

## Оптические свойства кремния с высоким содержанием бора

© Л.И. Хируненко<sup>¶</sup>, Ю.В. Помозов, М.Г. Соснин

Институт физики Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 17 июля 2012 г. Принята к печати 20 июля 2012 г.)

В кремнии с высоким содержанием бора и кислорода после воздействия света со спектральным составом, близким к солнечному излучению, интенсивностью 70–80 мВт/см<sup>2</sup>, обнаружено появление дефекта, которому при гелиевых температурах соответствует полоса поглощения 1026.7 см<sup>-1</sup>. Показано, что компонентами дефекта являются атомы бора и кислорода. Дефект возникает при наличии значительной концентрации свободных носителей тока, возникающих вследствие воздействия света или термообработок при протекании слабых токов через образец. Предполагается, что дефект может возникать как в результате прямого взаимодействия компонент, так и через предвестники стабильной его формы. Показано, что легирование кремния германием снижает эффективность образования дефекта, которому соответствует выявленное поглощение.

### 1. Введение

Повышение эффективности солнечных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) и подавление деградации их параметров при эксплуатации являются важными проблемами современной фотовольтаики, основанной на моно-, поли- и мультикремнии. Дефекты, которые возникают как в процессе изготовления солнечных ячеек, так и под влиянием солнечного света в процессе их эксплуатации, могут влиять на эффективность конверторов. Поэтому получение новой информации о возможных реакциях между примесями в кремнии и солнечных элементах, изготовленных на его основе, является важным для современной фотовольтаики.

Доминирующими примесями в кремнии солнечного качества являются, как известно, бор и кислород. Исследованию свойств этих примесей и реакций, протекающих с их участием, в кремнии и ФЭП посвящено большое количество работ. Однако многие вопросы, связанные с идентификацией дефектов, в состав которых входят эти примеси, до настоящего времени остаются предположительными. Так, довольно большое количество работ посвящено исследованию дефекта, который возникает в солнечных ФЭП в первые часы их эксплуатации и приводит к потере 10% их эффективности [1–4]. И хотя эта деградация наблюдалась впервые более чем 30 лет назад [1], до настоящего времени многие вопросы относительно природы и свойств дефекта, ответственного за деградацию, остаются дискуссионными и зачастую противоречивыми. Установлено, что в первые часы работы ФЭП происходит деградация времени жизни, состоящая из двух стадий — из более быстрой, которая имеет место в первые секунды воздействия света, и более медленной, которая происходит в течение нескольких часов эксплуатации [5,6]. При этом первая стадия не является предвестником второй стадии. Для образования дефекта характерна довольно низкая энергия активации  $E_a = 0.37$  эВ [7]. В разных работах приводятся разные значения энергии активации

отжига дефекта от 1.3 [8] до 1.8 эВ [9]. Приводятся также различные зависимости эффективности образования дефекта от содержания кислорода — от суперлинейной до квадратичной [8,10–12]. Но практически все исследователи наблюдали линейную зависимость концентрации дефекта от содержания бора. В работе [12] отмечается, что в отличие от концентрации дефектов скорость их генерации не зависит от содержания кислорода в образцах, но пропорциональна квадрату содержания бора. В работах приводятся также разные данные относительно восстановления времени жизни при отжиге. Например, авторы [11] утверждают, что после отжига при последующем воздействии света на фотоэлементы при комнатной температуре время жизни снова деградирует, а в [9,13] отмечается, что отжиг приводит к полному восстановлению времени жизни, которое остается стабильным при последующем освещении в течение 140 ч. Разными авторами образование дефекта наблюдалось в разных условиях: либо в результате воздействия света, либо в темноте при инжекции неосновных носителей, либо в равновесных условиях в темноте без приложенного смещения, но при повышенных температурах [2,4–6,14]. Основываясь на полученной линейной зависимости концентрации дефектов от содержания бора и квадратичной зависимости от содержания кислорода и учитывая, что дефект возникает при достаточно низких температурах, при которых ни бор, ни кислород не могут диффундировать, Шмидт с соавт. сделали предположение, что в состав дефекта может входить кислородный димер O<sub>2</sub> [8]. Теоретически было показано, что, например, для состояния O<sub>2</sub><sup>2+</sup> барьер для диффузии составляет всего 0.3 эВ [15].

