

Изменение зарядового и дефектно-примесного состояния кремния для солнечной энергетики под воздействием магнитного поля

© В.А. Макара, Л.П. Стебленко, О.А. Коротченков, А.Б. Надточий, Д.В. Калиниченко, А.Н. Курилюк, Ю.Л. Кобзарь[¶], А.Н. Крит⁺, С.Н. Науменко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко (физический факультет), 01601 Киев, Украина

⁺ Учебно-научный центр „Физико-химическое материаловедение“

Киевского национального университета им. Тараса Шевченко и Национальной академии наук Украины, 01601 Киев, Украина

(Получена 4 июля 2013 г. Принята к печати 23 сентября 2013 г.)

Исследуется влияние слабого постоянного магнитного поля на структуру и зарядовое состояние кремния для солнечной энергетики. Выявлено, что магнитостимулированные изменения дефектно-примесного состояния и поверхностного потенциала носят обратимый характер.

1. Введение

В изучении магнитостимулированных изменений структуры и физических характеристик кремния, используемого для нужд солнечной энергетики (solar-Si, s-Si), существуют заметные пробелы. Между тем эти исследования являются актуальными и целесообразными, поскольку изготовленные на основе кристаллов s-Si приборы довольно часто работают в экстремальных условиях, в том числе при действии магнитных полей.

В последнее время широко изучается влияние магнитных полей, в том числе и слабых магнитных полей (с индукцией $B \leq 1$ Тл), на различные физические характеристики слабоманитных материалов с различным типом химических связей [1–13]. Удельный вес указанных научных исследований на ковалентных кристаллах, в частности на кристаллах s-Si, сравнительно мал. Тот факт, что вопросы, касающиеся влияния магнитного поля на свойства и реальную структуру „немагнитных“ полупроводниковых кристаллов s-Si, являются практически не изученными, и делает их рассмотрение целесообразным и актуальным.

В нашей работе [13] исследовано влияние постоянного магнитного поля ($B = 0.17$ Тл) на кинетику спада фотопроводимости в кристаллах s-Si. Изучен характер изменения электрофизических характеристик s-Si в зависимости от времени, прошедшего после завершения магнитной обработки.

Для объяснения полученных результатов в [13] была высказана гипотеза о влиянии адсорбированных и геттерированных магнитоактивированной поверхностью s-Si заряженных примесных центров на характер спада фотопроводимости. Настоящая работа посвящена проверке высказанной в [13] гипотезы.

Цель данной работы — выявление изменений в дефектно-примесном составе приповерхностных слоев и зарядовом состоянии поверхности кристаллов кремния, используемых для нужд солнечной энергетики, под влиянием слабого постоянного магнитного поля.

2. Методика эксперимента

В работе исследовались кристаллы s-Si, выращенные по методу Чохральского и легированные бором до удельного сопротивления $\rho = 5$ Ом·см. Магнитная обработка (МО) проводилась путем выдержки образцов s-Si в постоянном магнитном поле с индукцией $B = 0.17$ Тл на протяжении определенного времени ($t_M = 7$ или 180 суток).

Примесный состав контрольных образцов, т. е. образцов, которые не подвергались магнитному воздействию, а также образцов, которые испытывали магнитное воздействие, изучался с привлечением рентгеноспектрального анализа. Анализ осуществлялся при помощи установки, которая объединяет рентгеновский анализатор и растровую электронную микроскопию. Исследования зарядового состояния поверхности проводились при помощи методики релаксации фотоэдс. Указанные исследования осуществлялись на автоматизированной установке, сочетающей бесконтактный метод снятия сигнала и возможную картографирование сигнала по поверхности образца. Детали эксперимента описаны в работах [14, 15]. Фотоэдс генерировалась с использованием красного лазерного светодиода (длина волны 650 нм) мощностью 7 мВт, сфокусированного в световое пятно диаметром около ~ 100 мкм. Также осуществлялось сканирование сигнала фотоэдс по поверхности образца с шагом 100 мкм. Данная методика дает возможность изучить распределение электрического потенциала по поверхности s-Si до и после магнитной обработки.

