможность успешного решения поставленных в диссертации научных задач.

В третьей главе **«Микроструктура и морфология межзеренных границ в поли-Si полученные разными способами»** представлены результаты исследований микроструктуры и морфологии межзеренных границ, а также влияние атомов легированных примесей на них даны механизмы их объяснения. Полученные результаты показывают, что поверхность зерен, например, размером $\sim 100\div300$ мкм во всех случаях изобилует разнообразными сложными структурами и рельефом, то есть, шероховатой поверхностью с размерами выступов и микропустот < 10 мкм. Анализ химического состава поверхности зерен, т.е. вещества, непосредственно находящегося в области межзеренных границ показал наличие кислородосодержащих комплексов. Выяснено, что концентрация примесей увеличивается от ядра зерна к краю его поверхности. В таблице 1 представлены результаты оценки содержания примесей в поли-Si различного технологического происхождения.

Получено выражение для определения размера микропустот, образующихся в области межзеренных границ и связанных с концентрацией примесных атомов в этой области:

$$100 - y = x \quad (1)$$

Здесь, x – микропустота, y – количество примесей, которые определены экспериментально (%).

таблица 1

Химический состав образцов

Образцы условно обозначены	Тип и содержание примесей и макродефекты		Толщина образца
«Wacker»	Si, S, Cl, Ca, Fe	~ 76,39 %	300 мкм
	Пустоты	~23,61 %	
«литой»	Si, S, Cl, Ca, Fe, Co, Ta	~ 72,58 %	250 мкм
	Пустоты	~27,42 %	
«порошковый»	Si, S, Cl, Ca, Fe, Co, Ta	~ 68,25 %	100 мкм
	Пустоты	~31,75 %	

Из таблицы видно, что у всех исследованных образцов « $x \neq 0$ », что объясняется образованиями микропустот в процессе кристаллизации поли-Si независимо от примененной технологии. Известно¹³, что в процессе кристаллизации в результате взаимодействия элементарных веществ, находящихся в расплаве, образуются химические соединения, например, SiO_x и $\text{SiCl}(\text{OH})$. Они могут образовывать химические соединения, как со специально введенными в расплав легирующими, так и с фоновыми примесями в процессе их сегрегационного вытеснения на поверхность из центров кристаллизации. Следует отметить, что некоторые химические соединения, например, SiO_x и $\text{SiCl}(\text{OH})$ не добираются до поверхности зерна. То есть, при формировании поверхности зерен, в области межзеренных границ образуются металлические или металл–оксидные пленки из химических элементов, присутствующих в расплаве и вытесняемых при кристаллизации за счет процессов сегрегации из объема на поверхность зерен. Полученные данные коррелируют с современными представлениями о конфигурации и структуре зерен и межзеренных границ. Разработана структура модель двух контактирующих зерен, разделенных межзеренных границ на основе полученных результатов, можно проиллюстрировать схемой, представленной на рис.2.

Здесь, 1 – ядро зерна, представляет собой монокристалл, ориентированный относительно конкретного фронта кристаллизации. Область 1 практически однородно легирована мелкими донорами (P, As, Sb) или акцепторами (B, Al), специально вводимыми в расплав при получении поли-Si в качестве лигатуры.

¹³Кристаллизация тонких пленок // АН РУз ИЭ, изд. «ФАН» РУз, Ташкент, 1970.

39

Область 2 зерна поли-Si является пограничной зоной монокристалла и, в отличие от его ядра, изобилует ростовыми дефектами, дислокациями и другими структурными нарушениями. Концентрация примесей в пограничной области 2 значительно выше, чем в ядре 1 зерна.

поверхностные пленки из окислов самого кремния, окислов,

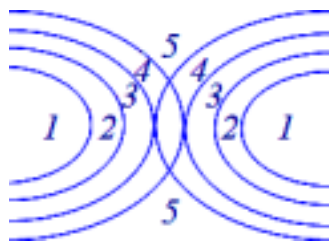


Рис.2. Модель двух контактирующих зерен

Области 3 и 4 представляют собой

вытесненных на поверхность металлических примесей, а также островки металлических пленок, образовавшиеся из скоплений примесей металлов. Области 5, которые можно охарактеризовать как микропустоты, распределены примерно равномерно 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.

Приведены результаты впервые исследованных процессов адсорбции и десорбции атомов щелочных металлов, и их влияния на микроструктуру области межзеренных границ. На рис. 3 представлена упрощенная схема части образцов.



1 – зерна p-типа; 2 – области межзеренных границ; 3 – ионно-имплантированный слой атомов щелочных металлов; 4 и 5 – диффузионный слой атомов щелочных металлов по зерну и по межзеренным границам; 6 – десорбционный слой; 7, 8 – адсорбционный слой; 9 – n диффузионный слой (фосфор); 10 – диффузия фосфора по межзеренным границам; А – тыльная сторона (подложка) образцов; В – лицевая сторона образца. Тонкими стрелками показано направление движения атомов щелочных металлов в объеме образца.

Рис. 3. Упрощенная схема части образцов поли-Si

В процессе термообработки примесь диффундирует и по зернам и по межзеренным границам, что иллюстрируется рис. 3а (области 4 и 5). Впервые

обнаружено интересное явление, заключающееся в том, что примесь при нагреве образца поли-Si диффундирует не только по зернам и по межзеренным границам, но одновременно, при достижении температуры ~800 К происходит десорбция атомов щелочных металлов из межзеренных границ, как это показано на рис. 3а (область 6). Этот процесс приводит к образованию своеобразной p-n – структуры в приповерхностной области поли-Si. При дальнейшем увеличении температуры атомы щелочных металлов в основном диффундируют вдоль межзеренных границ, и это приводит к их сегрегации в приповерхностную область межзеренных границ,

40

вплоть до образования металлизированных прослоек, и одновременно к адсорбции на поверхности зерен (см. рис. 3б и 3с область 8). Таблица 2

Распределение атомов щелочных металлов

Образцы	Li, %	Na, %	K, %	Cs, %
Подложка p – тип	Не опред	2,82	1,77	1,45
Подложка p ⁺ -p структуры	Не опред	1,94	1,02	1,05

Анализ химического состава поверхности зерен, т.е. непосредственно области межзеренных границ, показал наличие кислородосодержащих комплексов, образованных атомами щелочных металлов (таблица 2). Выяснено, что концентрация щелочных металлов увеличивается от ядра зерна к краю его поверхности.

Для исследования влияния атомов щелочных металлов на микроструктуру поли-Si впервые была использована порошковая технология. В качестве исходного сырья выбраны поли- и моно-Si, легированные быстро диффундирующими атомами щелочных металлов. Анализ химического состава поверхности зерен показал, что при кристаллизации имеет место сегрегационное вытеснение примеси к границам зерен, например, Na~1,08%, а K~0,08%. Присутствие щелочных металлов, на межзеренных границах ведет к появлению различных комплексов типа вакансий и кислородосодержащих центров с участием данных щелочных металлов. Эти комплексы приводят к увеличению ширины обедненной области вблизи межзеренных границ и к образованию тонких металл-оксидных или металлических пленок непосредственно в области межзеренных границ. Естественно, что этот процесс сопровождается кардинальным изменением микроструктуры межзеренных границ.

Полученные результаты позволили впервые представить детальную картину микроструктуры области межзеренных границ, как в исходных изотипных поли-Si подложках, так и в поли-Si p-n-структурах на их основе.

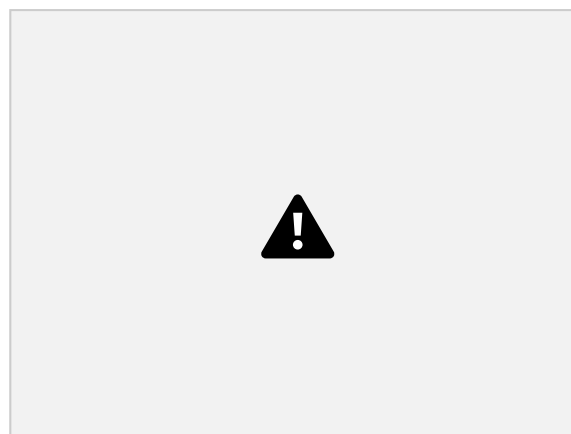
В четвёртой главе «**Процесс дрейф заряда в области межзеренных границ**» приведены результаты экспериментального изучения влияния изменения температуры на перенос заряда в объеме поли-Si, электронные

свойства межзеренных границ, влияние атомов щелочных металлов на них и дано их обсуждение. Вначале были исследованы электрофизические свойства поли-Si полученного разными способами, при изменении температуры в интервале $\sim 300 \div 800$ К. Результаты исследований, показали, что температурные зависимости имеют участки, как роста, так и спад ρ образцов (рис. 4а). Например, рост ρ с ростом температуры наблюдается на образцах «Wacker» до температуры 525 К, у образцов «литого» – до 600 К, а у «порошкового» – до 625 К. Так как ρ в поликристаллических полупроводниках определяется удельным сопротивлением (ρ_1) зерен и (ρ_2) межзеренных границ. Увеличение захваченного заряда на локализованных ловушках межзеренных границ, происходящее с ростом температуры, приводит к увеличению ϕ от 0,3 эВ до 0,9 эВ, и при этом увеличивается ρ_2 , и это, в конечном

41

счете приводит к росту ρ . Дальнейшее увеличение температуры сопровождается уменьшением плотности состояний, что приводит к уменьшению ρ наблюдающегося при температуре ~ 703 К у всех видов образцов характерного минимума. Таким образом, область падения ρ наблюдается для «Wacker» в диапазоне температур $525 \div 703$ К, у «литого» $\sim 600 \div 703$ К, а у «порошкового» $\sim 625 \div 703$ К.

Предложена эквивалентная схема и получено выражение для определения ρ для каждой из составляющих областей межзеренных границ, на основе структурной модели двух контактирующих зерен (рис.2.):



1 – «Wacker»; 2 – «Литой»;
3 – «Порошковый»; 4 – моно-Si;
5 – «Порошковый-ЩМ»

Рис.4. Зависимости удельного сопротивления от температуры, поли-Si полученного разными способами

(2)

Здесь, A , B и C постоянные, T – температура, T^+ – концентрация ионизованных ловушек в межзеренных границ.

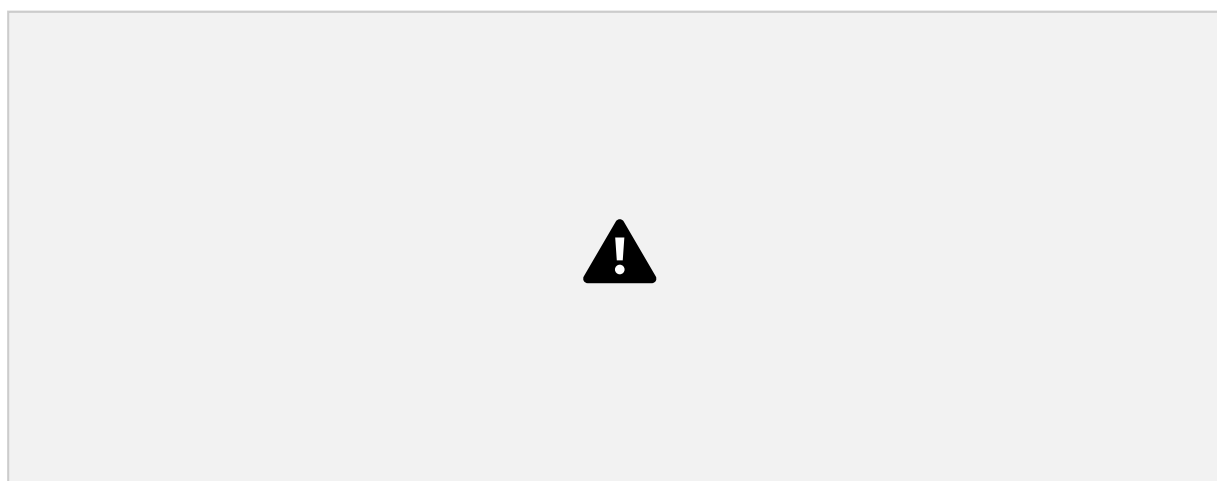
Полученные результаты показали, что увеличение энергии ионизованных ловушек или вакансий приводит к росту ϕ и ρ_2 , т.е. при этом увеличивается Y_{ss} . Показано, что в этом случае, плотность состояний увеличивалась до $\sim 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}/\text{эВ}$. Ход температурной зависимости ϕ связан, очевидно, с химическими процессами, происходящими с участием примесей находящихся в области межзеренных границ. Очевидно, что такие процессы проявляются сильнее при меньших размерах зерен, чем для случаев крупнозернистого поли-Si. Обнаруженное на поли-Si и приведенное на рис. 4. немонокотное температурное изменение ρ наблюдается также и у μ и n носителей заряда.

На рис. 5 приведены температурные зависимости μ и n носителей заряда. Видно, что ход зависимости μ носителей заряда от температуры у всех исследуемых образцов при изменении последней в диапазоне от 300 К до ~ 350 К примерно совпадает с данными (5-7) для моно-Si¹⁴, т.е. μ монотонно падает с ростом температуры. Дальнейшее температурное изменение μ и n носителей заряда, имеет нетривиальный характер, наблюдаются пики и провалы в диапазоне 400÷700 К. При ~ 703 К отмечается резкое изменение шириной ~ 25 К у всех образцов, в пределах которого величина n и μ изменяются в десятки и сотни раз. Такой нетривиальный характер поведения n и μ зависит от природы каждой из составляющих микрообластей межзеренных границ (рис. 2). При увеличении температуры одновременно

¹⁴Ottaviani G.I., Reggiani C., Canali F. Nava and A.A. Quaranta // Phys. Rev. B12, 8 (1975) 3315-3322. Logan R.A. and A.J. Peters // J. Appl Phys. 31. 1 (1960) 122-124. Morin F. J. and J. P. Maita // Phys. Rev. 96. 1 (1954) 28-35.

42

идут процессы образования скоплений ловушек на межзеренных границ, и рекомбинации и эмиссии носителей заряда, приводящих – к изменению энергетического спектра уровней ловушек. Наблюдаемые температурные изменения n и μ соответствуют процессам проявления ловушек с усредненными уровнями¹⁵ с $E \sim 0,15$ эВ и $E \sim 0,17$ эВ при 300÷350 К, при 383÷400 К проявляются $E \sim 0,36$ эВ; а в диапазоне температур $\sim 400 \div 680$ К отмечается проявление ловушек с уровнем $E \sim 0,3$ эВ, что во всех случаях сопровождается скачкообразными изменениями n и μ носителей заряда при этих температурах.