Таким образом, анализ выше приведенных фактов показывает, что существует много расхождений в данных относительно свойств и характеристик дефекта, который приводит к деградации ФЭП под воздействием света. Но характерным практически для всех исследований является то, что деградация возникает в присутствии повышенных концентраций неосновных носителей тока. Следует отметить, что все данные о свойствах дефекта были получены только из исследований деградации

<sup>¶</sup> E-mail: lukh@iop.kiev.ua

времени жизни или деградации напряжения холостого хода, т.е. из интегральных характеристик.

По нашему мнению, наличие такого количества расхождений в идентификации дефекта и его свойств может свидетельствовать о том, что, скорее всего, мы имеем дело со сложным механизмом образования и трансформации не одного, а нескольких дефектов. В настоящей работе приводятся данные о новом оптически активном дефекте, возникающем в кремнии солнечного качества при воздействии светом со спектральным составом, близким к солнечному излучению. Проводится также исследование влияния легирования германием на эффективность образования выявленного дефекта.

## 2. Методика эксперимента

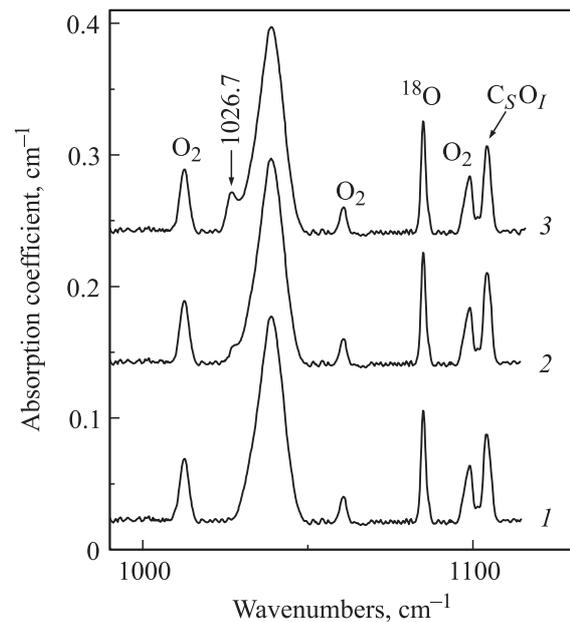
Исследовались 3 типа образцов кремния с различным содержанием бора и кислорода. Два образца были выращены методом Чохральского, а третий — бесстигельной зонной плавкой. Образцы первого и второго типа содержали сравнимые концентрации кислорода  $N_O = (0.9-1.1) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , но значительно отличающиеся концентрации бора:  $N_B = (1.5-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $N_B = (0.8-1.1) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . В третьем типе образцов концентрация бора составляла  $N_B = (1-2) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , а кислорода — ниже уровня обнаружения. Исследовались также образцы кремния, легированного германием, с концентрациями  $N_{Ge}$  от  $7.7 \cdot 10^{18}$  до  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , с содержанием бора  $(1.2-2.5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  и кислорода  $(0.7-1.2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Исследовались спектры поглощения с использованием инфракрасного (ИК) Фурье спектрометра IFS-113v. Измерения проводились при температурах 10, 77 и 300 К со спектральным разрешением 0.5 и 1.0  $\text{см}^{-1}$ .

