

06.3; 07;08

**Изменение коэффициента отражения
излучения от поверхности
полупроводников в спектральном
диапазоне $\lambda = 0.2 \div 20 \mu\text{m}$
под воздействием ультразвуковых волн**

© Б.Н. Заверюхин, Н.Н. Заверюхина, О.М. Турсункулов

Физико-технический институт НПО „Физика-Солнце“
АН Республики Узбекистан, Ташкент
E-mail: oybtm@physic.uzsci.net

Поступило в Редакцию 15 марта 2002 г.

Рассмотрено влияние ультразвуковых волн на спектральный коэффициент отражения излучения от поверхности полупроводников, используемых в солнечной энергетике. Проведено сравнение отражательных свойств полупроводников до и после ультразвукового воздействия. Показано, что акустостимуляционные процессы на поверхности и в приповерхностных слоях полупроводника определяют условия коэффициента отражения.

В работах [1–3] нами впервые было показано на практике, что ультразвуковыми волнами мегагерцевого диапазона можно изменить транспортные свойства и структуру полупроводников. Проведенные исследования по влиянию ультразвука на объем и поверхность классических (Si) и пьезополупроводников (GaAs), на процессы переноса в них неравновесных носителей заряда обобщены в работе [4]. Дальнейшие наши исследования, а также исследования других авторов в данном направлении подтвердили предложенную нами концепцию

акустостимулированных явлений в полупроводниках, заключающуюся в том, что структурные изменения полупроводника связаны с процессами диффузии атомов примеси, распада и образования комплексов, скопления атомов примесей и т.д. в ультразвуковых полях. Более детальное выяснение механизмов взаимодействия упругих колебаний с другими процессами в полупроводниках требует продолжения исследований в различных направлениях.

Одним из таких направлений является исследование оптических свойств полупроводников, облученных ультразвуковыми волнами (УЗВ). Этот вопрос является актуальным, так как полупроводники широко применяются в фотоэлектронике, солнечной энергетике, где оптические свойства полупроводника определяют основные эксплуатационные параметры приборов на его основе.

Настоящая работа посвящена исследованию поведения коэффициента отражения R оптического излучения от поверхности полупроводников, подвергнутых ультразвуковому воздействию.

В опытах при температуре $T = 293$ К исследовались коэффициенты спектрального отражения $R(\lambda)$ образцов кремния и арсенида галлия, применяемых для солнечных элементов, до и после прохождения через них УЗВ в диапазоне частот $f = 0.8 \div 25$ MHz и мощности $P = 0 \div 15$ W/cm². Звуководом (ЗП) между излучателем УЗВ и образцами служили жидкие, вязкие и твердые тела. Изучались спектры отражения поверхности полупроводника, на которую падала ультразвуковая волна.

Кремний. Кремниевые солнечные элементы имели площадь $S = 2 \times 2$ см и толщину $d = 250 \div 300$ μ m. Базовый слой p -типа имел удельное сопротивление $1.8 \leq \rho \leq 3\Omega \cdot \text{см}$. Для создания в базе диффузионного n^+ -слоя толщиной $0.5 \div 15$ μ m в качестве легирующей примеси использовался фосфор. Концентрация легирующей примеси N для различных партий Si-образцов составляла: $N_1 = 1.75 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $N_2 = 4.5 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и $N_3 = 7.8 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Электрические контакты и просветляющие покрытия отсутствовали. Ультразвуковая волна падала на n^+ -слой. Коэффициенты $R(\lambda)$ измерялись до и после ультразвуковой обработки (УЗО).