1 – «Wacker»; 2 – «Литой»; 3 – «Порошковый»; 4 – моно-Si

Рис. 5. Зависимости подвижности и концентрации носителей заряда от температуры, поли-Si полученного разными способами

При разработке результатов и микроструктуры межзеренных границ получено выражение для определения n носителей заряда в поли-Si. Суммарная концентрация носителей заряда в объеме поли-Si (n_v) определяется суммой концентраций (n_{cr}) носителей заряда в самих зернах, и концентрацией (n_{bgb}) носителей заряда на межзеренных границ. Так как n_{bgb}

представляет собой суперпозицию двух составляющих; n_1 – концентрация носителей заряда, которые приобрели достаточно большую кинетическую энергию, участвуют в электропроводности, т.е. дают дополнительный вклад в общую электропроводность, n_2 – концентрация носителей заряда, захваченных ионизованными состояниями в области межзеренных границ. n_2 связана с концентрацией (N_o) ионизованных ловушек, с энергией ионизации (E), ϕ и с концентрацией (N_{vl}) плотности состояния. Так как температурное изменение n_{cr} мы приняли аналогично таковому в моно-Si, можно описать n_v следующим выражением:

$$n_v = \frac{N_o \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)} \approx (3) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)$$

¹⁵Заставной А.В., Король В.М. Взаимодействие лития с радиационными дефектами в кремнии // ФТП, т. 23, В. 2, с. 369-372, (1989).

Из (3) видно, что изменения ионизованных ловушек в области межзеренных границ при воздействии температуры, приводит к изменению n_v . Так в диапазоне температур 500÷700 К зависимости $n=f(T)$ у образцов поли-Si, полученных по различным технологиям, сильно отличаются друг от друга, а именно, наблюдается рост n у образцов «Wacker», у «литой» n не изменяется, а у «порошкового» наблюдается уменьшение n . Так как все упомянутые виды поли-Si отличаются размерами зерен, можно заключить, что при меньших размерах зерен N_o увеличивается при росте температуры, и это приводит к увеличению n_2 и к уменьшению n_v . На конец, скачкообразное изменение ρ , μ и μ вблизи температуры $T \sim 703$ К связано проявлением термодоноров в зернах и в области межзеренных границ.

Впервые исследовано влияние атомов щелочных металлов, вводимых в поли-Si разного типа ионной имплантации, на электронные свойства межзеренных границ. Увеличение концентрации щелочных металлов приводит к росту ϕ , от 0,3 эВ до 0,45 эВ. Показано, что этот рост вызван проявлением неупорядоченных структур на поверхности поли-Si, которые появляются непосредственно в процессе ионной имплантации. При заполне

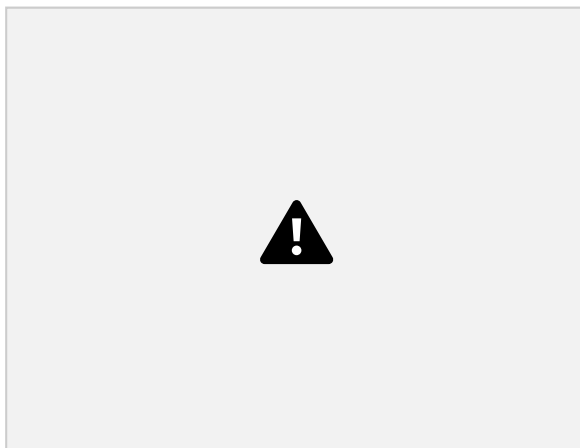


Рис. 6. Зависимость высоты потенциального барьера в области межзеренных границ на поверхности поли-Si от температуры термообработки, легированными атомами щелочных металлов

имплантации щелочных металлов мы результаты показали, что качество электронно-дырочных переходов зависит от температуры термообработки. Термообработка вызывает заметное улучшение выпрямляющих свойств р-п – перехода, если её температура не превышает $\leq 700 \div 800$ К. Однако с дальнейшим увеличением температуры диодные характеристики ухудшаются. Мы считаем, что изменение ϕ при ≥ 600 К (II и III область) объясняется десорбцией щелочных металлов из области межзеренных границ на поверхность поли-Si и возникновением, вследствие их донорной природы, р-п-структур, т.е. изменение ϕ связано с образованием

нии ловушек или их пассивации в результате термического воздействия ширина, так называемого двойного слоя, и ϕ начинают убывать¹⁶. В нашем случае изменения ϕ (I область при $T \leq 600$ К, рис.6) совпадают с этими мнениями. Однако с увеличением температуры (II и III области при $T \geq 600$ К) в отличие от I области наблюдается изменение знака ϕ . Для оценки факта образования р-п – структур в результате ионной

сопоставляли ВАХ исследуемых образцов до и после имплантации, а также после каждой термообработки, проводимой с шагом 25 К. Полученные

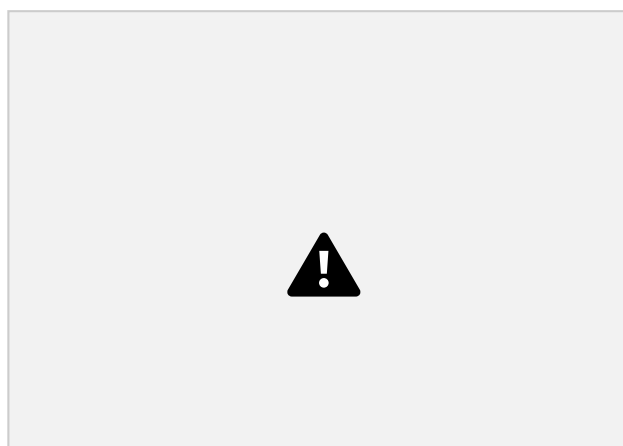
¹⁶Тонкие поликристаллические и аморфные плёнки: Физика и применения. Пер. С англ. //Под ред. Л.Казмерски. М.: Мир, 1983 и др. источников.

44

n^+ области (как показано на рис. 3а, область 6). В процессе дальнейшей термообработки увеличивается концентрация атомов щелочных металлов в межзеренных границ и происходит металлизация десорбированных слоев, при этом ϕ не уменьшается, а наоборот увеличивается в той же n^+ области. Для оценки изменения ϕ при дальнейшем увеличении температуры (область III) была использована новая «модификация» метода легирования, измерения проводили со стороны подложки (см. рис. 3б и 3с, А – подложка образцов).

На рис. 7

проиллюстрированы изменения ϕ двух типов образцов при различных температурах термообработки. Видно, что с увеличением температуры наблюдается рост ϕ у образцов, как



р-типа, так и образцов, представляющих собой р-п структуру. Рост ϕ объясняется проявлением адсорбции щелочных металлов в области межзеренных границ (см. рис. 3b и 3с, область 8). В процессе диффузии происходит металлизация адсорбированных слоев вдоль межзеренных границ, концентрация атомов щелочных металлов очень сильно увеличивается, как показано в таблице 2, и это приводит к росту ϕ .

Рис. 7. Зависимость высоты потенциального барьера в области межзеренных границ на поверхности подложки поли Si от температуры термообработки, легированными атомами щелочных металлов

Наблюдаемые различия хода кривых роста ϕ для разных видов образцов (рис. 7а и 7б). В процессе диффузии щелочных металлов должны пройти в n^+ область р-п-структур. Но в этой области число примесных состояний намного выше, из-за наличия в ней ранее введенного фосфора (см. рис. 3с область 10). Поэтому для диффузионного прохождения n^+ области щелочных металлов требуется дополнительное время, энергия или более высокая температура. Стабилизация ϕ при дальнейшем повышении температуры термообработки может быть связана с равновесными распределениями примеси на поверхности межзеренных границ.

Впервые исследовано влияние щелочных металлов на перенос носителей заряда в области межзеренных границ при изменении температуры (см. рис. 4 «Порошковый – ЩМ»), полученного поли-Si методом порошковой технологии. Видно, что присутствие атомов щелочных металлов в объеме поли-Si ρ монотонно изменяется с ростом температуры (см. рис. 4). Это объясняется пассивацией рекомбинационных центров атомами щелочных металлов. Более того, по нашему мнению, щелочных металлов настолько подвижны, что их атомы при росте температуры в рассматриваемом температурном диапазоне могут переходить из глубины зерна в сторону

45

межзеренных границ, т.е. двигаться к поверхности зерен, а при остывании образца двигаться, наоборот, от межзеренных границ вглубь зерна. В пятой главе **«Влияние дефектов или примесных состояний в области межзеренных границ на электрофизические и фотоэлектрические свойства р-п-структур»** приведены результаты образования электронно-дырочных пар на примесное состояние в области межзеренных границ, теоретическая модель р-п структур в области межзеренных границ и процесс переноса заряда на них, влияние изменений температуры, примесные состояния и рекомбинационные центры на электрофизические и фотоэлектрические свойства р-п структур.

Установлены образования р-п структуры непосредственно в области

межзеренных границ. На рис. 8б представлена упрощенная схема части поли Si p-n структуры, а на рис. 8а зонная диаграмма, соответствующая области межзеренных границ. Стрелками показано движение заряда в объеме образца. E_{ip} и E_{in} в p и n областях уровни являются рекомбинационными центрами, образующими дополнительные барьеры непосредственно в области межзеренных границ. На рис. 8а также показано распределение рекомбинационных центров E_{gtp} и E_{gtn} , находящихся в области p-n перехода по энергиям. Следует отметить следующую, выявленную нами, закономерность: захват и эмиссия носителей заряда происходят не только с участием акцепторных и донорных уровней E_{ip} и E_{in} , а имеет место также захват и эмиссия носителей заряда между уровнями, т.е. при росте температуры наблюдается последовательное появление новых рекомбинационных центров, соответствующих определенным энергетическим уровням. При переходе из валентной зоны в зону проводимости носителей заряда захватываются на этих промежуточных рекомбинационных центрах и таким образом по ним последовательно передвигаются до достижения ими энергетического уровня зоны проводимости. Захват и эмиссия носителей заряда происходящие между уровнями E_{ip} и E_{gtp} или E_{in} и E_{gtn} приводят к появлению токов, $J_{ss(p)}$ и $J_{ss(n)}$ соответственно, в p и n областях и, как было показано во второй главе (рис.1), это сопровождается возникновением тока J_{ss} . Увеличение температуры поли-Si приводит к увеличению токов $J_{ss(p)}$ и $J_{ss(n)}$. Полный ток можно представить в виде:

$$J = J_{pn} + J_{tot(pn)} + J_{ss(pn)} + J_{s(n)} \quad (4)$$

Из (4) видно, что полный ток складывается из токов ($J_{ss(pn)}$, $J_{ss(pn)}$ и $J_{th(pn)}$), связанных с процессами захвата и эмиссии носителей заряда в рекомбинационных центрах. Если эти токи меньше чем J_{pn} , то полный ток определяется J_{pn} , а если наоборот, то полный ток определяется, в основном, ими, т.е. токами $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$. Это может привести к проявлению примесного тепловольтаического эффекта. При нагреве или освещении поли Si в области p-n перехода, а также на E_{ip} и E_{in} уровнях образуются электронно-дырочные пары. При эмиссии заряда с уровнем E_{gtp} находящихся в p области, если они направляются в сторону n области, освобожденные уровни E_{gtp} заполняются электронами, высвобожденными, в свою очередь, из

46

уровней E_{ip} , а уровни E_{ip} заполняются носителей заряда, выходящими из валентной зоны. Аналогичный процесс происходит в n области p-n структур. Увеличение токов $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$, приводит к увеличению прямого тока p-n перехода со знаком «плюс» и, наоборот, если, электроны направляются в объем p области, а дырки направляются в объем n области, то токи $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$ увеличиваются со знаком «минус», и, соответственно, прямой ток p-n перехода также увеличивается со знаком «минус». В первом случае суммарный ток p-n перехода увеличивается со знаком «плюс», а во втором случае суммарный ток p-n перехода изменяется со знаком «минус».

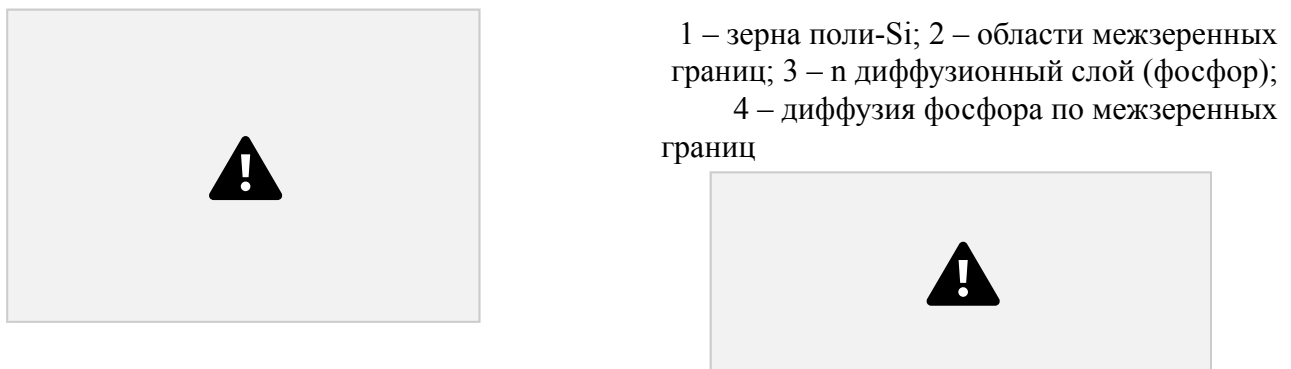


Рис. 8. Зонная диаграмма p-n структур в области межзеренных границ и его упрощенная схема

На рис. 9а приведены температурные зависимости темнового тока у нагреваемых и охлаждаемых поли-Si n^+ -р структур. Видно, что при нагреве образца, ток монотонно растет до $\sim 100^\circ\text{C}$, а затем при той же полярности наблюдается резкий рост тока, который достигает величин, в десятки раз превышающих его значение при $\sim 20^\circ\text{C}$. Наблюдаемое может быть объяснено появлением токов $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$ со знаком «минус». При остывании образцов изменение тока принципиально отличается от такового в процессе роста температуры. При остывании образцов происходит эмиссия носителей заряда из уровней $E \sim 0,15$ эВ и $E \sim 0,17$ эВ, которые были захвачены там в процессе нагрева, что и приводит к скачкообразному изменению тока при $\sim 50 \div 100^\circ\text{C}$.