Параметры исследований образцов выбирались аналогичными тем, которые использовались авторами в известных публикациях по исследованию деградации ФЭП. Образцы подвергались воздействию света от газоразрядной лампы со спектральным составом, близким к солнечному излучению (PT-2192) с интенсивностью 70–80  $\text{Вт/см}^2$ . Продолжительность воздействия изменялась от 2 до 40 ч, температура образца не превышала 60–70°C. При этом через образцы пропускался ток (плотность тока 0.8–1.25  $\text{мА/мм}^2$ ). Некоторые образцы перед воздействием освещения подвергались тепловой обработке при 300°C (1–14 ч) при протекающем токе 0.5–0.8  $\text{А/мм}^2$ .

## 3. Экспериментальные результаты и обсуждение

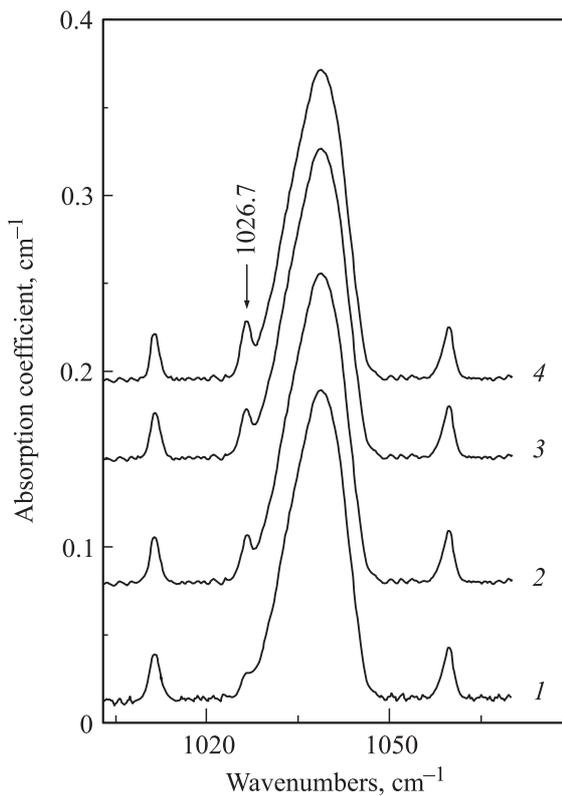
Спектр поглощения типичных образцов Si с высоким содержанием бора и кислорода, выращенных методом Чохральского, зарегистрированный при  $T_{\text{meas}} \approx 10 \text{ К}$  в средней ИК области спектра, приведен на рис. 1. Как



**Рис. 1.** Изменение спектра поглощения Si под воздействием света с интенсивностью  $70 \text{ мВт/см}^2$ .  $t_{\text{ill}}$ , ч: 1 — 0, 2 — 20, 3 — 30.  $T_{\text{meas}} = 10 \text{ К}$ .  $N_B = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_O = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

видим, наблюдаются линии, соответствующие локальным колебаниям изотопов кислорода  $^{18}\text{O}$ , димерам, линия около  $1104 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая центру „узловой углерод + межузельный кислород“, а также неидентифицированная ранее полоса около  $1039 \text{ см}^{-1}$ . Известно, что в кремнии с высоким содержанием заряженных примесей вследствие нарушения трансляционной симметрии и индуцирования слабого дипольного момента первого порядка могут возникать поглощение с участием одного колебания решетки и переходы с их участием. Так, при высоком уровне легирования бором (галлием, алюминием) наблюдаются поглощение около  $519 \text{ см}^{-1}$  вследствие взаимодействия между возникшим оптическим фоном и поглощением на свободных дырках (континуумом), а также линии поглощения, соответствующие взаимодействию внутрицентровых переходов бора (галлия, алюминия) с этим фоном [16,17]. Наши исследования показали, что поведение полос  $519$  и  $1039 \text{ см}^{-1}$  идентично — обе возникают при высоких концентрациях бора, обе наблюдаются только при низких температурах и исчезают, когда происходит ионизация бора. Это позволяет предположить, что, по всей вероятности, полоса  $1039 \text{ см}^{-1}$  соответствует второй гармонике.