После УЗО с Si-образца методом послойного химического травления удалялись n^+ -слои определенной толщины и четырехзондовым методом определялась величина концентраций N . Далее измерялся коэффициент отражения $R(\lambda)$, затем процедура повторялась. Для из-

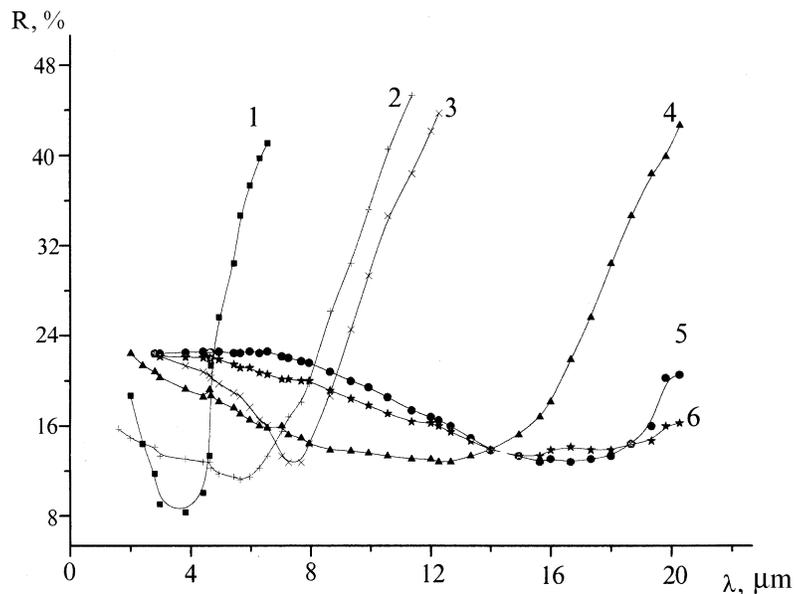


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов отражения кремния с различной степенью легирования диффузионного n^{++} -слоя до и после обработки ультразвуковыми волнами мощностью $P_m \leq 1 \text{ W/cm}^2$ и частотой $f = 15 \text{ MHz}$. Si-образец № 1: $N = 1.75 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, до (1) и после (4); Si-образец № 2: $N = 4.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, до (2) и после (5); Si-образец № 3: $N = 7.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, до (3) и после (6); $t > 60 \text{ min}$.

мерения $R(\lambda)$ в инфракрасном диапазоне использовался инфракрасный спектрометр ИКС-14. Спектры отражения ультрафиолетового диапазона и видимого света снимались на спектрофотометрах СФ-4 и СФ-20.

1. Коэффициент отражения кремния в инфракрасном диапазоне спектра. Ультразвуковые волны малой мощности.

Спектральные зависимости $R(\lambda)$ Si-образцов до и после облучения ультразвуковыми волнами малой мощности $P = P_m \leq 1 \text{ W/cm}^2$ и частоты $f = 15 \text{ MHz}$ представлены на рис. 1 кривые 1, 3, 5 и кривые 2, 4, 6 соответственно. Под термином „малая мощность“ (допороговая мощность) понимается мощность УЗВ, не приводящая к возникновению