На рис. 9б сопоставлены температурные зависимости фототока, снятые при локальной засветке различных микрообластей поверхности n^+ -р поли-Si структур. Видно, что во всем исследованном температурном диапазоне фототок у моно-Si n^+ -р структур слабо монотонно растет. Так, кривая зависимости $J=f(T)$, относящаяся к засветке собственно поверхности отдельных крупных зерен поли-Si структуры ($\circ$), только до $\sim 100^\circ\text{C}$ повторяет ход кривой, снятой на моно-Si солнечного элемента, а потом в диапазоне $\sim 110 \div 160^\circ\text{C}$, имеет область с обратным направлением тока, затем ток вновь меняет направление и резко растет, достигая при $T \sim 180^\circ\text{C}$ значений, примерно в 10 раз превышающих свою величину при 20°C . Засветка микрообласти, содержащей и группу мелких зерен и их межзеренных границ (Δ), сопровождается увеличением тока в ~ 2 раза в диапазоне температур $80 \div 100^\circ\text{C}$ по сравнению с его значением при 20°C , а затем имеет место плато от ~ 100 до 140°C ,

47

переходящее в участок с резким подъемом тока, достигающего при 160°C величины, превышающей его значение при 20°C почти на порядок.

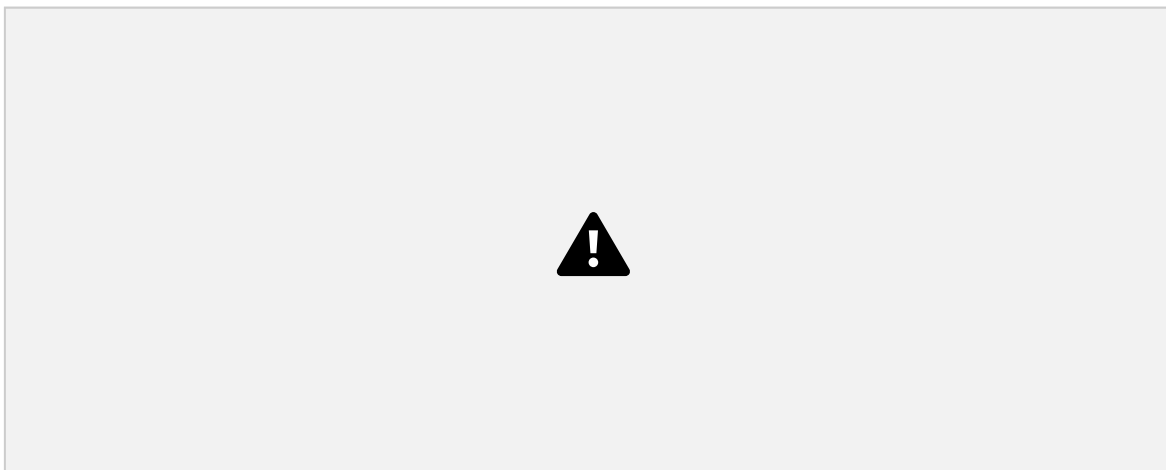


Рис. 9. Зависимости темнового тока и фототока от температуры исследуемых образцов

Наиболее интересные особенности имеет температурная зависимость тока, снятая при локальной засветке микрообластей, относящихся преимущественно к межзеренным границам ($\diamond$), например, мест стыка 3÷4 крупных зерен. До температур $\sim 100^\circ\text{C}$ наблюдается медленный рост тока, затем резкий пик при $\sim 105^\circ\text{C}$, затем резкое падение тока с переменной его направлением. Дальнейшее повышение температуры сопровождается возвратом к прежнему направлению тока и примерно к его значению при 100°C , затем величина тока плавно падает до температуры 150°C и вновь резко растет, втрое превышая, например, при 170°C , свое значение при комнатной температуре. Наблюдаемое увеличение фототока может быть объяснено проявлением токов $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$, протекающих в направлении, обозначенном нами знаком «плюс». В процессе переноса носителей заряда вероятно происходит туннелирование, и это сопровождается, иллюстрируемым рис. 9б, проявлением примесных теплофотовольтаических эффекта. При $\sim 100\div 170^\circ\text{C}$ начинает работать, а затем доминировать уровень ловушек $0,36\text{ эВ}$, что приводит сначала к уменьшению величины, а затем к изменению направления тока.

На рисунке 10 приведены температурные зависимости темнового тока и фототока у нагреваемых и охлаждаемых моно-Si p-n структур, намеренно облученных электронами. Видно, что темновой ток монотонно увеличивается с ростом температуры до 150°C , и потом наблюдается резкий рост, как и ожидалось согласно выше предложенной модели, проиллюстрированной рис. 8б. Такой же процесс наблюдается и при измерении темнового напряжения. В случае освещения (2) образованные с участием примесных рекомбинационных центров электронно-дырочные (eh) пары дают дополнительный вклад в ток p-n перехода. Из сопоставления (1) и (2) видно, что например, при $\sim 230^\circ\text{C}$, фототок составляет $\sim 800\text{ мкА}$, т.е. более чем в >5 раз превышает темновой ток.

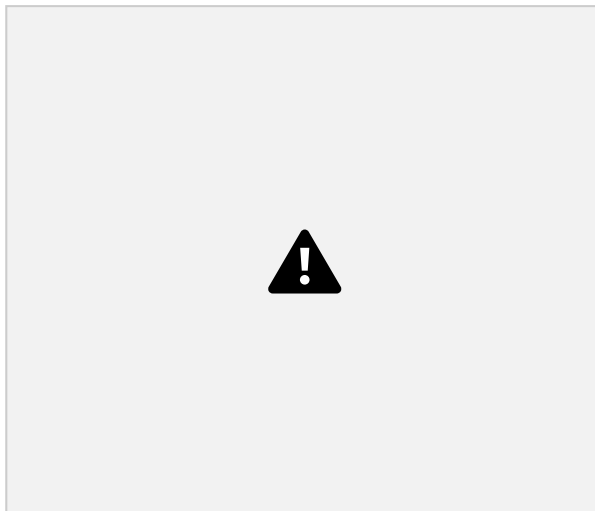
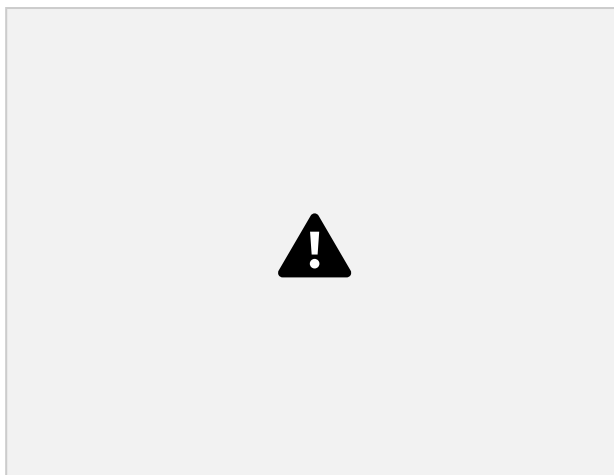


Рис. 10. Температурные зависимости темного тока и фототока у нагреваемых и охлаждаемых моно-Si p-n структур, намеренно облученных электронами

Из рис. 10 видно, что полный ток связан и определяется токами ($J_{ss(pn)}$,

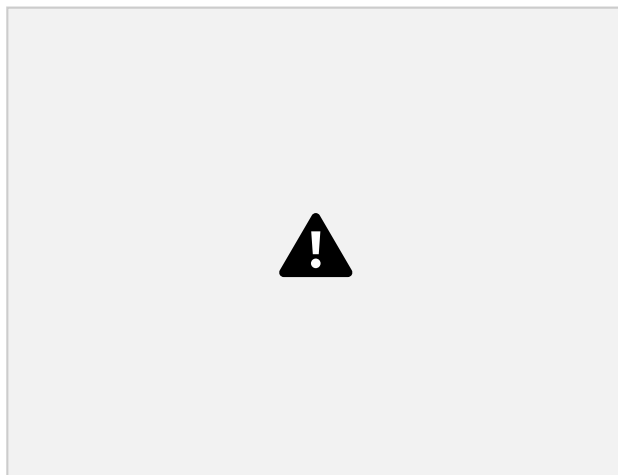
тепловольтаических и примесных теплофотовольтаических эффектов. На рис.

11 приведены температурные зависимости темного тока и фототока у нагреваемых и охлаждаемых моно-Si p-n структур, подвергнутых дополнительному легированию ионной имплантации щелочных металлов. Видно, что темновой ток, во-первых, имеет направление, соответствующее



знаку «минус» и, во-вторых, его изменение с температурой происходит согласно выше предложенной модели (рис. 8б). В случае освещения наблюдается монотонный рост фототока до $\sim 150^\circ\text{C}$, затем ток изменяет свое направление с противоложительным знаком, а рост сменяется падением. Падение темного тока происходит до температуры $\sim 225^\circ\text{C}$, объясняется проявлением рекомбинационных центров с $E=0,3$ эВ.

$J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$), обусловленными доминированием эмиссии носителей заряда над их захватом, происходящими на глубоких рекомбинационных центрах, образованных в процессе электронного облучения моно-Si. При нагреве или освещении электроны направляются из этих центров в объем p области, а дырки в объем n области, то есть токи $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$ увеличиваются и текут в направлении, принятом нами со знаком «минус», что соответствует прямого току p-n перехода, и общий ток увеличивается со знаком «минус». Это приводит к проявлению примесных



темнового тока и фототока у
нагреваемых и охлаждаемых моно-Si p-n
структур, подвергнутых
дополнительному легированию ионной
имплантации щелочных металлов
Пассивация этого центра обычно
достигается быстро диффундирую-
щим калием, что приводит к умень-
шению темнового тока в таком
образце. Это объяснение, очевидно,
применимо и для объяснения изме-

Рис. 11. Температурные зависимости
нений фототока у образцов, легированных и другими атомами щелочных металлов. Например, для калия падение тока идет до $\sim 225^{\circ}\text{C}$, а для цезия – до $\geq 200^{\circ}\text{C}$. Из рис. 11 видно, что нагрев образцов сопровождается пассивацией

49

рекомбинационных центров, которая наиболее сильно наблюдается в процессе остывания образцов.

Таким образом, предложенная модель эффективно объясняет наблюдаемые в экспериментах результаты, касающиеся, как поли-Si, так и образцов моно-Si, в которых намеренно создана высокая концентрация глубоких энергетических уровней, не достижимая обычными приемами легирования. Полученные результаты расширяют технологические возможности получения структур с управляемым проявлением примесных тепловольтаических и примесных теплофотовольтаических эффектов и приближают приборное воплощение упомянутых эффектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований физических процессов на межзеренных границах поли-Si и явлений тепловольтаического и фототепловольтаического эффектов сделаны следующие выводы:

1. Разработана модель многослойного стыка двух контактирующих зерен, согласно которой каждый из них состоит из монокристаллического ядра, окруженный областью с дефектами, дислокациями и другими структурными нарушениями, а также равномерно распределенный на поверхности островки металлических компонентов и микрообласти в виде

выступов и пустот.

2. Обнаружен немонотонный характер температурного изменения удельного сопротивления (ρ), подвижности (μ) и концентрации (n) носителей заряда, обусловленный совместным влиянием размеров зерен и ионизации локализованных ловушек, связанных с примесными состояниями или дефектами в области межзеренных границ.

3. Экспериментально подтверждено, что увеличение плотности локализованных ловушек приводит к изменению высоты потенциального барьера (ϕ) от 0,3 эВ до 0,9 эВ и росту ρ , а также к уменьшению концентрации основных носителей.

4. Предложена эквивалентная электрическая схема, позволяющая определить электрические свойства межзеренных границ в целом и каждой из составляющих её микрообластей на основе модели многослойного стыка двух контактирующих зерен.

5. Установлены условия проявления абсорбции и десорбции ряда щелочных металлов и их влияние на микроструктуру, и электронные свойства межзеренных границ. А именно – десорбция щелочных металлов межзеренных границ в процессе термообработки приводит к изменению знака ϕ и типа проводимости в виде тонкого слоя на поверхности поликристаллического кремния, а диффузия щелочных металлов по поверхности подложки поликристаллического кремния приводит к их адсорбции на поверхностях двух контактирующих зерен.

6. Показано, что в интервале температур ($\sim 300\div 800$ К) темновой ток и напряжение изменяются по сравнению с монокристаллическими образцами сложным образом за счет захвата носителей заряда на ловушках и их дрейфа вдоль ловушек в процессе ионизации локализованных ловушек в области межзеренных границ.

7. Предложена модель р-п перехода в области межзеренных границ, объясняющая механизмы переноса носителей заряда в них и формирования темнового и фототока обусловленных захватом и эмиссией носителей заряда на ловушках.

8. Показано, что проявления примесного тепловольтаического и теплофотовольтаического эффектов на р-п структурах на основе поликристаллического и монокристаллического кремния при нагреве и

51

освещении обусловлены процессами генерации электронно-дырочных пар с участием глубоких примесных состояний.

9. Модифицированы методы исследования примесных состояний в области межзеренных границ: показано, что при оценке электронных свойств межзеренных границ с помощью модели термоэлектронной эмиссии необходимо учитывать полную проводимость ловушек (Y_{ss}) и ток (J_{ss}), которая возникает в процессах захвата и эмиссии носителей заряда.

10. Разработан новый метод легирования с использованием быстро диффундирующих элементов, позволяющий получить р-п структуры

параллельно с р или n типными образцами и за счет упрощения метода повысить воспроизводимость технологического процесса.

11. Разработан метод полуавтоматического определения температурных зависимостей электрофизических характеристик р-n структур с возможностью сканирования световым лучом с заданной длиной волны и диаметром от ~10 до 400 мкм по поверхности образца.

12. Разработана диффузионная установка, позволяющая одновременно изготавливать в различных частях моно и поликристаллических пластин кремния разнотипные области, предназначенные для изготовления преобразователей тепловой и солнечной энергий.

OLIMOV LUTFIDDIN OMANOVICH

**BETWEEN GRAIN BOUNDARIES OF POLYCRYSTALLINE SILICON:
MICROSTRUCTURE, CHARGE STATUS AND P-N – TRANSITIONS**

**01.04.10. – of Semiconductors Physics
(physical-mathematical sciences)**

DOCTORAL DISSERTATION AS A SCIENTIFIC REPORT TASHKENT

Subject doctoral dissertation is registered in the Higher Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in №30.09.2014/B2014.5.FM165.

The doctoral carried out at the Andijan State University. Z.M. Babur.

Abstract of the dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English) is available on the web page of the Scientific Council at fti-kengash.uz and educational and informational portal "ZiyoNet" in address www.ziynet.uz.

Scientific consultant: Aliyev Rakhimjon

Doctor of Technical Sciences, Professor

Official Reviners: Imamov Erkin Zunnunovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Dadamirzaev Muhammadjan Gulyamkadirovich

Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Ismaylov Kanatbay

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

Lead organization: Fergana State University

Protection will be held " ____ " _____ 2016 in _____ hours at a meeting of the Scientific Council of 14.07.2016.FM/T.12.01 at the Physical-Technical Institute and Samarkand State University at the following address: 100084, Tashkent, Str. Bodomzor Yuli - 2b. Tel/Fax: (Contacts: (+99871) 235-42-91. E-mail: lulp@uzsci.net.