Проведенные ранее [18] и данные исследования показали, что в образцах, которые подвергались воздействию света при протекающем через образец слабом токе ( $0.8-1.25 \text{ мА/мм}^2$ ), с увеличением времени воздействия света  $t_{\text{ill}}$  наблюдается постепенное появление дополнительной компоненты поглощения на низкочастотном краю полосы  $1039 \text{ см}^{-1}$  с максимумом около  $1026.7 \text{ см}^{-1}$ . На рис. 1 приведено изменение спектра поглощения для образца, который подвергся освеще-



**Рис. 2.** Эволюция спектра поглощения для образца, подвергнутого предварительной термообработке при 300°C и последующему воздействию света.  $t_{\text{ill}}$ , ч: 1 — 0, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 10.

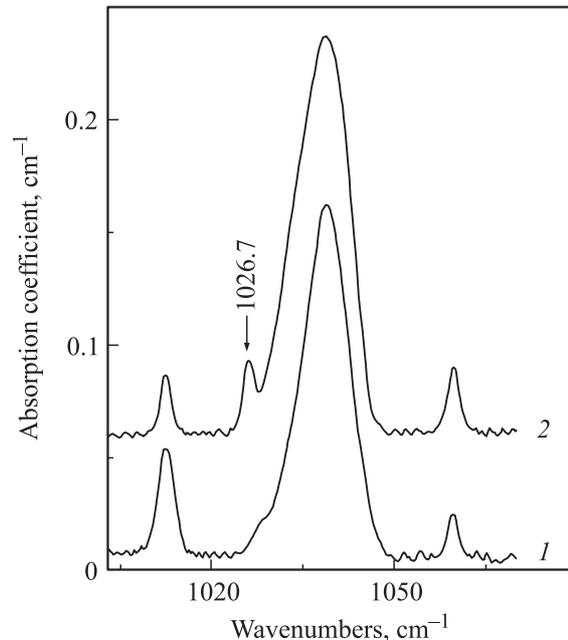
нию светом с интенсивностью 70 мВт/см<sup>2</sup> при приложенном к образцу токе 1.17 мА/мм<sup>2</sup>. Для наглядности спектры сдвинуты по оси ординат.

Было обнаружено, что эффективность образования дефекта, которому соответствует выявленная полоса, зависит от предыстории образцов. Перед воздействием света на образец был проведен предварительный отжиг при температуре  $T \leq 300^\circ\text{C}$ . Во время отжигов к образцам прикладывались токи 0.5–0.8 А/мм<sup>2</sup>. Время отжигов варьировалось от 1 до 14 ч. На рис. 2 приведена зависимость спектров поглощения от времени воздействия света для образца, прошедшего предварительную термообработку (ТО) в течение 10 ч. Как видно из рис. 2, появление слабой полосы при 1026.7 см<sup>-1</sup> наблюдается уже сразу после ТО. При повышении времени ТО от 2 до 14 ч интенсивность полосы повышается приблизительно в 2 раза. При последующем воздействии света на образец интенсивность полосы продолжает повышаться. Следует отметить, что для таких образцов после ТО в спектрах поглощения не наблюдалось появления термодонорных центров.