3. Экспериментальные результаты, обсуждение и заключение

В [13] нами была высказана гипотеза, в соответствии с которой магнитостимулированные изменения в кинетике спада фотопроводимости могут быть связаны с появлением макроскопического рекомбинационного барьера, создаваемого адсорбированными и геттерированными

[¶] E-mail: uka4ka@ukr.net

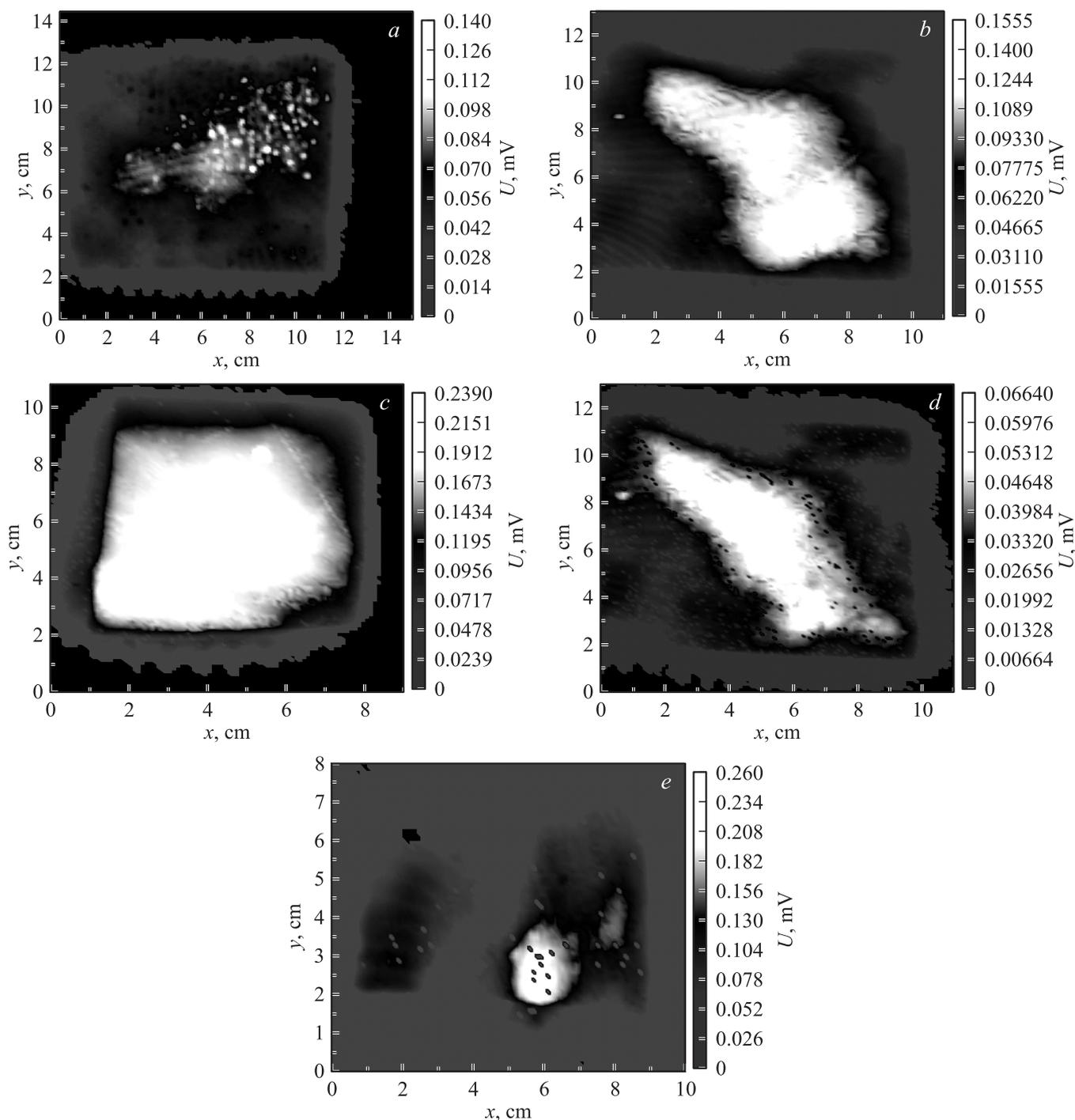


Рис. 1. Поверхностное распределение величины фотоэдс в кристаллах s -Si: до МО (a), после МО в течение $t_M = 8$ суток (b) и 180 суток (c), а также через 21 сутки после завершения МО (d) и через 150 суток после завершения МО (e).

магнитоактивированной поверхностью примесями. Высказанная гипотеза подтвердилась проведенными в данной работе исследованиями распределения поверхностного электрического потенциала.

Эти исследования свидетельствуют о том, что в сравнении с контрольными образцами на поверхности образцов s -Si после магнитного влияния наблюдается расширение области электрического потенциала (рис. 1),

что можно связать с пространственным „рассасыванием“ электрического потенциала.

При этом, как видно из сравнения рис. 1, b и c , увеличение продолжительности МО приводило к увеличению площади распределения поверхностного электрического потенциала.