Doctoral thesis registered at the Information Resource Center of Physical-Technical Institute of the number 04, which can be found in the IRC at: 100084, Tashkent, Str. Bodomzor Yuli - 2b. Tel/Fax: (+99871) 235-30-41.

Abstract of the thesis sent to " ____ " _____ 2016.
(Distribution protocol number _____ 2016)

S.L. Lutpullaev

Chairman of the Scientific Council for the award of
the degree of Doctor of Scientific, Doctor of Physical
and Mathematical Sciences. Professor

A.V. Karimov

Scientific secretary of the Scientific Council for the award of
the degree of Doctor of Scientific, Doctor of Physical
and Mathematical Sciences. Professor

A.Abdurakhmanov

Deputy chairman single Scientific Seminar of the Scientific Council
for the award the degree of Doctor of Scientific, Doctor of
Physical and Mathematical Sciences. Professor

INTRODUCTION (annotation of the thesis)

The actuality and necessity of the thesis theme. At present in the world on the semiconductor physics intensive developing branch the polycrystalline silicon semiconductors lead the important role. Because of the raw materials are relatively cheaper and stronger than other ones to the irradiation rays flow in the world semiconductor instruments based on polycrystalline silicon, solar elements and also integral micro schemes design is being developed intensively. As the physical properties revealed in concrete conditions of the polycrystalline silicon depends on its between grain boundaries regions volume, the profound of the physical processes occurring in this region is being one of the important tasks.

In our country in the years of independence an attention to study the developing semiconductor physics branch, namely, solar elements and semiconductor instruments creation, which have a quality index and meet to international standards requirements, have been drawn. In this field the essential results on studying methods of the controlling physical processes of the polycrystalline silicon in the two contacting grain boundaries region and also based on applying them to the solar elements are being reached.

Creation of the semiconductor instruments and solar elements, which are relatively cheaper and stronger to outside affects including the stable to the temperature and irradiation rays beam by improving the electrical and optical characteristics of polycrystalline silicon semiconductors, is a important task. In this field to realize the objective scientific investigations, including in the following directions are one of the important problems: definition the microstructure of the two contacting between grain boundaries region and impurity states; designation of modern methods for definition of their electrical and optical characteristics with taking into account the physical and chemical properties of volume defects and between grain boundaries regions of polycrystalline silicon; definition the related laws which the electron-hole pairs formation and transition in impurity states on between grain boundaries region when light rays or temperature changing process and their affect to electrical and photoelectrical properties of polycrystalline silicon p-n structures; definition of affect to between grain boundaries region impurity atoms microstructure and electronic properties; creation and production of new

type energy transformations via controlling physical processes in between grain boundaries regions. The investigations mentioned above explain actuality of the present thesis topic.

The present thesis investigations are the works to realize in Decision "PQ-1442" of President of Uzbekistan Republic "On the priority directions of development of Republic of Uzbekistan industry in 2011-2015", and other legal and regulatory documents connected with this decision.

The conformity of investigation to priority directions of Republic of Uzbekistan science and technologies development. The thesis is made in the framework of priority directions of Republic of Uzbekistan science and technologies development, III "Energetics, energy and resource saving, transport, engineering,

55

instrumentation, development of modern electronics, microelectronics, photonics, electronic instrumentation".

Review of international scientific investigations on thesis topics¹⁷. At present in the leading world scientific centers, institutes and universities including Sandia National Laboratories (New Mexico), Tohoku University (Japan), University of Žilina (Slovakia), Northeastern University (China), Wacker Chemie и SiTec Applied Research (Germany), OCI (Sought Korea), Hemlock Semiconductor Corporation (USA), Sun Edison inc. (USA), University Stuttgart (Germany), Moscow State University, Institute of semiconductor physics (Russia) are conducted investigations on the development new technologies for obtaining polycrystalline Si designed for photo energetics and microenergetics.

In the world level in region of microstructure and impurity states of grain boundaries in polycrystalline Si studying the several new scientific results were obtained. In particularly atomic structures of grain boundaries are defined, the development of summing resistivity on the resistivity of grains and grain boundaries laws and theirs effect to the electro physical and photoelectrical properties of p-n structures were established (Tohoku University, Japan, University Stuttgart, Germany), the segregation and diffusion processes in polycrystalline Si were studied (Ukraine National Techniques University), and the different models of the grain boundaries were designed (General Electric Research Laboratory, New York, Sandia National Laboratories, USA and Institute of Scientific Investigations of Molecular Electronics and plant «Mikron», Russia).

At present the theoretical and experimental scientific investigations on the studying grain boundaries including these perspective directions as investigation of horizontal and vertical structures of the grain boundaries and processes in them charge transition researches on the recombination centers passivity and defining of the potential barrier height, diffusing processes in the grain boundaries are carrying out.

The investigations degree of the problem. At present by world leading scientists investigations of properties of polycrystalline Si including microstructure and impurity states of the grain boundaries, their effect to the charge transition process have been carried. For example, the microstructure of the grain boundaries

have been investigated by R.Rozenhayman, K.Hargrivz. The charging states have been studied by B.M. Johnson, W.K. Schubert, V.Iglesias. Their effect to the charge transition have been investigated by Ryousuke Matsubara, Emi Machida. The models for explaining of the electrical properties of poly-Si have been suggested by J.Y.W. Seto, V.A.Greedchin, B.M. Lyubimskiy, Masaki Takihara, Takuji Takahashi. Karem Boubaker, Sang Mi Cho, Kyle Preston, K.Amal, K.Ro, Ö.Ö.Tüzün and other scientists the full scale investigations on increasing solar elements effectively and semiconductor instruments basing on the polycrystalline are carrying out.

¹⁷Review of international scientific investigations on thesis topics is made by papers: Annual Review of Materials Science, Vol. 15: 271-302 August 1985; Lecture on Grain Boundary & Interface Engineering at Department of Materials Engineering, IISc, (No.2) (18, November, 2015, Bangalore, India), j._mullerova_s._jur_english.pdf. and in other refs.

56

The scientists from Uzbekistan, for example, M.S. Saidov, R.A. Muminov, A.S. Saidov, A.V. Karimov, P.U. Aliyev have carried out the investigations on increasing of the effectiveness of the semiconductor instruments and solar elements based on polycrystalline Si.

The investigations on the electro physical and photoelectrical characteristics of polycrystalline Si p-n structure have been carrying out by leading collaboration of M.S. Saidov. As the result of these investigations the impurity heating volt effects have been found and their classification have been suggested. Collaboration of R.U. Aliyev investigate using polycrystalline Si p-n structure in solar batteries and designed the several perspective constructions.

It follows from the mentioned above that investigations on studying effects of microstructure and impurity states grain boundaries to the charge transition in polycrystalline Si, electron-hole pairs formation conditions in the impurity states by temperature changes and their effect to the electric physical and photoelectrical properties of p-n transition; effect of additional legger impurities to microstructure and electronically properties of grain boundaries; electron-hole pairs formation in impurity states or recombination centers formed by electrons irradiation effect or ionic implantations and their effect to the electrically physical and photoelectrical properties of p-n transitions in polycrystalline structures are actual and have scientific practical meaning.

Relation of thesis topics with scientific investigations of scientific investigation organization where the thesis has been made. The thesis investigations have been made in Andijan State University in framework of the planned budget and economic treaty "NIOR", for example, the scientific investigation work on project, P-18.52 "Development and implementation of technology for obtaining Si plates for Solar elements", 2003-2007 years; F-2-28 "Surface and volume quantum dimension effects in legger Si and their effect to generation recombination processes and separation of charge carriers in p-n structures", 2012-2016 years.

The purpose of the investigations is laws establishing of dependence of the electrical physical properties of polycrystalline Si and photoelectrical

characteristics of p-n structures based on impurity states localized in grain boundaries region and volume defects.

In accordance with choosing purpose we were must solve these **problems**: to study of microstructure and morphology grain boundaries polycrystalline Si obtained by two molding methods and powder technology method and also to figure out the mechanisms of defects formation and impurity states in grain boundaries region in the impurity segregation process;

to define microstructure and impurity states effect in grain boundaries region and volume defects in poly-Si to charge transition in the temperature range, $\sim 300 \div 800$ °K;

to study adsorption and desorption processes of alkaline metals, (Li, Na, K, Cs), and their effect to the microstructure and electronic properties impurity boundaries;

57

to define impurity stated effect in grain boundaries region and volume defects in polycrystalline Si to electrical physical and photoelectrical properties of p-n structures in the temperature range, $\sim 300 \div 500$ °K;

to investigate of recombination centers effect formed by electronic irradiation (the energy, $E \sim 1$ MeV; the dose, $D \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$), to electrical physical and photoelectrical characteristics of p-n structures in the temperature range, $\sim 300 \div 500$ °K;

to investigate of recombination centers and impurity states effect formed by leggie atoms process of alkaline metals (the energy, $E \sim 30$ eV; the dose, $D \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), to electrical physical and photoelectrical characteristics of mono crystalline Si p-n structures in the temperature range, $\sim 300 \div 500$ °K;

to work out the new and modernize known methods of studying of impurity states in grain boundaries region and also their effect to the electrical physical and photoelectrical properties p-n structures in wide range of variation of experiment conditions.

The objects of investigations are polycrystalline Si and p-n structure, based on it.

The subjects of investigations are the processes formation of electronic hole pairs with impurity states and defects in grain boundaries region, pattern formation of photoelectrical characteristics.

The investigations methods. We use the complex informative methods of experimental physics: X-ray spectral micro zoned analysis, electrical physical and photoelectrical investigations, precision thermo curing, thermo electronic emission and leggie methods, ion implantation, diffusion, electronic irradiation, powder metallurgy techniques.

The scientific novelty of investigations is following:

it has been found that rough surface formation of boundaries abundant overhangs and micro cavities in grain boundaries region is caused with uneven distribution of impurity in volume of the grain, namely with concentrate increase

of each of their impurities from center up grain boundary;

it has been revealed that width of united layers of two contacting grains, where the ionization fact of localized traps in temperature changing process with taking account of ionized traps energy that leads to change potential barrier height in range of $\sim 0,3 \div 0,9$ eV and to decrease charge carrier density, is about nanometer;

the multilayered interface model of two contacting grains and equivalent electric scheme which allows to define the electrical properties of grain boundaries has been constructed;

the adsorption and desorption phenomena in grain boundaries region have been founded;

the impurity thermal-voltaic and thermal-photovoltaic effects occurring regularity in homogeneous polycrystalline Si and p-n structures, on its base and also in mono crystalline Si with p-n transition conducted with formation of electron-hole pairs when deep impure states participate, has been installed;

the model of formation of p-n transition in grain boundaries region.

58

The practical results of investigations are following:

The obtaining of polycrystalline Si plates technologies for solar elements based powder metallurgy has been designed. Samples of polycrystalline Si with width $250 \div 400$ mkm and size ≥ 150 mm have been obtained;

The adsorption and desorption passing conditions of impurity in grain boundaries region and technological regimes for obtaining p-n transitions based on mentioned phenomena have been defined, and also p-n structures for cheap solar elements, which coefficient of useful effect without clearance is ~ 7 %, has been obtained.

The diffusion setting, which allows to construct at the same time in the different parts of polycrystalline Si and mono crystalline Si plates in diverse regions, has been designed and constructed.

The technological regimes for obtaining impurity thermal-voltaic and thermal-photovoltaic effects for construction the new alternative energy sources based polycrystalline Si and mono crystalline Si plates have been designed.

The authenticity of investigations results is confirmed by using modern scientific and technological methods, standard and approved control methods of parameters and characteristics of semiconducting instruments. The results and conclusion are based in the physical reviews based on the theoretical and experimental data.

The scientific and practical significance of investigations results. The scientific significance of investigations results in that they allow to explain the microstructure and the electronic state in the grain boundaries of polycrystalline Si and manifestation of adsorption and desorption effects. The practical significance of investigations results in designing of diffusion construction and new semiconducting structures for photo converter based on polycrystalline Si with using powder technology.

The introduction of investigations results. Based on the results of

electronic processes studying in grain boundaries of polycrystalline Si: The patent for invention of Republic of Uzbekistan, "The diffusion setting" on the diffusion conduct process of legger impurities to Si crystal forming electronic and hole conductivity, has been obtained (№ IAP 04767, 23.09.2013). Using designed diffusion setting gave us to obtain the polytypic and isotopic transitions in the Si crystal in the one process instead of three processes in its famous analog.

The patent for invention of Republic of Uzbekistan, "The energy converter" on the construct of heat energy converter of solar irradiation to the electrical one, has been obtained (№ IAP 04855, 05.12.2013). Using designed energy converter based non mono crystalline Si with deep levels allows us to obtain photocurrent more to 10 % in comparison with known analog with small width of base region.

Mechanisms manifestation of impurity thermal-voltaic and thermal-photo voltaic effects had been detected first in investigations structures with p-n transitions based polycrystalline Si; the designed technology for obtaining polycrystalline Si based powder metallurgy had been used by performance grant theme, "The energy transformation processes in the systems based organic and

59

nonorganic granulated semiconductors with small size impurity inhomogeneity", grant theme, "Stimulated non equilibrium processes of charge transition in polycrystalline, amorphous and nano crystalline". Using scientific results allowed the identification the energy transformation processes in the systems based organic and nonorganic granulated semiconductors, processes of charge transition in polycrystalline, amorphous and nano crystalline (Reference from coordination of science development and technologies Committee of Republic of Uzbekistan, FTK-03-13/677, 10.10.2016.).

Approbation of the thesis results. The investigation results have been approved in the works of 21 international and Republic conferences as talks, including "The actual problems of modern physics (Termez, 2002); "Silicon-2003" (Moscow, 2003) "The 3-Uzbek-Korean International Symposium on Quantum Functional Materials and Devices 2004" (Tashkent, 2004); "Growth, properties and application of crystals" (Nukus, 2005, Andijan, 2008); "1000 years of Ma'mun Academy" (Khiva, 2006); "The problems of alternative energetic and energy saving" (Namangan, 2007); "The modern problems of Physics and teaching Physics" (Samarkand, 2009); "Modern problems of semiconductor physics" (Nukus, 2011); "The actual problems of electronic physics" (Tashkent, 2012); "Silicon-2014" (Irkutsk, 2014); "The fundamental and applied problems of physics" (Tashkent, 2014); "The actual problems of semiconductor physics" (Tashkent, 2014); "The technology and nano particle physics, microelectronics" (Andijan, 2015).