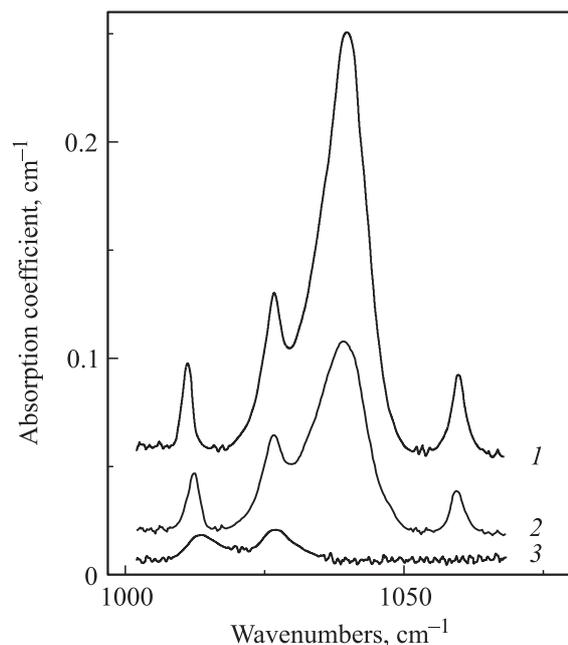
Исследования показали, что при одинаковой продолжительности воздействия света интенсивность обнаруженной полосы для образцов, прошедших предварительную ТО, выше, чем для образцов без ТО. На рис. 3 приведены результаты для двух образцов Si, один из

которых перед воздействием света прошел предварительную ТО.

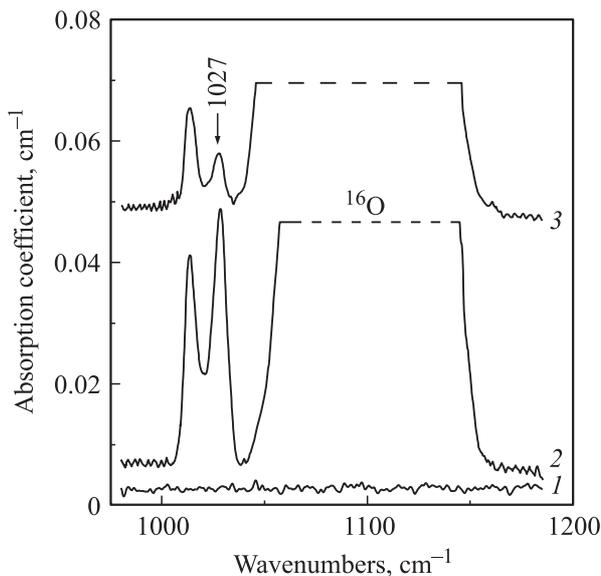
Было проведено исследование зависимости обнаруженной полосы поглощения от температуры измерений  $T_{\text{meas}}$ . На рис. 4 приведены спектры поглощения, зарегистрированные при 10, 77 и 300 К, для образца,



**Рис. 3.** Сравнение интенсивностей полосы 1026.7 см<sup>-1</sup> после воздействия света с интенсивностью 70 мВт/см<sup>-2</sup> в течение 10 ч для образца без предварительной термообработки (1) и прошедшего ТО (2) при 300°C в течение 4 ч.



**Рис. 4.** Зависимости полосы поглощения 1026.7 см<sup>-1</sup> от температуры измерений.  $t_{\text{ill}} = 10$  ч,  $T_{\text{meas}}$ , К: 1 — 10, 2 — 77, 3 — 300.



**Рис. 5.** Спектры поглощения Si, подвергнутого ТО и воздействию освещения в течение 28 ч.  $T_{\text{meas}} = 300$  К.  $N_{\text{B}}, 10^{15} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 15, 2 — 20, 3 — 0.8.  $N_{\text{O}}, \text{ см}^{-3}$ : 1 —  $< 3 \cdot 10^{14}$ , 2 —  $10^{18}$ , 3 —  $9.9 \cdot 10^{17}$ .