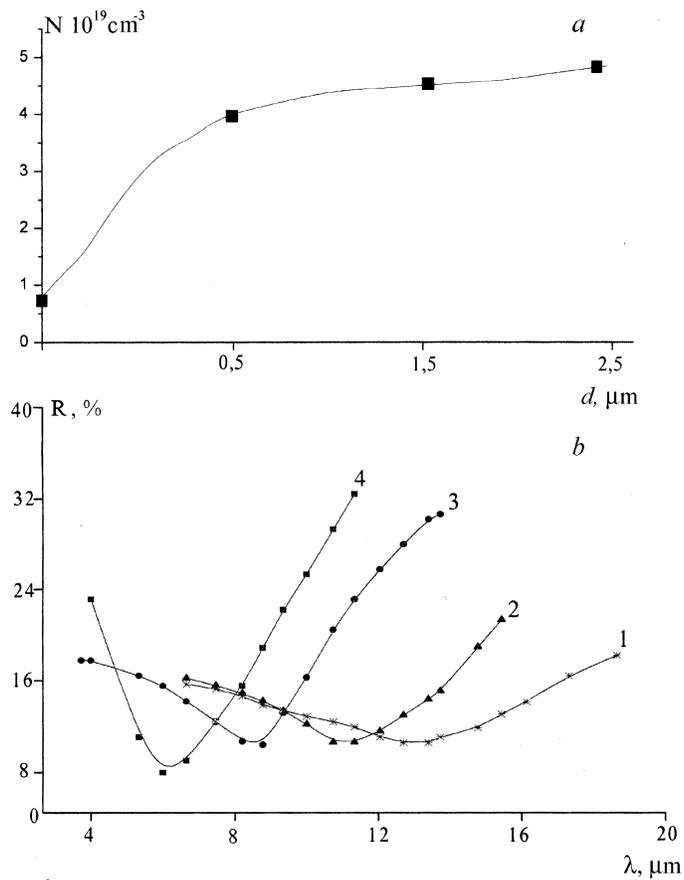


Рис. 2. *a* — распределение концентрации фосфора в Si-образце № 4 по глубине n^+ -слоя от поверхности вглубь, полученное после удаления травлением слоя кремния толщиной d Si-образец № 4 обработан УЗВ мощностью $P_m \leq 1 \text{ W/cm}^2$ и $f = 15 \text{ MHz}$ в течение 8 h. *b* — спектральные зависимости коэффициента отражения Si-образца № 4, полученные после последовательного снятия травлением слоя кремния толщиной d . Время УЗО $t = 8 \text{ h}$. Мощность УЗО $P_m \leq 1 \text{ W/cm}^2$, $f = 15 \text{ MHz}$. N — концентрация примеси (фосфор), измеренная в слое Si после УЗО: 1 — $d = 0 \text{ mkm}$, начальное значение $N \approx 8.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$; 2 — $d = 0.5 \mu\text{m}$, $N \approx 3.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; 3 — $d = 1.5 \mu\text{m}$, $N \approx 4.3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; 4 — $d = 2.5 \mu\text{m}$, $N \approx 4.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

структуры дефектов полупроводника (точечные, распад комплексов, их образование и т.д.). Как видно из рис. 1, все спектральные зависимости $R(\lambda)$ для разных концентраций N имеют минимумы. Такой вид кривых объясняется изменением показателей поглощения k и поляризуемости α полупроводника от длины волны излучений λ [5,6] (рис. 1, кривые 1, 3, 5).

После облучения ультразвуком Si-образцов в течение времени $t > 1$ h отчетливо наблюдается смещение минимума спектральных зависимостей $R(\lambda)$ в длинноволновую область спектра и уменьшение $R(\lambda)$ каждого образца (рис. 1, кривые 2, 4, 6). С нашей точки зрения, факт смещения минимумов является неопровержимым доказательством того, что в эксперименте наблюдается эффект акустостимулированной диффузии [3,4,7,8] примеси (фосфор) в глубь p -базы, т.е. происходит уменьшение концентрации N в приповерхностной области полупроводника.

Для подтверждения этого вывода проводилось послойно травление Si-образцов, у которых каждый раз после снятия слоя Si на глубину $d = 0.1 \mu\text{m}$ проводилось измерение концентрации N и коэффициента $R(\lambda)$. Было обнаружено, что во всех Si-образцах после обработки их ультразвуком концентрация N уменьшалась вблизи поверхности и возрастала в глубь p -базы. Для примера на рис. 2 показаны зависимости $N(d)$ (рис. 2, *a*) и $R(\lambda)$ (рис. 2, *b*), полученные после последовательного снятия слоя кремния на глубину $d_1 = 0.5 \mu\text{m}$, $d_2 = 1.5 \mu\text{m}$ и $d_3 = 2.5 \mu\text{m}$. Особенности вида зависимости $R(\lambda, N)$, как отмечалось выше, рассмотрены в работах [5,6].

2. Коэффициент отражения кремния в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном диапазонах. Влияние ультразвуковых волн пороговой мощности.

а) Ультразвуковые волны пороговой мощности $P = P_1$. Выше было показано, что изменение $R(\lambda)$ происходит в инфракрасном диапазоне при малых мощностях ультразвука $P_m \leq 1.0 \text{ W/cm}^2$ и больших временах ультразвукового воздействия $t > 60 \text{ min}$. При пороговых мощностях (средних мощностях) $1.0 \text{ W} < P_L < 5.0 \text{ W/cm}^2$ наблюдаются генерация дефектов различного типа в объеме, приповерхностных слоях полупроводника, акустостимулированная диффузия примеси [3,7–11], выход некоторых видов дефектов на поверхность полупроводника [12]. Отметим, что в инфракрасном диапазоне при значениях $P = P_L$ ход зависимостей $R(\lambda)$ изменялся аналогично, как и в случае $P = P_m$.