Publication of the results of investigations. On the thesis topics have been published 44 scientific papers. The 20 from ones have been published in the journals suggested by Uzbekistan Republics High Attestation Commission for publication of main scientific results of thesis, 1 monograph, 2 patents of invention have been announced.

The structure and volume of the thesis. The thesis contains introduction, 5

chapters, conclusion, and the bibliography. The text of the thesis has been wrote in 198 pages.

THE MAIN CONTENT OF THE THESIS

In **Introduction** the relevance of the thesis topics is justified, the communication of investigations with main priory directions of science and technology development in Uzbekistan is defined; the review of world scientific investigations on the thesis topics and the problem investigations degree are given; the research goal and task are formulated; the object, topics, and the methods of investigations are identified; the scientific novelty of investigations is stated; the accuracy of obtained results is proved; the theoretical and practical importance theirs are revealed; the brief intelligence on the results application and appreciation, and also on thesis volume and structure is given.

In the first chapter **the present problem and trend of improvement of polycrystalline Si constructing technology of semiconducting structures** based on the literature data of present problem are analyzed and the known states of microstructure and electronic properties of grain boundaries, their effect to the electro physical and optical properties of polycrystalline Si are described in detail.

The variants using polycrystalline structures in microelectronics and photo energetic and also investigations results on the theoretical explanation and experimental detection of impurity thermal-voltaic and thermal-photovoltaic effects are described. Basing on the analysis of having theoretical and experimental data the problem is formulated.

In the second chapter named "**the experimental and theoretical investigations methods**" the characteristics and essence of using methods are described. As the main input investigations materials the samples conductivity of p-type, with $\rho \sim 1 \text{ Om} \cdot \text{sm}$, obtained by two casting methods¹⁸ and also powder metallurgy method, are choose. To each of tip of the samples the conditioned names are given. For example, for samples obtained from casting polycrystalline of the Wacker firm is "Wacker", for the samples obtained from second casting

polycrystalline is "Casted", and finally for samples obtained by powder technology is "Powder". For investigating microstructure of grain boundaries the X-spectral micro zone analysis is used. For estimating temperature affect to electro physical properties the modernized four zone and Van-der-Pau methods, and one based on the Hole effect, are used. Measurements of specific resistance, ρ , mobility, μ , and charge transition concentration, n , are conducted on increasing of temperature from 300 up to 800 $^{\circ}\text{K}$, and also on the its decreasing step, i.e. in process cool down with known velocity. For explaining obtain results the heat electron emission model has been used¹⁹. The principal novelty of the approach is in framework of the heat electron emission model of principal changes of conditions for current, J_{ss} , which are arisen by capture and emission of charge carriers in traps, and work with model in given conditions (Fig.1.). For example, it is shown that when the quantity of charge carriers is more than emission, the potential barrier heights, $\delta\phi$, is will be

¹⁸Абдурахманов Б.М., Ачилов Т.Х., Кадыров А.Л. ва бошқ. // Гелиотехника., 1992. №4. – С. 8–14; Саидов М.С., Билялов Р.Р., Мухамадиев Р.Э., Чирва В.П. // Гелиотехника, 1987. № 6. – С. 18–20. ¹⁹Polycrystalline conductors. The physical properties and applications: translated from English. // by Harbek G.M. edition, «Mir». 1989 (in Russian).

61

increased, and the charge on the trap levels by two contacted grains will be moved, the traps total conductivity will be increased. Let we chose conditionally the current direction, J_{ss} , "minus". If the emission prevails than the capture then the charge will be moved on opposite direction, the quantities, Y_{ss} and $\delta\phi$ will be decreased, and the corresponding current can be sign "plus". These new elements included to the model give possibility to explain the charge carriers drift features in their kinetic characteristics.

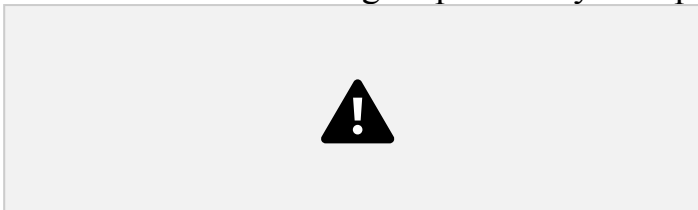


Fig.1. The band diagram and Schematic diagram of between grain boundaries

The new modification the leggie method²⁰ for defining impurity adsorption and desorption process and their effect to the microstructure and electron properties of between grain boundaries has been designed and used. The principal novelty of the design is on application of the total group of alkaline metals, Li, Na, K, Cs, in the framework of the leggie method, in choosing as object leggie method of ionic implantation and in choosing as investigation object of the polycrystalline plates and structures with p-n transition executed on these plates. After that the ionic implantation samples with $\sim 10^{-6}$ Torr have been annealed in vacuum in the range of temperature from 300 $^{\circ}\text{K}$ up to 1000 $^{\circ}\text{K}$. For estimating alkaline metals affect to the electronic properties between grain boundaries the quantity, ϕ , had been defined by leggie method before and after ionic implantation and also after each curing with of 25 $^{\circ}\text{K}$ step. The leggie method modification allows to delete the several Labor intensive operations which were need to spend on the traditional methodic application, namely polishing together leggie layer and

surface polish and i.e. implemented successively after of each leggie act. It should be noted that the traditional investigation is accompanied with factice destruction of the samples and for its implementation on practice the many samples, which must be identical in every way besides leggie impurity concentration, are need. The performance of these conditions are difficult.

If we investigate the samples with application the concerning suggested ours modification leggie method then far small quantity of samples are required. On the measurement results in any point or micro region of surface only sample they are reliable and identical. The nondestructive method for defining occurrence depth height of p-n structure has been designed and used. On base of this method the photo electromotive force change principle has been putted. The method allows to define depth height including comparison small p-n transitions in polycrystalline samples. It has been defined that the transition depth height in corn equals to 1-1,5 mkm, and p-n transition in between of grain boundaries region lies in height range, 1,5-2 mkm.

²⁰Thin polycrystalline and amorphous films: Physics and Applications. Translated from English. //L. Kazmersky edition. –M.: Mir, 1983 and from other references (in Russian).

The new investigation method of temperature addiction of electro physical and photoelectrical parameters of p-n structures based on using precision scanning of light ray (probe) with given wave length, $\lambda=0,4\div1,4$ mkm, and with regulating diameter of light spot, $\sim10\div400$ mkm, on the sample surface when precision changing of temperature, $300\div800$ °K, has been designed and used. Application of the light probe have been allowed to light locally the parting micro regions on surface of polycrystalline p-n structures including on the surface and between grain boundaries.

The new method to obtain polycrystalline, based powder technology which consists from operations: raw material preparation, extrusion billets, caking and design of surface, has been designed. To polycrystalline samples caking by temperature, $T\sim1220^\circ\text{C}$, in vacuum, 10^{-6} Torr., during $60\div90$ minutes we can give controlled electro physical properties acceptable for designing on them of the solar elements namely p-type conductivity, $\rho \sim 1$ Om·sm, and life time charge carriers, $\tau\sim10^{-5}$ s. this technology allows to obtain polycrystalline Si of any form with width, $250\div400$ mkm, and size, ≥ 150 mm. The presented in the chapter the theoretical and experimental investigations methods and their new modifications have been constructed the possibility of successfully solution of supplied in the thesis scientific problems.

In the third chapter ("**The microstructure and morphology between grain boundaries in polycrystalline obtained with different methods**") the investigation results of microstructure and morphology between grain boundaries and also leggie impurity atoms affect on them have been presented and mechanisms for their explaining have been given. The obtained results show that the corns surface with size $\sim100\div300$ mkm abounds an all cases with different complicated structures and relief, i.e. rough surface with protrusion and micro

voids size < 10 mkm. The analysis of the chemical composition of grains surface i.e. the substance which located directly in the between grain boundaries region showed existence of oxygenated complexes. It has been found that the impurity concentration increases from corn kernel to its surface boundary. In Table 1 the estimation results of the impurity composition in polycrystalline with different technologic origin are presented.

Table 1

The chemical composition of the samples

The provisional designated polycrystalline samples	The impurity type and composition and macro defects		The sample width
«Wacker»	Si, S, Cl, Ca, Fe	~ 76,39 %	300 mkm
	Emptiness	~23,61 %	
«Casted»	Si, S, Cl, Ca, Fe, Co, Ta	~ 72,58 %	250 mkm
	Emptiness	~27,42 %	
«Powder»	Si, S, Cl, Ca, Fe, Co, Ta	~ 68,25 %	100 mkm
	Emptiness	~31,75 %	

63

The expression for defining the size micro emptiness formed in between grain boundaries region and connected with impurity atoms concentration in this region has been obtained:

$$100 - y = x. (1)$$

Here x is the micro emptiness, y is the impurity quantity which defining experimentally on per cent.

It is seen from the Table that on the all studied samples with $x \neq 0$ which is explained with micro emptiness formation in polycrystalline crystallization process independently on used technology. It is known²¹ that in crystallization process of elementary substances interactions result which are in melting state the chemical compounds, for example, SiO_x and $\text{SiCl}(\text{OH})$, will be formed. They can will form the chemical compounds with the special input to melting leggie, and also with the phone impurity in their segregation crowding out process to the surface from crystallization center. It should be noted that some chemical compounds, for example, SiO_x and $\text{SiCl}(\text{OH})$, do not get the corn surface. That is by forming corn surface in between grain boundaries region of metal and metal oxidic films from the chemical elements having in melt and displaced by crystallization due segregation process from volume to grain surface have been formed. The obtained data correlates modern presentation configuration about of grain configuration and structure and between grain boundaries. The model structure of two contacting

grains divided between grain boundaries based obtained results can be illustrated be scheme presented on Fig.2.

In Fig.2. 1 – corresponds to polycrystalline grain corn which is mono crystal oriented to on crystallization front dealing with in obtaining polycrystalline. The region 1 leggie practically homogeneously with small donors (P, As, Sb), and acceptors (B, Al), special input to melt on obtaining poly-Si as a ligature.

The region 2 polycrystalline grain is the mono crystal border area, and unlike from the corn bounds with

defects increasing, dislocations, and other structure infringements is conditioned by process of their crowding

out to periphery in the crystallization acts. Impurities concentration in the border area 2 much higher than in grain corn 1 up to forming strong training semimetal.

leggie micro regions with characteristics degenerative

semiconductor or punctuating and

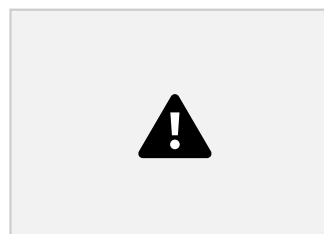


Fig.2. Model two contacting grains

The regions 3 and 4 present the surfaces films from oxides itself Si, oxides, oversetting to metal impurity surface and also islands metal films formed from congestion of metal impurity.

The regions 5, which can be characterized as micro emptiness have been distributed approximately uniformly on the grain boundaries with the exception location of conducting bridges formed obviously in the points of direct contact of

²¹Thin films crystallization //Republic of Uzbekistan Academy of Sciences, «FAN», Tashkent, 1970 (in Russian).

metal and semimetal surfaces of layers 4 belonging to separate contacting together grains.

The results adsorption and desorption processes of alkaline metals atoms studied first and their affect to microstructure between grain boundaries region are given. If Figure 3. the simplified scheme of samples parts is presented. In curing process the impurity defunds on grains and also between grain boundaries that is seen from the Fig. 3a (regions 4 and 5). The interesting effect, consisting that the impurity by curing polycrystalline sample defunds not only by grains and between grain boundaries, but also at the same time by temperature $\sim 800^{\circ}\text{K}$ the alkaline metals atoms desorption from between grain boundaries takes place as is seen from the Fig. 3a, founded first (Region 6). This process leads to the formation of peculiar p-n structure in polycrystalline surface region. With a further increase the temperature the alkaline metals atoms basically defund by between grain boundaries and this leads to their segregation to the under surface region of between grain boundaries up to metallic interlayer formation and at the same time to adsorption in grains surface (see Fig. 3b, Region 8). The chemical composition

analysis of grains surface i.e. directly between grains boundaries region availability of oxygenated complexes formed alkaline metals atoms (Table 2) has been shown.



1 is the p-type grain; 2 are the between grain boundaries regions; 3 is the ionic implanted layer of alkaline metals atoms; 4 and 5 is the diffused layer alkaline metals atoms; 6 is the desorption layer; 7, 8 are the adsorption layers; 9 is the diffuse layer n (phosphorus); 10 is the phosphorus diffuse on between grains boundaries; A is the rear side of sample; B is the face side of sample. The thin arrow shows the motion direction of alkaline metals atoms in the sample.

Fig. 3. The simplified scheme of poly-Si

Table 2.

The alkaline metals atoms distribution

The samples	Li, %	Na, %	K, %	Cs, %
The p-type polycrystalline substrate	It is not defined	2,82	1,77	1,45
The n ⁺ -p-type polycrystalline substrate	It is not defined	1,94	1,02	1,05

For affect investigation of alkaline metals atoms to the polycrystalline microstructure the first the powder technology had been used. As the starting material the polycrystalline and mono crystalline leggier fast alkaline metals defund atoms have been chosen. The analysis of chemical composition of grains surface showed that by crystallization process we deal with the segregation crowding out of impurity to the grains boundaries, for example, Na~1,08%, and K~0,08 %. The presence of the alkaline metals leads to appearance of the different complexes of vacancies type and oxygenated centers with participation given

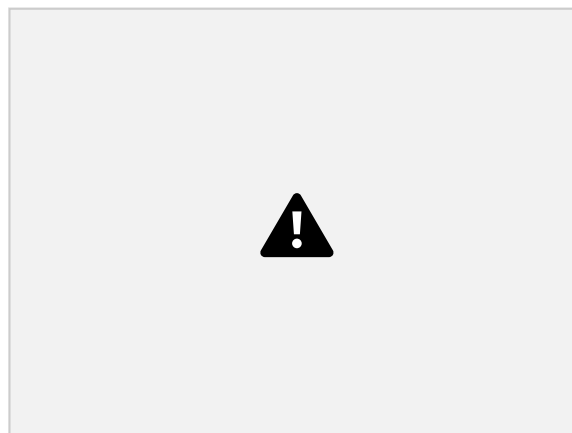
65

alkaline metals. These complexes lead to increasing width of depleted region around between grains boundaries and to formation of thin metal-oxide or metal films directly in the between grains boundaries region. Naturally, this process is accompanied with cardinal changes of between grains boundaries microstructure.

The obtained results allow to present first the detail picture of between grains boundaries region micro structure as in origin isotype polycrystalline substrates, and as in polycrystalline p-n structures on ones base.