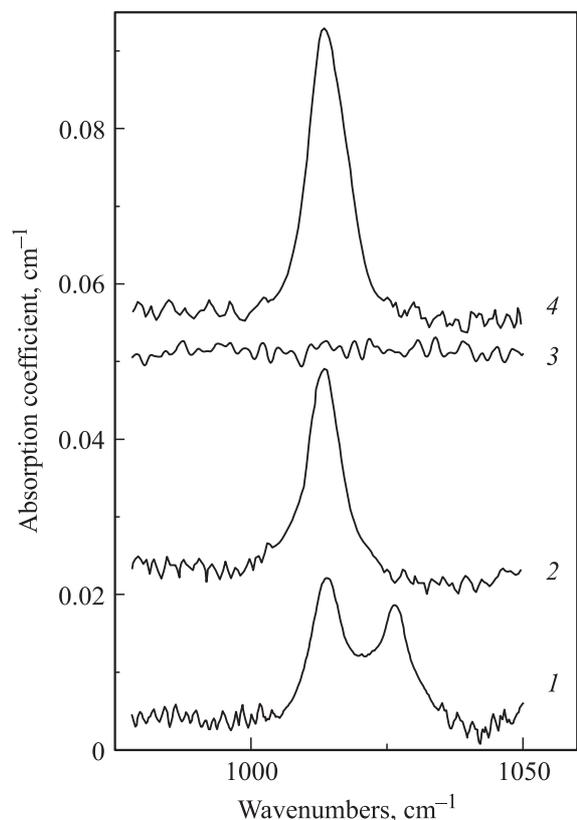
подвергнутого ТО в течение 14 ч и последующему воздействию светом в течение 10 ч. Как видно из рисунка, обнаруженная полоса поглощения  $1026.7 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектрах от гелиевых до комнатных температур. При этом при повышении температуры происходит уширение полосы и незначительное смещение в сторону более высоких частот к  $\sim 1027 \text{ см}^{-1}$ .

Проведено исследование эффективности образования выявленной полосы поглощения от содержания бора и кислорода в Si. На рис. 5 приведены результаты исследований для двух образцов Si, выращенных методом Чохральского, со сравнимыми содержаниями кислорода, но значительно отличающимися концентрацией бора, и образца, выращенного бестигельной зонной плавкой, с высокой концентрацией бора и очень низким содержанием кислорода. Образцы проходили предварительную ТО при  $300^\circ \text{C}$  в течение 10 ч при приложенном токе  $0.7 \text{ А/мм}^2$  и затем подвергались воздействию света с интенсивностью  $80 \text{ мВт/см}^2$ . Как видно из рис. 5, обнаруженная полоса не наблюдается в Si, выращенном бестигельной зонной плавкой, и резко уменьшается в интенсивности для Cz-Si с низким содержанием бора. Это позволяет сделать предположение, что компонентами дефекта, которому соответствует выявленная полоса, являются как атомы бора, так и атомы кислорода.

Следует отметить, что нами не наблюдалось явной зависимости эффективности образования обнаруженного дефекта от концентрации димеров в образцах, так как практически во всех образцах, которые исследовались, концентрация димеров оставалась после воздействия света и термообработок постоянной. И, как известно, образование димеров в области температур  $T \leq 300^\circ \text{C}$  мало вероятно [19].

Тот факт, что дефект возникает при температурах, когда не может происходить диффузия ни кислорода, ни бора, но образуется в присутствии значительной концентрации свободных носителей тока (под действием света или ТО), дает возможность сделать предположение, что, по всей вероятности, имеет место рекомбинационно ускоренная диффузия кислородосодержащих дефектов к атому бора, согласно механизму, предложенному в работе [20].

Повышение эффективности образования дефекта вследствие предварительной ТО кремния позволяет предположить, что дефект может возникать и через предвестники стабильной его формы, которые эффективно образуются при ТО. Возможно происходит постепенное приближение кислородосодержащего дефекта к атомам бора. Такой механизм образования характерен для многих дефектов в кремнии. Через предвестники происходит, например, образование многих радиационных дефектов (узловой углерод + межузельный углерод, межузельный кислород + межузельный углерод и др.) [21–23]. Причем для этих дефектов характерно то, что они образуются частично путем прямого взаимодействия компонент, а частично через образование промежуточных метастабильных дефектов. Подобную картину



**Рис. 6.** Влияние легирования кремния германием на эффективность образования полосы  $1027.6 \text{ см}^{-1}$ .  $N_{\text{B}}, 10^{15} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 1.2, 2 — 2.2, 3 — 1.2, 4 — 1.5.  $N_{\text{O}}, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 7, 2 — 11, 3 — 8, 4 — 12.  $N_{\text{Ge}}, 10^{19} \text{ см}^{-3}$ : 1 — 0, 2 — 0.77, 3 — 1.2, 4 — 20.  $T_{\text{meas}} = 300$  К.