Однако наблюдается появление „провалов“ и „горбов“ (рис. 3, *a*). Эти особенности зависимостей $R(\lambda)$ в инфракрасном диапазоне, по всей видимости, связаны с акустогенерированными дефектами типа [12] в приповерхностной области при $P = P_L$ (рис. 3, *a*). Подобные эффекты могут декорироваться диффундирующими атомами примеси и выступать в виде примесных „облаков“, изменяющих вид зависимости $R(\lambda)$.

Исследования коэффициента отражения $R(\lambda)$ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах показали, что при мощностях ультразвуковых волн $P = P_L$ и временах воздействия $t < 30 \text{ min}$ заметного изменения вида $R(\lambda)$ от степени легирования приповерхностного слоя полупроводника и появления новых дефектов не происходит, так как в ультрафиолетовом диапазоне отражение в основном обуславливается межзонными переходами носителей заряда [13,14].

Результаты экспериментов по изучению поведения $R(\lambda)$ при использовании УЗВ мощностью $P = P_m$ и $P = P_L$ не зависели от типа выбранного звукопровода (жидкость, вязкие или твердые тела).

б) Ультразвуковые волны критической мощности $P = P_c > 5 \text{ W/cm}^2$. При таких мощностях $P = P_c$ также возникают структурные дефекты в объеме и приповерхностных слоях полупроводника, происходит диффузия примеси независимо от типа применяемого звукопровода.¹

Применяя ЗП в виде вязкого или твердого тела, мы, как и для случая $P = P_L$, не наблюдали существенного изменения вида зависимостей $R(\lambda)$ в ультрафиолетовом и видимом диапазонах; вид кривой $R(\lambda)$ до и после УЗО в общем случае сохранился (рис. 3 *b*, кривая 1).

Физические механизмы, ответственные за такой вид зависимостей, изложены в работах [13,14]. Однако при использовании жидкого звукопровода картина резко менялась и при $t < 0 \text{ min}$ коэффициент $R(\lambda)$ возрастал в спектральном диапазоне $0.2 < \lambda < 0.42 \mu\text{m}$ и наблюдался спад зависимости $R(\lambda)$ при $\lambda > 0.42 \mu\text{m}$ (рис. 3, *b*, кривая 2).

Сравнение зависимости $R(\lambda)$ (рис. 3, *b*, кривая 3), полученной при $t = 30 \text{ min}$, с зависимостью $R(\lambda)$, измеренной после 15-минутного воздействия УЗВ (рис. 3, кривая 2), показывает, что с увеличением времени t происходит уменьшение $R(\lambda)$ в диапазоне $0.2 < \lambda < 0.45 \mu\text{m}$ и возрастание $R(\lambda)$ для волн $\lambda > 0.45 \mu\text{m}$. Представлялось интересным

¹ В рамки данной работы не входит изучение дефектов, возникающих при $P = P_L$ и $P = P_c$.