In the forth chapter ("**The drifting process in the between grains boundaries region**") the experimentally studied results of the temperature change affect to the charge transition in the polycrystalline volume, the electronic properties of between grains boundaries, alkaline atoms affect to them have been presented and has been given theirs discussion. The first the polycrystalline electro physical properties with the different methods in range of temperature ~300÷800

$^{\circ}\text{K}$ have been studied. The investigation results shown that the temperature dependences have as growing, and as declining regions of the parameter, ρ , of samples (Figure 4a.). For example, the growth of ρ on temperature observing in "Wacker" samples up to a temperature, 525°K , and in "Casted" samples up to a temperature, 600°K , and in "Powder" ones up to a temperature, 625°K , as the quantity, ρ , in polycrystalline semiconductors is defined with specific grains resistance of between grain boundaries, ρ_1 and ρ_2 . The increasing of captured charge in the localized traps in between grains boundaries occurring with temperature growth leads to the increasing quantity, ϕ from 0,3 up to 0,9 eV, and wherein the quantity, ρ_2 , increases, which in final leads to the increasing quantity, ρ . The future increasing of the of temperature is accompanied by decreasing of states density that leads to the decreasing of quantity, ρ , which occurring on temperature $\sim 703^{\circ}\text{K}$ the characterized minimum on all samples types. Thus, the drop area



1 corresponds to «Wacker»; 2 corresponds to «Casted»; 3 corresponds to «Powder»; 4 – mono-Si; 5 – corresponds to «Powder AMs»

Fig. 4. The specific resistance dependence on the temperature

quantity, ρ , is occurring for "Wacker" sample in the temperature range $525 \div 703^{\circ}\text{K}$, for "Casted" sample, $\sim 600 \div 703^{\circ}\text{K}$, for "Powder" sample $\sim 625 \div 703^{\circ}\text{K}$. The equivalent scheme has been suggested and expression for definition quantity, ρ , for each compound between grain boundaries regions based on structure model of two contacting grains has been obtained (Figure 2.)

$$/ [] / (2)$$

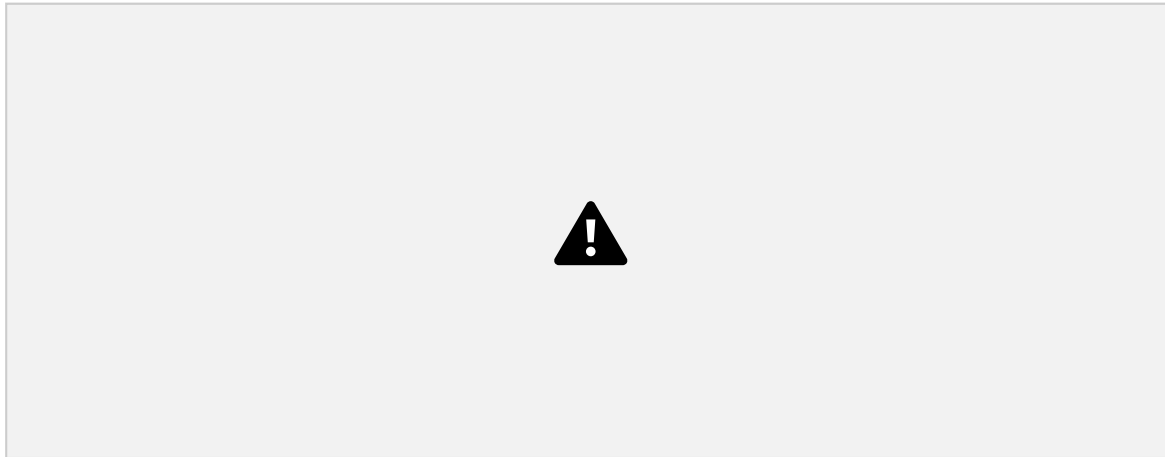
Here the parameters A, B and C are constants, T is the temperature, T^+ is the ionized traps concentration in between grains boundaries. The obtained results showed that the ionized traps energy or vacancies increasing leads to increasing

66

quantities, ϕ и ρ_2 , i.e. on this process the quantity, Y_{ss} , will be increasing, too. It has been shown that in this case the states density increased up to $\sim 1,6 \cdot 10^{13} \text{ sm}^2/\text{eV}$. The behavior of potential barrier height temperature dependence related of course, with the chemical processes occurring with impurity participation located in between grain boundaries region. Obviously, these processes stronger on less grains sizes than for cases coarsegrained polycrystalline, are manifested. The detected in polycrystalline and presented on Figure 4 non monotonic change of quantity, ρ , also in quantities, μ and n , of charge carriers is observed.

On Figure 5 the temperature dependence of quantities, μ and n , are presented. It is seen from the Figure that quantity, μ , on all studied samples

depends on temperature by range from 300 °K up to ~350 °K approximately corresponds with data for mono (5-7) crystalline²², i.e. quantity μ drops monotonic on increasing of temperature. The future temperature changing of quantities, μ and n , has nontrivial character, the peak and failure in range of 400÷700 °K are observed. On value of the temperature ~703 °K in all samples the sharp change with width ~25 °K in range of which the quantities, n and μ , are changing the dozen and hundredfold times, is observed. This nontrivial character behavior of quantities, n and μ , depends on nature of each compounds of micro regions of between grain boundaries (Figure 2).



1 corresponds to «Wacker»; 2 – «Crack»; 3 – «Powder»; 4 – МОНО-Si.

Fig. 5. The dependencies mobility and charge carrier concentration on temperature poly-Si received in different ways

If we increase the temperature then at the same time the formation processes of traps congestions in between grain boundaries, recombination and emission of charge carriers leading to energetic spectrum changing of traps levels, are occurring. The observing temperature changes of quantities, n and μ , correspond to traps manifestation processes with the averaged levels²³, $E \sim 0,15$ eV and $E \sim 0,17$ eV on the temperature range, 300÷350 °K by 383÷400 °K is manifested $E \sim 0,36$ eV;

²² Ottaviani G.I., Reggiani C., Canali F. Nava and A.A. Quaranta // Phys. Rev. B12, 8 (1975) 3315-3322. Logan R.A. and A.J. Peters // J. Appl Phys. 31. 1 (1960) 122-124. Morin F. J. and J. P. Maita // Phys. Rev. 96. 1 (1954) 28-35. ²³Zastavnoy A.V., Korol' V.M. The Lithium interaction with radiation defects in Si // FTP, v. 23, n. 2, p. 369-372, (1989) (in Russian).

and in temperature range ~400÷680 °K traps occurring with level $E \sim 0,3$ eV is noted. It is seen from all cases that quantities, n and μ , of charge carriers on these temperatures is accompanied intermittent changes ones. On results and between grain boundaries microstructure designing the expression for defining charge carriers in polycrystalline, n , has been obtained. The sum concentration of charge carriers in polycrystalline volume, n_v , as sum of charge carriers concentration, n_{cr} , in same grains and charge carriers concentration in between grain boundaries, n_{bgb} , is defined. As the quantity n_{bgb} presents superposition of two compounds; n_l is the concentration of charge carriers which enough big kinetic energy had bought, in electric conductivity are participated, i.e. the additional contribution to the total

electro conductivity, n_2 is the charge carriers concentration captured by ionized states in between grains boundaries region. Here quantity n_2 is connected with ionic traps concentration, N_0 , ionization energy, E , ϕ and state density concentration, N_{vI} . As the temperature changing of quantity n_{cr} we accepted analogically in mono crystalline, then using this expression the quantity n_v can be described as following

$$n_v = \frac{N_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)}{N_{vI} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)} \approx (3) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)$$

It is seen from this expression that by temperature affecting the ionized traps change in between grain boundaries leads to the change of quantity n_v . As the dependence on polycrystalline samples $n=f(T)$ in the temperature range 500÷700 °K obtained by different technologies differ considerable from each other, namely, in "Wacker" samples increasing the quantity n is occurring, and in "Crack" ones is not changing, and in "Powder" samples, conversely, n is decreasing. As grains sizes in all mentioned above differ with polycrystalline types we can conclude that on less grains sizes the quantity N_0 increases on temperature. This leads to the increasing the quantity n_2 and decreasing one n_v . Finally, the intermittent change the quantities, ρ , n and μ , around temperature $T \sim 703$ °K is connected with occurring heat donors in grains and between grains boundaries region.

The first alkaline metals atoms affect to electronic properties of between grain boundaries including to polycrystalline of different types of the ionic implantation has been studied. The alkaline metals concentration increasing leads to the growth of quantity ϕ , from 0.3 up to 0.45 eV. It has been shown that this trend with occurring disordered structures on polycrystalline surface which appears directly in ionic implantation is summoned. By traps filling or their passivity in width heat affect result called double layer and the quantity ϕ begins to decrease²⁴. In our case the changes of quantity ϕ (Region I on $T \leq 600$ °K, Figure 6) coincides with these opinions. However, unlike from region I with temperature increasing (regions II and III on temperature $T \geq 600$ °K) changes sign of parameter ϕ . For estimation of p-n structures occurring fact in ionic implantation result of alkaline

²⁴The thin polycrystalline and amorphous films: Physics and applications. Translated from English //L. Kazmerskiy

metals we compared the Volt-Ampere Characteristics of studied samples before and after ionic implantation and also after of each heat treatment conducted with step of temperature 25°K . The obtained results showed that electron hole transition quality depends on the heat treatment temperature. The heat treatment causes the noticeable improvement straightening properties of p-n transition if its temperature is $\leq 700\div 800^{\circ}\text{K}$. However, with future increasing of temperature the diode characteristics is worsening. In our opinion the change of quantity ϕ on $T \geq 600^{\circ}\text{K}$

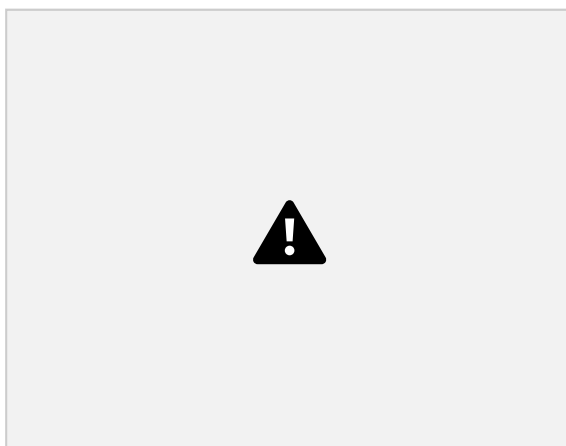


Fig. 6. The dependence of potential barrier height between grain boundaries in poly-Si surface on heat treatment temperature

tion desorption layers is occurring. Then

tity ϕ on the future increasing of temperature (Region III) the new "modification" leggieer method has been used. The measurements were carried out on substrate side (see Figure 3b and 3c, where A is the samples substrate).

On Figure 7 the changes of quantity ϕ of two samples types on different temperatures of heat treatment

is illustrated. It is seen from the Figure

that with increasing temperature the growth of quantity ϕ as on p-type samples, and as ones presenting p-n structure, is occurring. The growth the

quantity ϕ is explained with alkaline metals adsorption in between grain boundaries (see Figure 3b and 3c, Region 8). In diffuse process occurs adsorbed layers metallization on between grain boundaries, the alkaline metals atoms concentration is increasing very much as presented

(Regions II and III) is explained with alkaline metals desorption from between grain boundaries region to polycrystalline surface and emergency of p-n structure because of their donor nature, i.e. the change of quantity ϕ is connected with formation of n^+ region (see Figure 2a, Region 6). In future heat treatment process the alkaline metals atoms concentration in between grain boundaries is increasing and metalliza the quantity ϕ is increasing in the same n^+ region. For changing estimation of quan

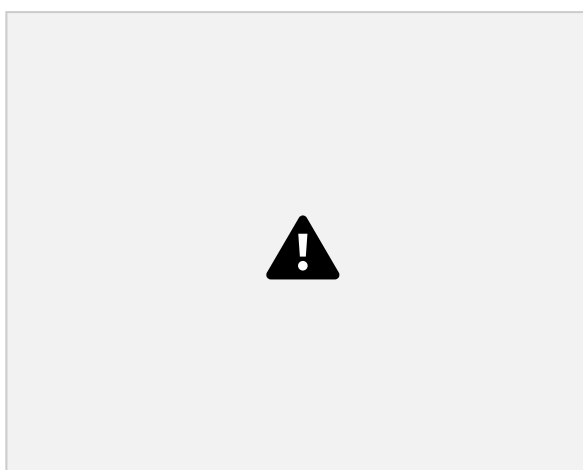


Fig. 7. The dependence potential barrier height in the region between grain boundaries of poly-Si on the substrate surface by the heat treatment temperature, doped with alkali metal atoms

in Table 2, and it leads to growth of quantity ϕ . The observed differences of curves for quantity ϕ depend on different types of samples (see Figure 7a and 7b). In diffusion process the alkaline metals must be transferred to n^+ region of p-n structure. But in this region the number of impurity states much higher because of

69

presence in its including earlier phosphorus (see Figure 3c, Region 10). Therefore for diffusion transition n^+ region of alkaline metals additional time, energy or more high temperature are required. The stabilization of quantity ϕ on the future increasing of temperature of heat treatment can be connected with impurity equilibrium distribution on between grain boundaries surface.

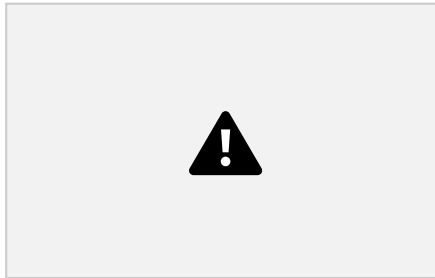
The first alkaline metals affect to charge carriers transition in between grain boundaries on temperature changing has been studied (see Figure 4a "Powder" alkaline metals). It is seen from the Figure that alkaline metals atoms presence in polycrystalline volume with the temperature growth is changing monotonic (Fig.4a). It with recombination centers passivity by alkaline metals atoms can be explained. Besides, in our opinion, the alkaline metals are so mobile that their atoms on temperature increasing in studied range of temperature can be transfer from grain depth to between grain boundaries side, i.e. to move to grain surface, and when sample cooling down to move conversely from between grain boundaries to grain depth.