мы наблюдаем в нашем эксперименте для обнаруженной нами полосы  $1026.7 \text{ см}^{-1}$ .

Известно, что в твердых растворах Si-Ge наблюдается коррелированное распределение квазимолекул Si-O-Si с атомами германия [24,25], что приводит к снижению коэффициента диффузии кислорода и снижению эффективности образования термодонорных центров и дефектов, возникающих вследствие взаимодействия с кислородом. Поэтому представляло интерес провести исследование влияния легирования кремния германием на эффективность образования кислородосодержащих дефектов, которым соответствует обнаруженная полоса. На рис. 6 приведены полученные результаты для образцов Si-Ge и контрольного к ним Si со сравнимыми содержаниями кислорода и бора. Образцы подвергались ТО при  $300^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Как видно из рисунка, в образцах с концентрацией германия  $7.7 \cdot 10^{18}$  и  $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ , так же как и в кремнии, присутствует димер, а в образце с содержанием германия  $1.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  димера практически нет. Но ни при одной концентрации германия не наблюдается появления полосы у  $1027 \text{ см}^{-1}$ . Причем, как видно из рис. 6, для легированных германием образцов образование дефекта, так же как и для кремния, не зависит от концентрации димеров, а также не наблюдается явной зависимости концентрации димеров от содержания германия. Не появляется полоса и при дальнейшем воздействии света. Таким образом, полученные результаты показывают, что легирование кремния германием снижает эффективность образования дефектов, которым соответствует выявленная полоса.

#### 4. Заключение

В кремнии солнечного качества с высоким содержанием бора и кислорода, применяемым обычно для создания ФЭП, после воздействия света со спектральным составом близким к солнечному излучению интенсивностью  $70\text{--}80 \text{ мВт/см}^2$  обнаружено появление новой полосы поглощения  $1026.7 \text{ см}^{-1}$ . При повышении температуры исследований от гелиевой до комнатной полоса сдвигается в сторону больших частот к  $1027 \text{ см}^{-1}$ . Исследование образцов с разным содержанием бора и кислорода показывает, что компонентами дефекта, которому соответствует выявленная полоса, являются атомы бора и кислорода. Дефект образуется при наличии значительной концентрации свободных носителей тока, возникающих вследствие действия света или ТО. Причем предварительная ТО повышает эффективность образования дефекта. Предполагается, что дефект может возникать как в результате прямого взаимодействия компонент, так и через предвестники стабильной его формы, которые эффективно образуются при ТО.

Исследования показали, что легирование кремния германием снижает эффективность образования дефекта, которому соответствует выявленное поглощение. Обнаруженный дефект может быть одним из дефектов, которые приводят к деградации солнечных ФЭП при их эксплуатации.