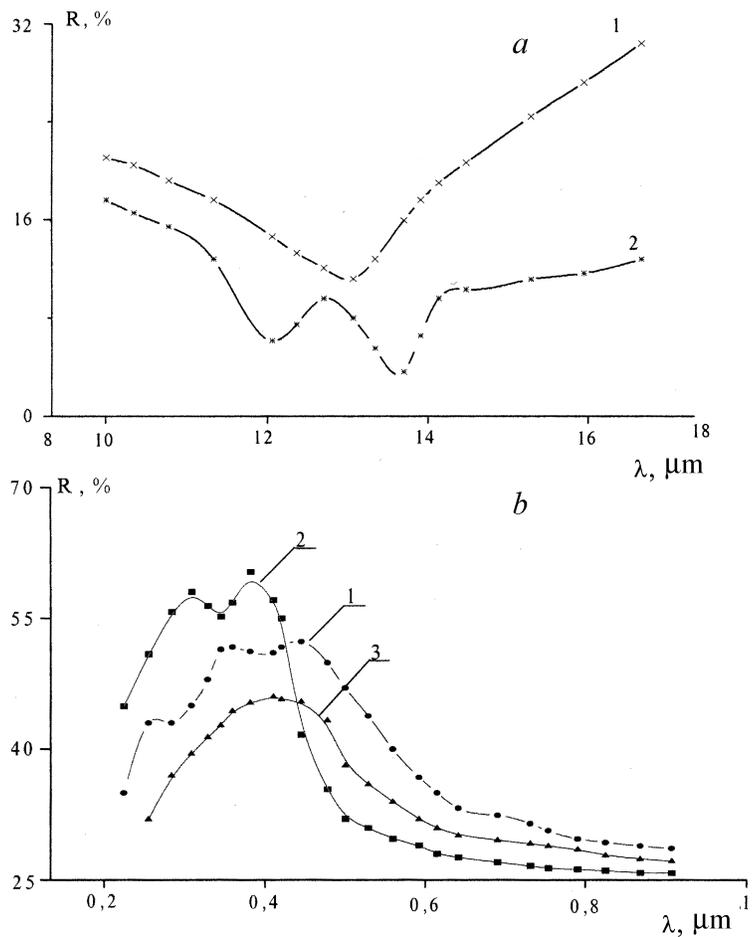


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента отражения: *a* — Si-образца № 03 до (1) и после (2) прохождения через него УЗВ мощностью $P = 5 \text{ W/cm}^2$, $f = 15 \text{ MHz}$. Время УЗО $t = 30 \text{ min}$. Начальная концентрация примеси в n^+ -слое $N = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. *b* — Si-образца № 05 ($N \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) до (1) и после (2 — $t = 15 \text{ min}$; 3 — $t = 30 \text{ min}$) обработки УЗВ мощностью $P_c \geq 15 \text{ W/cm}^2$.

выявить причины такого эффекта, возникающего при использовании жидкого звукопровода. Анализ методики эксперимента и его данные позволили установить, что в жидкости возникает кавитация [15]. Под ее воздействием на поверхности кремния образовывались углубления различной формы. В зависимости от мощности и времени воздействия ультразвуковых волн параметры углублений (форма, глубина) менялись. В результате образовывалось подобие шероховатой (текстурированной) поверхности, что, как известно, определяет отражательную способность полупроводника. Разрушение окислов на полупроводниках при воздействии на них УЗВ отмечалось нами в работе [10].²

Наблюдаемые эффекты в каждом спектральном диапазоне объяснимы, если привлечь к рассмотрению возникшие углубления, их средние размеры L_m и концентрации N_s :

а) диапазон $0.2 < \lambda < 0.45 \mu\text{m}$; $t < 15 \text{ min}$. Как только под воздействием кавитации образуются углубления размером $L_m \approx 0.15 \div 0.45 \mu\text{m}$, что соизмеримо с длиной волн ультрафиолетового излучения $\lambda = 0.2 \div 0.4 \mu\text{m}$, коэффициент отражения $R(\lambda)$ в этом диапазоне спектра возрастает (рис. 3 б, кривая 2), так как начинают происходить поглощения излучения с длиной волны $\lambda = 0.2 \div 0.4 \mu\text{m}$ в этих углублениях, а с ростом поглощения, как известно, растет и отражение [14].

б) диапазон $0.2 < \lambda < 0.75 \mu\text{m}$; $t > 15 \text{ min}$. При увеличении времени ультразвуковой обработки t на поверхности полупроводника растет число углублений, их размеры начинают превышать длину волны излучения $L_m \approx 1.5 \div 2.5 \mu\text{m} > \lambda$. Поверхность полупроводника, находящаяся в зоне кавитации, становится более шероховатой, и коэффициент отражения $R(\lambda)$ в диапазоне $0.2 < \lambda < 0.45 \mu\text{m}$ имеет меньшее значение по сравнению с первоначальным (рис. 3, кривая 3). Кроме того, сравнение вида кривых 2 и 3 (рис. 3) показывает, что в диапазоне $\lambda > 0.45 \mu\text{m}$ произошел рост $R(\lambda)$ после дополнительной 15-минутной обработки полупроводника ультразвуком.