Как следует из карт распределения фотоэдс U (рис. 1, a, b, c), МО приводит не только к расширению

области поверхностного потенциала, но и к двукратному возрастанию его величины. Увеличение площади распределения и величины поверхностного потенциала, по нашему мнению, является проявлением процесса адсорбирования и геттерирования активированной в магнитном поле поверхностью различных примесей, в том числе электрически заряженных примесей.

По нашему мнению, магнитостимулированное перераспределение концентрации примесей за счет адсорбции и геттерирования в приповерхностных слоях s -Si и обуславливает возрастание поверхностного электрического потенциала.

Дополнительные исследования показали, что изменение области распределения электрического потенциала наблюдалось в кристаллах s -Si не только после магнитной обработки в постоянном магнитном поле, но и после воздействия магнитным полем другого типа, в частности после воздействия модулированным магнитным полем низкой частоты (100 Гц).

В отличие от постоянного магнитного поля, в случае воздействия модулированным магнитным полем изменялось лишь распределение сигнала фотоэдс, но не изменялась его величина.

Нашими исследованиями было установлено, что распределение и величина поверхностного потенциала, измененного во время МО, через определенное время после завершения МО постепенно возвращаются к значениям, типичным для контрольных образцов (рис. 1, d, e). Последнее указывает на обратимость структурных изменений, вызванных магнитным воздействием.

Исследования, проведенные в работе с привлечением метода растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа, показали, что в результате воздействия магнитного поля в приповерхностном слое исследуемых кристаллов толщиной ~ 2 мкм в среднем в ~ 4.8 раза возрастает количество атомов углерода, в ~ 1.6 раза увеличивается количество атомов кислорода, наблюдается также некоторое уменьшение количества основных элементов матрицы — атомов кремния.

Увеличение концентрации углерода после МО может быть связано с магнитостимулированным усилением междефектных реакций. Согласно [16], межузельные атомы кремния могут взаимодействовать с углеродом, вытесняя углерод, находящийся в узлах кристаллической решетки, в межузельное положение по реакции Уоткинса $\text{Si}_i + \text{C}_s \rightarrow \text{Si}_s + \text{C}_i$ (индекс i отвечает межузельным атомам, индекс s — атомам в узлах).

Выявленное в работе увеличение концентрации кислорода в приповерхностном слое s -Si после магнитного воздействия может происходить за счет магнитостимулированного разрыва химических связей в нанокластерах структурных дефектов, таких, например, как оксидные преципитаты. Стимулированные магнитным полем междефектные реакции могут приводить к следующему: благодаря взаимодействию атомов углерода между собой, а также с атомами кислорода и кремния могут

образовываться углеродистые и кремний-углеродистокислородные комплексы, которые, согласно [16], обладают электрической активностью.

Адсорбированные и геттерированные магнитоактивной поверхностью заряженные примеси приводят к увеличению макроскопического рекомбинационного барьера ϕ .

В сущности наблюдаемое в настоящей работе увеличение площади распределения электрического потенциала и возрастание амплитуды потенциала подтверждает высказанное в [13] предположение о магнитостимулированном увеличении высоты приповерхностного потенциального барьера и объясняет установленное в [13] увеличение долговременной компоненты времени релаксации фотопроводимости τ_2 .

При исследовании поверхностного потенциала нами были определены не только характер распределения сигнала фотоэдс по поверхности и его величина, но также и время рекомбинации неравновесных носителей через потенциальный барьер, создаваемый заряженными примесями.

Было установлено, что стимулированное магнитным воздействием увеличение площади распределения и величины сигнала фотоэдс хорошо коррелирует с увеличением времени рекомбинации носителей τ_r . При исследовании электрического потенциала было установлено, что величина τ_r после магнитной обработки образцов s -Si возрастала в $\sim (2-2.5)$ раза в сравнении с образцами s -Si, которые не подвергались магнитной обработке. Характерно, что изменение величины τ_r хорошо согласуется с изменением величины долговременной компоненты τ_2 , установленной в [13] при исследовании релаксации фотопроводимости. Согласно [13], величина долговременной компоненты τ_2 сразу после завершения МО также возрастала в ~ 2 раза в сравнении с аналогичными параметрами для образцов s -Si, которые не подвергались МО. Экспериментально было установлено, что через определенное время после завершения МО измененные в результате МО площадь распределения сигнала фотоэдс по поверхности, величина потенциала, а также такие параметры, как τ_r и τ_2 , постепенно возвращаются к исходным значениям, присущим кристаллам s -Si, которые не подвергались магнитному воздействию.