#### Список литературы

- [1] H. Fischer, W. Pschunder. *Proc. 10th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* ( N.Y., USA, 1973) p. 404.
- [2] S. Rein, S.W. Glunz, G. Willeke. *Proc. 3rd World Conf. Photovoltaic. Solar Energy Conv.* (Osaka, Japan, 2003) v. 3, p. 2899.
- [3] J. Schmidt. *Sol. St. Phenomena*, **95–96**, 187 (2004).
- [4] K. Bothe, R. Hezel, J. Schmidt. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1125 (2003).
- [5] K. Bothe, J. Schmidt, R. Hezel. *Proc. 3rd World Conf. Photovoltaic Solar Energy Conv.* (Osaka, Japan, 2003) v. 2, p. 1077.
- [6] H. Hashigami, M. Dharmrin, T. Saitoh. *Proc. 3rd World Conf. Photovoltaic Solar Energy Conv.* (Osaka, Japan, 2003) v. 2, p. 1116.
- [7] S. Rein, T. Rehr, W. Warta, S.W. Glunz, G. Willeke. *Proc. 17th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conference* (Munich, Germany, 2001) p. 1555.
- [8] J. Schmidt, K. Bothe. *Phys. Rev. B*, **69**, 024 107 (2004).
- [9] J. Schmidt, K. Bothe, R. Hezel. *Proc. 29th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* (N.Y., USA, 2002) p. 178.
- [10] J. Schmidt, A.G. Aberle, R. Hezel. *Proc. 26th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* (N.Y., USA, 1997) p. 13.
- [11] S.W. Glunz, S. Rein, W. Warta, J. Knobloch, W. Wettling. *Proc. 2nd World Conf. Photovoltaic Solar Energy Conv.* (Vienna, Austria, 1998) p. 1343.
- [12] K. Bothe, J. Schmidt. *J. Appl. Phys.*, **99**, 013 701(1) (2006).
- [13] Herguth, G. Schubert, M. Kaes, G. Hahn. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **16**, 135 (2008).
- [14] J. Schmidt, A. Cuevas. *J. Appl. Phys.*, **86**, 3175 (1999).
- [15] J. Adey, R. Jones, D.W. Palmer, P.R. Briddon, S. Öberg. *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 055 504(1) (2004).
- [16] G.D. Watkins, W.B. Fowler. *Phys. Rev. B*, **16**, 4524 (1977).
- [17] M. Suezawa, A. Kasuya, K. Sumino, Y. Nishina. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **57**, 4021 (1988).
- [18] L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomezov, M.G. Sosnin, A.V. Duvan'skii. *Sol. St. Phenomena*, **178–179**, 178 (2011).
- [19] L.I. Murin, T. Hallberg, V.P. Markevich, J.L. Lindstrom. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 93 (1998).
- [20] J.D. Weeks, J.C. Tully, L.C. Kimerling. *Phys. Rev. B*, **12**, 3286 (1975).
- [21] B.N. Mukashev, Kh.A. Abdulin, Yu.V. Gorelinskii. *Phys. Usp.*, **43**, 139 (2000).
- [22] G. Davies, E.C. Lightowers, M.F. Thomaz, L.C. Wilkes. *Semicond. Sci. Technol.*, **3**, 608 (1988).
- [23] L.I. Khirunenko, M.G. Sosnin, Yu.V. Pomezov, L.I. Murin, V.P. Markevich, A.R. Peaker, L.M. Almeida, J. Coutinho, V.J.B. Torres. *Phys. Rev. B*, **78**, 155 203(1) (2008).
- [24] D. Wauters, P. Clauws. *Mater. Sci. Forum*, **258–263**, 103 (1997).
- [25] L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomezov, M.G. Sosnin, N.V. Abrosimov, M. Höhne, W. Schröder. *Physica B*, **273–274**, 305 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

## Optical properties of silicon with high boron content

*L.I. Khirunenko, Yu.V. Pomozov, M.G. Sosnin*

Institute of Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kiev, Ukraine

**Abstract** A new absorption band situated near  $1026.7\text{ cm}^{-1}$  is detected in Si with high oxygen and boron content subjected to light illumination with intensity of  $70\text{--}80\text{ mW/cm}^2$ . It was shown that both oxygen and boron are the component of the defect to which found band corresponds. It was revealed that defect occurs in the presence of significant concentrations of free charge carriers, appearing upon the light illumination or during thermal treatments of silicon when a weak current was applied to the sample. The assumption is made that the formation of defect occurs both as result of direct interaction of components and through precursor of its stable form. The doping of silicon with germanium reduces the efficiency formation of defect to which found band corresponds.