Последующее увеличение времени t УЗО приводило к повышению $R(\lambda)$ в диапазоне $0.2 < \lambda < 0.7 \mu\text{m}$ вследствие разрушения поверхности кавитацией, обуславливающего рост поглощения излучения и тем самым его отражения [14].

² В рамки данной работы не входит детальное описание результатов по исследованию поведения зависимости $R(\lambda)$ от глубины, размеров и поверхностной концентрации N_s углублений.

Мы полагаем, что отмеченные особенности зависимостей $R(\lambda)$ в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазонах объясняются не только кавитационной эрозией поверхности полупроводника. Так как поведение $R(\lambda)$ в ультрафиолетовом диапазоне определяется зонной структурой полупроводника [13,14], следует полагать, что длительное воздействие мощного ультразвука ($P = P_c$) не только генерирует упомянутые выше дефекты, но и вызывает необратимую деформацию кристалла. В работе [16] в этом направлении проведены детальные исследования влияния деформационных эффектов на полупроводники.

Подтверждают вывод о деформации полупроводникового кристалла ультразвуком ($P = P_c$) и результаты испытаний по влиянию кавитации на механическую прочность металлов [17]. Авторами обнаружено, что под воздействием кавитации металл существенно изменяет механические прочностные свойства, и этот факт связан с изменением структуры металла. Подобный кавитационный эффект, приводящий к структурным изменениям кристалла, по всей видимости, возникает и в полупроводнике, что и определяет поведение $R(\lambda)$ в ультрафиолетовом диапазоне.

3. Коэффициенты отражения арсенида галлия после воздействия ультразвуковых волн.

В экспериментах в качестве модели солнечных элементов использовались GaAs-фотоприемники, изготовленные из кристаллов, по методике, описанной в [18], полуизолирующего арсенида галлия ($\rho \approx 10^7 \div 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$), толщиной от 100 до 500 μm и с площадью поверхности, чувствительной к излучению S до 3 cm^2 . После обработки GaAs-образцов ультразвуком наблюдались аналогичные виды зависимостей $R(\lambda)$. Следует подчеркнуть, что за поведение зависимостей $R(\lambda)$ Si-образцов и GaAs-образцов ответственны одни и те же механизмы (см. рис. 4).

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Облучение полупроводника ультразвуковыми волнами малой мощности P_m мегагерцевого диапазона приводит к падению коэффициента отражения $R(\lambda)$ в инфракрасном диапазоне спектра. Падение $R(\lambda)$ происходит из-за уменьшения концентрации N примеси в приповерхностном слое полупроводника. Уменьшение N происходит вследствие возникновения акустостимулированной диффузии примеси в глубь полупроводника.

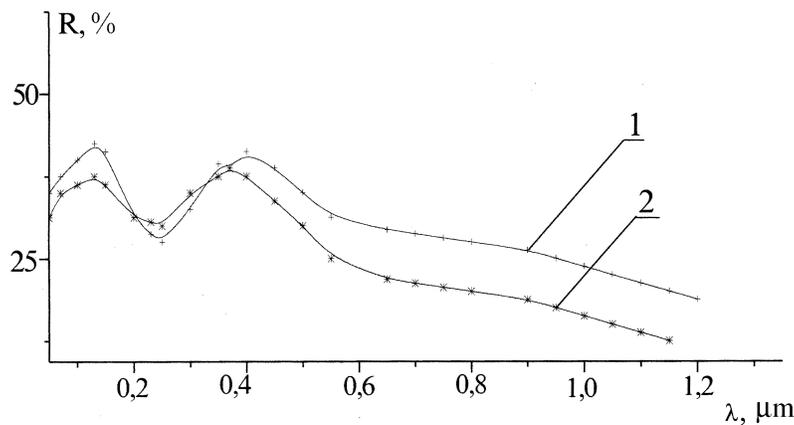


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента отражения GaAs (образец № 3): 1 — до проведения ультразвуковой обработки; 2 — после проведения ультразвуковой обработки.