Обратимый характер изменения изучаемых характеристик свидетельствует о постепенной релаксации макроскопического рекомбинационного барьера и указывает на неустойчивость зарядового состояния центров, отвечающих за поведение долговременной компоненты релаксации фотопроводимости τ_2 , исследованной в [13].

По нашему мнению, в качестве центров, о которых идет речь, могут выступать атомы кислорода, углерода, а также ионы примесей щелочных металлов и алюминия, которые геттерируются из объема материала магнитоактивной поверхностью после МО. Вполне вероятно, что при увеличении времени, которое прошло после завершения МО, указанные центры вступают в стимулированные магнитным полем междефектные реакции,

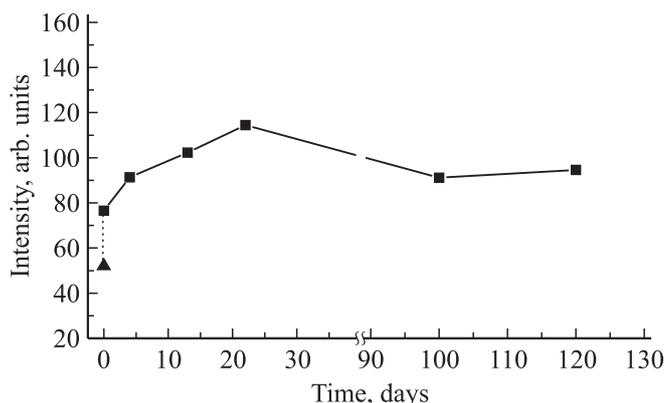


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от времени, прошедшего после завершения МО кристаллов кремния для солнечной энергетик.

например, с адсорбированными магнитоактивированной поверхностью из окружающей атмосферы кислородом, углеродом, гидроксильными группами, за счет чего их зарядовое состояние нейтрализуется. Последнее и приводит к тому, что измененные в результате магнитного влияния параметры τ_1 и τ_2 со временем возвращаются к исходным значениям.

Предположение о влиянии на кинетику изменения зарядового состояния поверхности и релаксацию фотоэдс процессов адсорбции магнитоактивированной поверхностью некоторых химических элементов, в частности кислорода и углерода, было подтверждено нами при исследовании количественного содержания указанных элементов в приповерхностных слоях *s*-Si. Данное исследование, которое проводилось с привлечением метода рентгеноспектрального анализа, показало, что через 14 суток после завершения МО содержание кислорода в приповерхностных слоях *s*-Si увеличилось с 0.33 до 0.47%. Последнее указывает на то, что адсорбция кислорода со временем постепенно возрастает. Концентрация углерода через 14 суток после МО возрастает с 7.73 до 8.57%.

Результат, полученный с помощью рентгеноспектрального метода, свидетельствующий о постепенном возрастании после завершения МО концентрации кислорода и углерода, хорошо согласуется с результатами, полученными в дополнительных исследованиях, проводившихся с привлечением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (рис. 2). Из рис. 2 видно, что после завершения МО постепенно возрастает интенсивность линии спектра ЭПР с *g*-фактором 2.0055, которая отвечает разорванным связям. Следует отметить, что при разрыве доминирующих в кремнии кремний-кислородных связей Si—O—Si наряду с радикалом $\equiv \text{Si}\bullet$ на поверхности естественной окисной пленки, всегда присутствующей в кремнии, возникает радикал вида $\equiv \text{SiO}\bullet$, который через вырождение его основного орбитального состояния непосредственно (методом ЭПР) не наблюдается. Со-

гласно [17], этот радикал взаимодействует с адсорбированными на поверхности SiO₂ молекулами газа (O₂, CO), образуя новые радикалы (SiOOO•, SiOCO•), спектр ЭПР которых можно исследовать и таким образом судить о состоянии поверхности до и после адсорбции газов. Не исключено, что возрастание интенсивности сигнала ЭПР от линии с *g*-фактором 2.0055, наблюдаемое в наших экспериментальных условиях в течение определенного времени после завершения магнитной обработки, свидетельствует о следующем. Магнитное воздействие приводит к протеканию нескольких процессов, а именно к разрыву связей Si—O—Si, образованию не только радикалов вида $\equiv \text{Si}\bullet$, но и радикалов вида $\equiv \text{SiO}\bullet$. Взаимодействие адсорбированных молекул газа CO с радикалом $\equiv \text{Si}\bullet$ осуществляется с переносом заряда по схеме $\equiv \text{Si}\bullet + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \equiv \text{Si}\bullet + \text{CO}_2^-$, и резонанс возникает уже на парамагнитных ионах CO₂⁻. Радикалы $\equiv \text{SiO}\bullet$ вследствие адсорбции образуют новые радикалы SiOOO•, SiOCO•. Не исключено, что трансформация радикалов влияет на характер зависимости интенсивности сигнала ЭПР от продолжительности времени, прошедшего после завершения МО (рис. 2).