In the fifth chapter ("**The defects and impurity states affect in between grain boundaries region to electro physical and photoelectric properties of p-n structures**") the results of electron-hole pairs formation to impurity states in between grain boundaries, the theoretical model of p-n structures in between grain boundaries region, and also charge carriers process in them, the temperature changing affect, impurity states and recombination centers in electro physical and photoelectric properties p-n structures, are given. The p-n structures formations directly in between grain boundaries region have been found. In Fig.8a the simplified scheme of polycrystalline part of p-n structure is presented. The Figure 8b shows the zoned diagram corresponding between grain boundaries region. The arrows illustrate the charge motion in sample volume. Here E_{ip} and E_{in} are the recombination centers levels in p-n regions forming the additional barriers directly in between grain boundaries region. Besides, in Figure 8b also recombination centers distribution E_{gtp} and E_{gtm} , being p-n region on energies is shown. It should be noted the identify ourselves patterns: the charge carriers capture and emissions take place not only with participation acceptor and donor levels E_{ip} and E_{in} , and also occurs between levels, i.e. on temperature growth is occurring consistent appearance the new recombination centers corresponding to the concrete energetic levels is occurring. By transition from valence zone to conductivity one of charge carriers in these intermediate recombination centers are captured and in this way by theirs intermediate are removing up to reach the conductivity zone energetic level. The charge carriers capture and emission occurring between levels E_{ip} and E_{gtp} or E_{in} and E_{gtm} lead to appearance of currents $J_{ss(p)}$ и $J_{ss(n)}$, correspondingly, in p and n regions as in second chapter was been shown (Figure 1). It is accompanied

with appearance current J_{ss} . The polycrystalline temperature increasing leads to the growth of currents $J_{ss(p)}$ and $J_{ss(n)}$. the total current can be expressed as

$$J = J_{pn} + J_{tot(pn)} + J_{ss(pn)} + J_{s(n)} \quad (4)$$

70



1 – poly-Si grains; 2 – between grain boundaries regions; 3 – diffusion layer (phosphorous); 4 – the phosphorous diffuse on between grain boundaries;

Fig. 8. The band diagram of p-n - structures in the region between the grain boundaries and his simplified diagram

It is seen from this expression that the total current the sum of currents $J_{ss(pn)}$, $J_{ss(pn)}$ and $J_{th(pn)}$, connected with capture and emission processes of charge carriers in recombination centers, i.e. in levels conducted or special including deep leggieer or residual impurities transitory to between grain boundaries from the starting material or as we had been showed first defects present in between grain boundaries region if grains size is inconsiderable. If these currents are less than J_{pn} , then the total current is defined by J_{pn} , but it is conversely, then the total current, in basically, is defined by currents $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ и $J_{th(pn)}$, connected with levels mentioned above or impurity states. This can leads to occurring of the impurity thermal voltaic effect. By heating or lighting of polycrystalline in p-n transition region and also in levels, E_{ip} and E_{in} , are forming the electron-hole pairs. By electrons emission with level E_{gtp} being in p region the released levels E_{gtp} are filled by electrons disengaged in its turn from levels E_{ip} , if they are moved to side of n region, and levels E_{ip} are filled by charge carriers leaved from valence zone. The analogically process takes place in p region of p-n structure. The increasing currents $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ and $J_{th(pn)}$, lead to growth p-n transition direct current with sign "plus", and conversely if electrons will be moved to p region volume and at the same time holes will be moved to n region volume, then the currents $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ and $J_{th(pn)}$ will be increased with sign "minus", and simultaneously, the direct current p-n transition will be increased with sign "minus". In the first case the total current of p-n transition increased with sign "plus", and in the second case it changes with sign "minus".

In the Figure 9a the temperature dependences of the dark current in heated and cooled polycrystalline are given n⁺-p structures are presented. It is seen from the Figure that in heating of the sample the current increases monotonic up to ~100°C, then on the same signs sharp increasing current is occurring which the quantities dozens of times more than its value on ~20°C. It can be explained by occurring currents $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ and $J_{th(pn)}$ with sign "minus". In cooling of samples

process the current change is different principally from ones in heating temperature process. On cooling samples process charge carriers emission from levels $E \sim 0,15$ eV and $E \sim 0,17$ eV, which was captured there in heating process, is occurring. It leads to intermittent change of current on $\sim 50 \div 100^\circ\text{C}$.

In Figure 9b the photocurrent temperature dependences showed by local brightening of different micro regions of polycrystalline structures $n^+ - p$ surface

71

were matched. It is seen from the Figure that in all studied temperature range the photocurrent in mono crystalline $n^+ - p$ structures is increasing monotonic weakly. As the dependence curve $J=f(T)$, corresponds to brightening own surface of different polycrystalline structure large grains ($\circ$); Only in case when up to $\sim 100^\circ\text{C}$ the trend of a curve shot in mono crystalline solar elements and then in range $\sim 110 \div 160^\circ\text{C}$, the region has the opposite direction of the current after one changes direction and is rising sharply $T \sim 180^\circ\text{C}$ up to values approximately in ten times more than own value on 20°C . The micro region brightening containing the group of small grains and their between grain boundaries (Δ) with increasing current in ~ 2 times on range of temperature $80 \div 100^\circ\text{C}$ is accompanied in comparison of its value on 20°C , and then we deal with plateau in range of up ~ 100 to 140°C , transmitted to area with a sharp rise of current which reaches on 160°C the value more own one on 20°C about to an order.

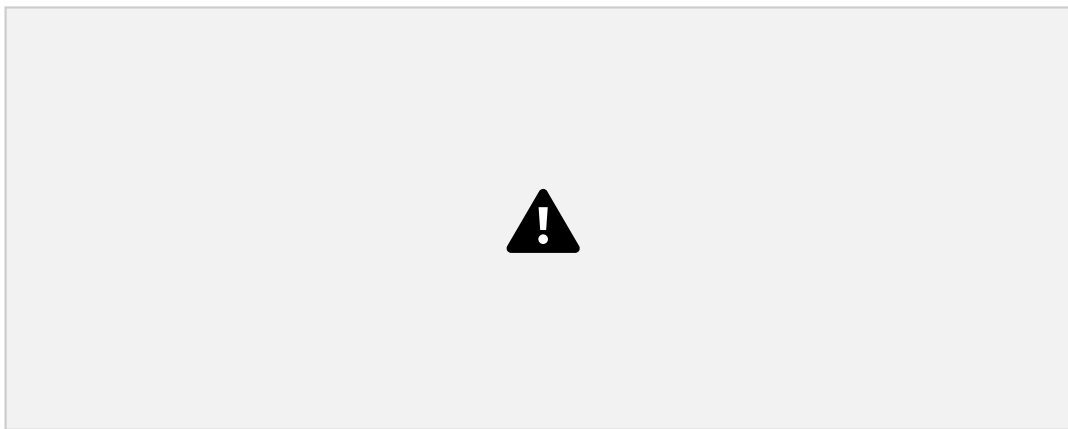


Fig. 9.

The dependencies a dark and photocurrent on temperature of investigated samples

The most interesting features is in the current temperature dependence which shots on local micro region brightening corresponding predominantly to between grain boundaries ($\diamond$), for example, in joint spaces of the $3 \div 4$ big grains. The slow increasing current occurs up to temperature $\sim 100^\circ\text{C}$, then sharps squeak on $\sim 105^\circ\text{C}$, after that the current is slowing slump with changing its direction. The future temperature increasing when returns to the former direction of current about its value on 100°C , is accompanied, then the current value drops up smoothly to temperature 150°C and sharps squeak again exceeds three times than own value in room temperature, for example, on 170°C . The photocurrent increasing with occurring currents $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ and $J_{th(pn)}$, flowing direction of sign "plus" can be explained. In charge carriers transition process is occurring, probably, with the tunneling and occurring impurity thermal-photovoltaic effect it is accompanied, as in Figure 9b is illustrated. On range of temperature $\sim 100 \div 170^\circ\text{C}$ the traps level

0,36 eV is beginning to work, then to dominate which leads to the first to decrease and after to change of current direction.

In Figure 10 the temperature dependences of the dark current and photocurrent in heated and cooled mono crystalline p-n structures intentionally irradiated by electrons are presented. It is seen from the Figure that dark current is

72

increasing monotonic with temperature growing up to 150°C, and then a sharp increases as expected according to suggested above model illustrated in Figure 8b.

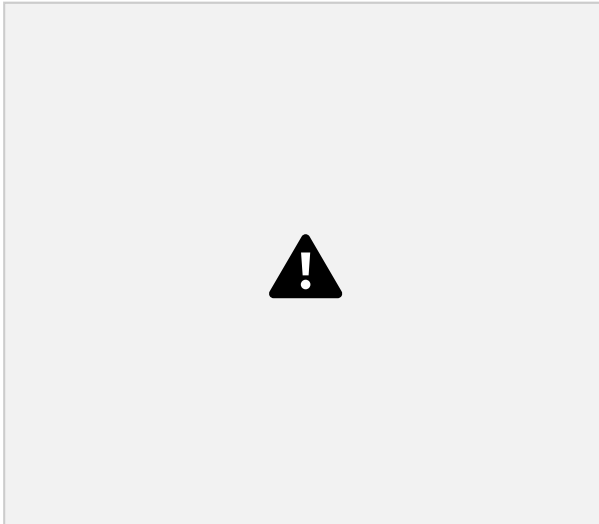
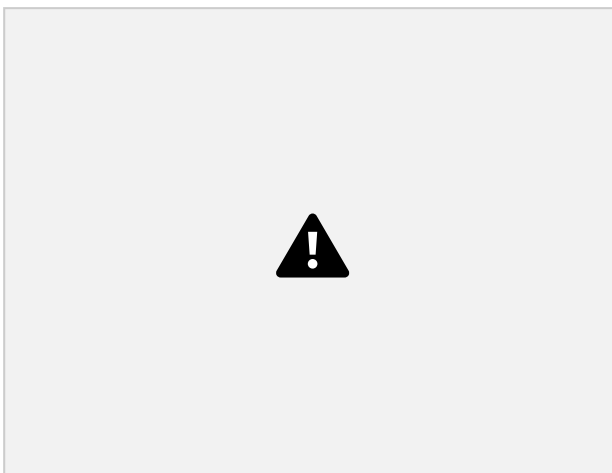


Fig. 10. The temperature dependences of dark current and photocurrent in heated and cooled mono-Si p-n structures intentionally irradiated by electrons

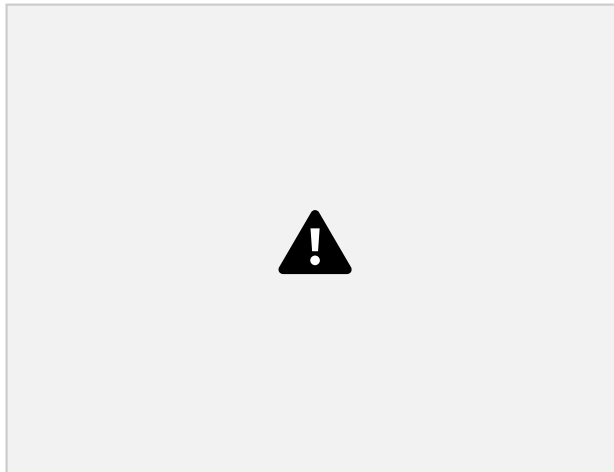
$J_{th(pn)}$, conditioned with dominated

electronic irradiation. On heating or lighting process the electrons from these centers to p volume region are directed, i.e. currents $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ and $J_{th(pn)}$ are increased and directed to sign "minus", which corresponds straight current p-n transition and the total current is increased with sign "minus", too. This event leads to the impurity thermal-voltaic and impurity thermal-photovoltaic effects.



The same process is occurring also when dark voltage is measuring. In lighting case (2) the electron-hole pairs formed with participation impurity recombination centers give an additional contribution to the p-n transition. From comparison of (1) and (2) is seen that, for example, on ~230°C the photocurrent equals to ~800 mkA, i.e. more in >5 times exceeds than the dark current. It is seen from Figure 10 that the total current connected and is defined with currents $J_{ss(pn)}$, $J_{s(pn)}$ and charge carriers emission on their capture occurring in deep recombination centers formed in mono crystalline

In the Figure 11 the temperature dependences of dark current and photocurrent in heated and cooled mono crystalline p-n structures subjected to additional alkaline metals ionic implantation leggier. It is seen from the Figure that the dark current, the first, has direction corresponding sign "minus", and the second, its change on the temperature is occurring according suggested above model (Figure 8b). in the lighting case



dark current and photocurrent in heated and cooled mono-Si p-n structures subjected to additional alkaline metals ionic implantation leggier

the monotonic growth of photocurrent up to $\sim 150^{\circ}\text{C}$ is occurring, then current changes direction with opposite sign, and the growth is replaced with dropping. The dark current decre

Fig. 11. The temperature dependences of

asing occurring up to $\sim 225^{\circ}\text{C}$ which is explained by displaying of recombination centers with $E=0,3\text{ eV}$. The this center passivity with speedily defunding Kailua, usually, is reached, which leads to the dark current decreasing in such sample. This

73

explanation, obviously, can be applied for explaining photocurrent changes in the samples leggier by other alkaline metals atoms too. For example, for Kailua the current decreases up to $\sim 225^{\circ}\text{C}$, and for Cesium – up to $\geq 200^{\circ}\text{C}$. It is seen from The Figure 11 that heat of the samples is accompanied by recombination centers passive which in samples cooling process is occurring strongly.

Thus, the suggested model explains effectively the observable experimental results touching as polycrystalline and as mono crystalline samples in which high concentration deep energetic levels, that by usual leggier methods is not feasible, is deliberately created. The obtained results expand the technological possibilities of structure obtaining with controlled expression of impurity thermal-voltaic and impurity thermal-photovoltaic effects and bring the instrument embodiment mentioned above effects.

CONCLUSION

Based on the carried out physical processes investigations in polycrystalline Si between grain boundaries and thermal-voltaic and thermal-photovoltaic effects phenomena we can make the following conclusion:

1. The many layers junction of two contacting grains model whereby each of grains consists from mono crystalline corn surrounded with defects region, dislocations and other structure violations and also uniformly distributed on island surface of metallic components and micro region in the form of protrusions and hollows has been designed.

2. The non monotonic character of specific resistivity, ρ , mobility, μ , concentration, n , temperature change of charge carriers conditioned by combined affecting grains and ionized localized traps connected with impurity states or defects in between grain boundaries, has been found.

3. It has been confirmed experimentally that localized traps density increasing leads to change of potential barrier height, ϕ , from 0,3 up to 0,9 eV and

to growth of the quantity, ρ , and also to decreasing of the basic carriers concentration.

4. The equivalent electrical scheme allowing to define the between grain boundaries electrical properties in totally and each of their micro regions components based many layers junction of two contacting grains model have been proposed.

5. The adsorption and desorption manifestation conditions of the several alkaline metals and their affect to micro structure and between grain boundaries electronic properties have been installed. Namely, the between grain boundaries alkaline metals desorption in curing process leads to change of sign ϕ and conductivity type as thin layer on polycrystalline Si surface, and the alkaline metals diffuse by polycrystalline Si substrate surface leads to their adsorption on surfaces of two contacting grains.