2. При пороговых мощностях ультразвуковых волн $P = P_L$ появление дополнительных „провалов“ и „горбов“ на зависимостях $R(\lambda)$ в инфракрасном диапазоне связано с генерацией различных типов дефектов в объеме и приповерхностном слое полупроводника. Захват диффундирующей примеси дефектами приводит к образованию примесных облаков, вносящих свой вклад в поведение зависимости $R(\lambda)$ в инфракрасном диапазоне.

3. Акустостимулированные эффекты возникают в полупроводниках при мощности ультразвука $P = P_m$ и $P = P_L$ независимо от типа применяемого звукопровода.

4. При использовании жидкого ЗП и ультразвуковых волн мощностью $P = P_c$ в жидкости возникает кавитация, приводящая к появлению деформационных эффектов в объеме полупроводника и разрушению его поверхности, что обуславливает изменение вида зависимости $R(\lambda)$ в спектральном диапазоне $0,2 < \lambda < 1,0 \mu\text{m}$. Степень изменения вида зависимости $R(\lambda)$ определяется мощностью, частотой и длительностью воздействия ультразвуковой волны.

В заключение отметим, что вопрос о том, какие дефекты, возникающие в полупроводниках при ультразвуковой обработке, влияют на их оптические свойства, требует дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность к.т.н. В.В. Володарскому (г. Обнинск) за предоставление образцов и помощь в измерениях.

Список литературы

- [1] *Заверюхин Б.Н., Кревчик В.Д., Муминов Р.А., Раджапов С., Яфасов А.Я.* // Тез. докл. XXXIII Совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. М.–Л.: 19–21 апреля, 1983. С. 530.
- [2] *Гаибов А.Г., Заверюхин Б.Н., Кревчик В.Д., Муминов Р.А., Яфасов А.Я.* // Тез. докл. XXXII Совещания по ядерной спектроскопии и структуре атомного ядра. М.–Л.: 19–21 апреля, 1983. С. 531.
- [3] *Гаибов А.Г., Заверюхин Б.Н., Кревчик В.Д., Нигманов О., Муминов Р.А., Шамагдиев А.Ш.* // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. В. 10. С. 616–620.
- [4] *Заверюхин Б.Н.* Исследование особенностей переноса неравновесного заряда в полупроводниковых детекторах. Канд. дис. Киев, 1990.
- [5] *Howards L.E., Gilbert I.J.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 134. N 1. P. 236–237.
- [6] *Каган М.Б., Колтун М.М., Ландсман А.П.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1966. Т. 5. В. 6. С. 770–773.
- [7] *Заверюхин Б.Н., Кревчик В.Д., Муминов Р.А., Шамагдиев А.Ш.* // ФТП. 1986. Т. 20. В. 3. С. 525–528.
- [8] *Заверюхин Б.Н., Исмаилов Х.Х., Муминов Р.А., Эгамов Ш.В.* // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов. Москва, 17–19 октября 1988. М.: Наука, 1988. С. 133.
- [9] *Здебский А.П., Корчная В.Л., Торчинская Т.В., Шейнкман М.К.* // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 74. № 12.
- [10] *Заверюхин Б.Н., Исмаилов Х.Х., Муминов Р.А., Турсункулов О.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 15. С. 25–27.
- [11] *Krevchik V.D., Muminov R.A., Yafasov A.Ya.* // Phys. Stat. Sol. (a). 1981. V. 63. P. K159–162.
- [12] *Островский И.В., Стебленко Л.П., Надточий А.Б.* // ФТП. 2000. Т. 24. В. 3. С. 257–260.
- [13] *Мосс Т.* Оптические свойства полупроводников. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 304 с.
- [14] *Киреев П.С.* Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975. 584 с.

- [15] Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Глав. ред. И.П. Голямина. М.: Сов. энцикл., 1979. 400 с.
- [16] *Полякова А.Л.* Деформация полупроводников и полупроводниковых приборов. М.: Энергия, 1979. 167 с.
- [17] *Шальнев К.К., Степанов Р.Д., Логов И.Л.* // Докл. АН СССР. 1966. Т. 1. № 1. С. 85–88.
- [18] *Азимов С.А., Букки С.М., Муминов Р.А., Щебиот У.В.* // Атомная энергия. 1976. Т. 40. В. 4. С. 346–347.