Данные рентгеноспектрального анализа указывают на то, что наблюдавшийся сразу после завершения МО эффект возрастания количества атомов кислорода и углерода в приповерхностных слоях со временем (через 65 суток после завершения МО) релаксировал — количество атомов кислорода и углерода постепенно возвращалось к значениям, типичным для исходных образцов *s*-Si. Последнее коррелирует с постепенным снижением интенсивности сигнала ЭПР (см. рис. 2).

Подытоживая, можно сказать, что МО кристаллов *s*-Si вызывает долговременную эволюцию примесного состава его приповерхностных слоев.

Список литературы

- [1] V.I. Al'shits, E.V. Darinskaya, T.M. Perekalina, A.A. Uruvovskaya. *Sov. Phys. Solid State*, **29**, 265 (1987).
- [2] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. *УФН*, **155**, 3 (1988) [*Sov. Phys. Usp.*, **31**, 385 (1988)].
- [3] V.M. Maslovskii, S.N. Postnikov. *Proc. 4th Sci. Techn. Seminar on Processing by Pulse Magnetic Field (Methods and Technology)* (Gor'kii, Sofiya, 1989) p. 5.
- [4] В.Н. Бузыкин, О.И. Дацко, С.Н. Постиков. *Электрон. обраб. материалов*, № 2, 16 (1993).
- [5] М.Н. Левин, Б.А. Зон. *ЖЭТФ*, **111**, 1373 (1997) [*J. Exp. Theor. Phys.*, **84**, 760 (1997)].
- [6] М.Н. Левин, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, В.В. Постников, Б.А. Агапов. *ФТТ*, **45**, 639 (2003).
- [7] М.Н. Левин, А.В. Татаринцев, О.А. Косцова, А.М. Косцов. *ЖТФ*, **73** (10), 85 (2003).
- [8] Ю.И. Головин. *ФТТ*, **46**, 769 (2004).
- [9] Р.Б. Моргунов, *УФН*, **174**, 131 (2004) [*Phys. Usp.*, **47**, 125 (2004)].
- [10] А.Л. Бучаченко. *ЖЭТФ*, **132** (3), 673 (2007) [*JETP*, **105**, 593 (2007)].

- [11] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, А.М. Кордубан и др. *Тр. Междунар. конф. «Материалы и структуры современной электроники»* (Минск, 2006) с. 189.
- [12] В.А. Макара, М.А. Васильев, Л.П. Стебленко, О.В. Колпак, А.Н. Курилюк, Ю.Л. Кобзарь, С.Н. Науменко. *ФТП*, **42**, 1061 (2008).
- [13] В.А. Макара, О.А. Коротченков, Л.П. Стебленко, А.А. Подолян, Д.В. Калиниченко. *ФТП*, **47** (5), 652 (2013).
- [14] A. Podolian, V. Kozachenko, A. Nadtochiy, N. Borovoy, O. Korotchenkov. *J. Appl. Phys.*, **107**, 093 706 (2010).
- [15] А.Б. Надточий, О.А. Коротченков, В.В. Курилюк. *ЖТФ*, **83** (3), 84 (2013).
- [16] В.С. Вавилов. *Дефекты в кремнии и на его поверхности* (М., Наука, 1990).
- [17] А.Б. Ройцин, В.М. Маевский. *УФН*, **159** (2), 297 (1989).

Редактор Л.В. Шаронова

A change of a charge and defect—impurity state of silicon for solar energy under influence of magnetic field

V.A. Makara, L.P. Steblenko, O.A. Korotchenkov, A.B. Nadtochiy, D.V. Kalinichenko, A.M. Kuryliuk, Yu.L. Kobzar, O.M. Krit⁺, S.N. Naumenko

Taras Shevchenko Kyiv National University
(Faculty of Physics),
01601 Kyiv, Ukraine

⁺ Scientific Research Center „Physicochemical materials“, Taras Shevchenko National University of Kyiv and National Academy of Sciences of Ukraine,
01033 Kyiv, Ukraine

Abstract The effect of a weak steady magnetic field on the structure and change state of silicon for solar energy storage is investigated in the work. It is found that the magnetic field stimulated change in the defect—impurity state and surface potential are reversible.