6. It has been shown that in range of temperature $\sim 300\div 800$ °K the dark current and voltage are changing on comparison of mono crystalline samples

74

complex manner because of charge carriers capture in traps and their drift by traps in localized traps ionization process in between grain boundaries region. 7. The p-n transition model in between grain boundaries which explains charge carriers transition mechanisms in them and dark current and photocurrent formation conditioned with charge carriers capture and emission in traps has been proposed.

8. It has been shown that impurity thermal-voltaic and thermal-photovoltaic effects manifestation in p-n structures on base polycrystalline and mono crystalline Si on heating and lighting are conditioned by electron-hole pairs generation processes with participation deep impurity states.

9. The investigation methods of impurity states in between grain boundaries region have been modified. It has been shown that by electronic properties estimation of between grain boundaries applying the heat emission model it must be taken into account the traps total conductivity Y_{ss} and current J_{ss} , which arises in the charge carriers capturing and emission processes.

10. It has been shown that the designed new leggie method with using swift defunding elements allows us to obtain p-n structure at the same time as with p and n types samples, and as with simplification of the method to increase reproducibility of technological process.

11. It has been created the method for semiautomatic definition the temperature dependences of p-n structures electric physical characteristics with scanning possibility with light ray with given wave length and diameter from ~ 10 up to 400 mkm on sample surface.

12. The diffusion setting allowing simultaneously to make the different regions designed for construction heat and solar energies converters in the different parts of mono and polycrystalline Si plates has been designed.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О. Поликристал кремний донадорликлараро чегара соҳаларидаги физик жараёнлар. Тошкент, Янги аср авлоди, 2014.
2. Ихтиро патенти. № IAP 04767. 23.09.2013 йилдан. Расмий ахборотнома, №10, 31.10.2013 // Диффузион курилма. Олимов Л.О., Абдурахманов Б.М., Абдураззаков Ф.С., Ашуров Х.Б., Кучканов Ш.К.
3. Ихтиро патенти. № IAP 04855. 05.12.2013 йилдан. Расмий ахборотнома, №3, 31.03.2014 // Энергия ўзгартиргич. Олимов Л.О., Абдурахманов Б.М., Абдураззаков Ф.С., Ашуров Х.Б., Кучканов Ш.К.,
4. Олимов Л.О., Абдурахманов Б.М., Тешабоев А. Влияние атомов щелочных металлов на перенос носителей заряда в области межзеренных границ поликристаллического кремния. // Журнал Материаловедение, Москва, Россия, 2014 йил. №1. С.14-17 [№11. Springer, IF: 0.169]
5. Olimov L.O., Abdurakhmanov B.M. The Features of Impurity Thermal Photovoltaic and thermal-Voltaic Effect of Polycrystalline Structures. Advances in Energy and Power USA.1(2): 51-55, 2013.
6. Олимов Л.О. Effect of Alkali Metals on the Electronic Properties of Grain Boundaries on a Polycrystalline Silicon Surface. Semiconductors, 2012, Vol.46, No.7, pp. 898–900. [№11. Springer, IF: 0.603]
7. Олимов Л.О., Алиев Р., Мухтаров Э., Алиева Ж. Процесс формовки

пластин поликристаллического кремния порошкового сырья и анализ примесного состава их поверхности. Физическая инженерия поверхности, Харьков, 2011, т.9, №.1, С.55-59. [01.00.00, №91]

8. Abdurazzakov F. S., Zainabidinov S. Z., Abdurakhmanov B., Olimov L.O., Alad'ina Z. N., and A. L. Kadyrov. Influence of temperature on certain properties of n^+-p and n^+-p-p^+ structures based on secondary cast polycrystalline silicon. Applied Solar Energy. 2011, vol. 47. №2, p.149÷151. [01.00.00, №3]

9. Олимов Л.О. Adsorption of Alkali Metals and Their Effect on Electronic Properties of Grain Boundaries in Bulk of Polycrystalline Silicon. Semiconductors, 2010, Vol. 44, No. 5, pp. 602–604. [№11. Springer, IF: 0.603]

10. Олимов Л.О., Абдурахманов Б.М., Абдураззаков Ф.С. Микроструктура межзеренных границ в поликристаллическом кремнии и её влияние на перенос носителей заряда. Физическая инженерия поверхности, Харьков, 2010, т.8, №.1, С.72-76. [01.00.00, №91]

11. Олимов Л.О., Алиев Р., Мухтаров Э. Неразрушающий метод измерения глубина залегания $p-n$ – перехода полупроводниковых фотоэлектрических структур. Физическая инженерия поверхности, Харьков, 2010, т.8, №.2, С.169-172. [01.00.00, №91]

76

12. Abdurakhmanov B., Olimov L.O., Abdurazzakov F. S., and Z. N. Alad'ina. Silicon solar cells exposed to electron bombardment: Thermovoltaic properties. Applied Solar Energy. 2010, vol. 46. №2, p.161÷163. [01.00.00, №3]

13. Olimov L.O. Model of the Grain Boundary in $p-n$ Structures Based on Polycrystalline Semiconductors. Applied Solar Energy. 2010, vol. 46. №2, p.118÷121. [01.00.00, №3]

14. Abdurakhmanov B., Saidov M. S., Olimov L.O. Electrophysical Properties of Solar Polycrystalline Silicon and Its n^+-p Structures at Elevated Temperatures. Applied Solar Energy. 2008, vol. 44. №1, p.46÷52. [01.00.00, №3]

15. Olimov L.O. Influence of Alkali Metals on Electrical Resistance of Poly Si Structures for Solar Cells. Applied Solar Energy. 2008, vol. 44. №2, p.142÷143. [01.00.00, №3]

16. Saidov M. S., Abdurakhmanov B., Olimov L.O. Impurity Thermovoltaic Effect in the Grain Boundaries of a Polycrystalline Silicon Solar Cells. Applied Solar Energy. 2007, vol. 43. №4, p.203÷206. [01.00.00, №3]

17. Zaynabidinov S., Aliev R., Olimov L.O., High temperature features of the polycrystalline silicon physical properties. Ukr. J.Phys. 2006, V.51. N 7. p. 699÷702. [01.00.00, №51]

18. Zaynabidinov S., Abdurakhmanov B.M., Aliev R., Olimov L.O., Mukhtarov E. Preparation of Polycrystalline Plates from Silicon Powder. Applied Solar Energy. 2005, vol. 41. №3, p.73÷75. [01.00.00, №3]

19. Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О. Обнаружение примесных вольтаи-ческих эффектов в монокристаллических кремниевых солнечных элементах. Ўзбекистон республикаси фанлар академияси маърузалари. 2009,

№1, С.26-29. [01.00.00, №7]

20. Олимов Л.О. Абдурахманов Б.М., Абдураззаков Ф.С. Обнаружение примесных тепловольтаических и теплофотовольтаических эффектов в монокристаллических кремниевых солнечных элементах подвергнутых электронному облучению. Ўзбекистон физика журнали, 2009, №.5-6, С.384-387. [01.00.00, №5]

21. Олимов Л.О. Влияние щелочных металлов на электронные свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния. Ўзбекистон республикаси фанлар академияси маърузалари. 2008, №3, С.36-39. [01.00.00, №7]

22. Олимов Л.О. Исследование структуры и электрофизические свойства межзеренных границ поликристаллического кремния. Ўзбекистон физика журнали, 2007, №5-6, С.361-365. [01.00.00, №5]

23. Олимов Л.О. Влияние межзеренных границ на перенос носителей заряда в поликристаллическом кремнии. Ўзбекистон физика журнали, 2005, №3, С.231-233. [01.00.00, №5]

II бўлим (Ичасть; Part)

24. Ашуров Х.Б., Олимов Л.О., Курбанов М.Ш., Абдурахманов Б.М. Эффект переключения направления тока и напряжения при нагреве

77

полукристаллических кремниевых структур, легированных глубокими примесями. Материалы международной конференции. “Кремний-2014”, Иркутск, Россия. 7-12.08.2014 г. С.100.

25. Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О. Переключение тока и напряжения при нагреве беспереходных поликристаллического кремния, легированными щелочными металлами в области межзеренных границ. Международная конференция “Актуальные проблемы физической электроники” Ташкент, 28 ноября 2012 г. 130-131 б.

26. Алиев Р., Олимов Л.О. Донадорлик чегараларининг заряд ташувчилар харакатига таъсири. Материалы международной конференции. НУ РУз, Тошкент, 1-3, 01. 2007. С. 181-183.

27. Олимов Л.О. Влияние температуры на концентрацию носителей заряда в объеме поликристаллического кремния. Маъмун академиясининг 1000 йиллигига бағишланган халқаро илмий анжуман Хива, 2006, 35-36 б.

28. Zaynabidinov S., Aliev R., Olimov L.O. «Investigation of the surface impurities distribution of polycrystalline silicon». Book of abstracts of “The 3-Uzbek-Korean International Symposium on Quantum-Functional Materials and Devices 2004”, Tashkent, 2004, 9.

29. Зайнабидинов С., Алиев Р., Мансуров Х., Олимов Л.О., Жалилов Н. «Электрофизические свойства кремниевых пластин, полученных с использованием порошковой технологии». Всероссийская конф. «Кремний 2003», Москва, 2003, 19-24 мая, С.87.

30. Олимов Л.О., Алиев Р., Абдурахманов Б.М., Тешабоев А. Э.,

Омонбоев Ф.Л., Кўчканов Ш. Поликристалл кремний донаторликлараро чегаралари микротузилмаси ва моделлари. Микроэлектроника, нанозарралар физикаси ва технологиялари. Республика илмий-амалий анжумани Материаллари, Андижон, 2015 йил 4-5 декабрь. 115-117 б.

31. Олимов Л.О., Алиев Р., Абдурахманов Б.М., Тешабоев А. Э., Омонбоев Ф.Л., Кутлимурадov Б. Поликристалл кремний донаторликлараро чегаралари заряд ҳолатлари. Микроэлектроника, нанозарралар физикаси ва технологиялари. Республика илмий-амалий анжумани Материаллари, Андижон, 2015 йил 4-5 декабрь. 118-120 б.

32. Олимов Л.О., Алиев Р., Абдурахманов Б.М., Тешабоев А. Э., Омонбоев Ф.Л., Адилов М. Поликристалл кремний донаторликлараро чегаралари p-n ўтишлари. Микроэлектроника, нанозарралар физикаси ва технологиялари. Республика илмий-амалий анжумани Материаллари, Андижон, 2015 йил 4-5 декабрь. 120-122 б.

33. Олимов Л.О., Б.М. Абдурахманов, Ф.Л. Омонбоев. Механизмы переноса носителей заряда в области межзеренных границ поликристаллического кремния. Фундаментальные и прикладные вопросы физики Республиканская конференция, посвященная 100-летию академика С.А.Азимова. АН РУз НПО «Физика-Солнце» 6-7 ноября, Ташкент 2014 г. С. 99-100.

34. Олимов Л.О., Зайнобидинов С., Абдурахманов Б.М., Кучканов Ш., Омонбоев Ф.Л., Анорбоев И. Микро- ёки нанотузилмалар олиш жараёнида

78

поликристалл тузилмаларнинг ҳосил бўлиши, кристалл панжарадаги узилган боғлар ва уларнинг электрон ҳолатлари. Яримўтказгичлар физикасининг долзарб муаммолари Республика илмий-амалий семинари. ЎЗМУ, 22- ноябрь. 2014. 62-64 б.

35. Олимов Л.О., Абдурахманов Б.М., Алиев Р., Адилов М., Омонбоев Ф.Л., Анорбоев И. Микро- ёки наноўлчамли поликристалл тузилмаларда заряд кўчиш жараёнлари. Яримўтказгичлар физикасининг долзарб муаммолари Республика илмий-амалий семинари. ЎЗМУ, 22- ноябрь. 2014. 64-67 б.

36. Тешабоев А., Зайнобидинов С., Каримов И.Н., Олимов Л.О. Донаторлик чегараларидаги киришмали ҳолатларга боғлиқ янги қонуниятларни баҳолаш. Республиканский конференция. «Современные проблемы физики полупроводников» Нукус. 23-25.XI.2011. С.177-178.

37. Олимов Л.О. Поликристалл яримўтказгичларда абсорбция, адсорбция ҳамда десорбция ходисаларининг номоён бўлиши ҳақида. Республика конференция тўплами, Фарғона, 13-14 май 2011 й. 63-64 б.

38. Олимов Л.О., Абдурахманов Б. М., Абдураззақов Ф. Поликристалл кремний солиштирма қаршилигининг ҳарорат ўзгаришига боғлиқлиги. Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари. СамДУ, 11-12. 12. 2009, 120-121 б.

39. Олимов Л.О. Ишқорий металл атомларининг донаторлик чегараларида адсорбцияланиши ҳақида. Физика ва физик таълимнинг

замонавий муаммолари. Самарқанд, 11-12. 12. 2009, 122-123 б.

40. Олимов Л.О. Поликристалл кремний олиш жараёнида микробўшлиқлар-нинг ҳосил бўлиш механизмлари ҳақида. Физика ва физик таълимнинг замонавий муаммолари. Самарқанд, 11-12. 12. 2009, 123-124 б.

41. Олимов Л.О. P+n тузулмаларда фотовольтаик эффект. Мат. V Респ. Науч. конф. «Рост, свойства и применение кристалов» РСПК-2008, Андижан, 11-12.IV.2008. С.83-85.

42. Олимов Л.О., Абдурахманов Б.М. Поликристалл кремний донадорлик чегараларининг айрим хоссалари. Труды мат. Республиканский научный-практический конференция. Проблемы альтернативной энергетики и энергоснабжения. Наманган 2007. 25-26. XI. С.8-10.

43. Алиев Р., Зайнобидинов С., Олимов Л.О., Э.Мухтаров. Рост зерна поликристаллического кремния при длительном режиме термообработки. Республиканский конференция. «Рост, свойства и применение кристалов» РСПК-2005, 27-29.X.2005. г. Нукус. С. 29-31.

44. Олимов Л.О., Поликристалл кремний қуёш элементлари ҳажмида литий атомларининг роли. Ҳозирги замон физикасининг долзарб муаммолари. I-Республика илмий-назарий конференция. Термиз, 15-17, IV, 2002, 70 б.

Босишга рухсат этилди: 16.11.2016 йил
Бичими 60x45 ¹/₁₆, «Times New Roman»
гарнитурада рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 5. Адади: 100. Буюртма: № 178.

Ўзбекистон Республикаси ИИВ Академияси,
100197, Тошкент, Интизор кўчаси, 68

«АКАДЕМИЯ НОШИРЛИК МАРКАЗИ» ДУК