

Влияние слабого магнитного поля на микромеханические и электрофизические характеристики кремния для солнечной энергетики

© В.А. Макара[¶], О.А. Коротченков, Л.П. Стебленко, А.А. Подолян, Д.В. Калиниченко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
01601 Киев, Украина

(Получена 8 декабря 2011 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Исследовано влияние постоянного магнитного поля (0.17 Тл) на микротвердость и кинетику спада фотопроводимости в кристаллах кремния, используемого в солнечной энергетике. Изучен характер изменения микромеханических и электрофизических характеристик в исследуемых образцах в зависимости от времени, прошедшего после завершения магнитной обработки. Полученные результаты обсуждаются с позиций магнитостимулированных процессов, протекающих в подсистеме структурных дефектов.

1. Введение

Исследование кремния, используемого для солнечной энергетики, является актуальным для решения ряда фундаментальных и прикладных задач этой отрасли [1,2]. Данный материал применяют для изготовления элементов, которые в процессе эксплуатации довольно часто находятся в экстремальных условиях внешних воздействий, в частности при воздействии магнитных, радиационных и других полей. Если учесть, что кремний при этом является источником автономного энергопитания, то даже незначительное изменение механических и электрофизических свойств указанного материала под действием различных внешних факторов становятся существенными, а их исследование является целесообразным. В последнее время широко изучается влияние магнитных полей, в том числе слабых магнитных полей (индукция $B \lesssim 1$ Тл), на физические характеристики слабомагнитных материалов с различным типом химических связей [3–14]. Удельный вес указанных научных исследований на ковалентных кристаллах, в частности на кристаллах кремния, сравнительно мал. На кристаллах кремния для солнечной энергетики магниточувствительные явления вообще не изучались. Тот факт, что вопросы, касающиеся влияния магнитного поля на свойства и реальную структуру „немагнитных“ полупроводниковых кристаллов кремния для солнечной энергетики, являются практически неизученными, и делает их рассмотрение целесообразным и актуальным. Данная работа посвящена проблеме влияния слабого постоянного магнитного поля на микромеханические и электрофизические свойства кристаллов кремния для солнечной энергетики.

2. Методика эксперимента

В работе использовались бездислокационные образцы монокристаллического кремния для солнечной энергетики, выращенные по методу Чохральского на заводе

„Prolog Semicor Ltd“ [15]. Образцы имели проводимость p -типа и были легированы бором до удельного сопротивления $\rho = 5$ Ом · см. В качестве фактора воздействия на исследуемый кремний было выбрано слабое постоянное магнитное поле с индукцией $B = 0.17$ Тл. Время магнитной обработки (МО), или время выдержки образцов в магнитном поле, составляло 4–30 суток. Индикаторами стимулированных действием магнитного поля изменений служили микромеханические характеристики, в частности микротвердость, и электрофизические характеристики, а именно время релаксации фотопроводимости (РФП). Для измерения микротвердости использовался прибор ПМТ-3. Поскольку при измерении микротвердости необходимо учитывать неизбежный разброс полученных значений, для повышения точности и достоверности результатов на поверхность кремния при использованном режиме нагрузки на индентор наносилось не менее 10 отпечатков, по усредненным диагоналям которых рассчитывалась микротвердость. Относительная экспериментальная погрешность измерения микротвердости не превышала 3%. Определение микротвердости осуществлялось на контрольных образцах, прошедших магнитную обработку, после чего рассчитывалась величина относительного изменения микротвердости. Величина относительной микротвердости оценивалась как сразу после извлечения образцов из магнитного поля, так и через некоторое время после завершения МО. Таким образом, исследовался процесс релаксации измененной в магнитном поле микротвердости.

Схема экспериментальной установки для измерения кинетики затухания фототока в образцах кремния приведена на рис. 1.

Образец и сопротивление нагрузки размещались в ячейке 1. Импульсное освещение осуществлялось GaAs-светодиодом с длиной волны $\lambda = 950$ нм (2 на рис. 1) при прикладывании к нему импульсного напряжения от генератора 3 (Г5-54). Поскольку освещение контактов может привести к искажению измеряемой кинетики релаксации фототока, области контактов на исследуемом образце закрывались от падающего света

[¶] E-mail: knu-physmet@ukr.net

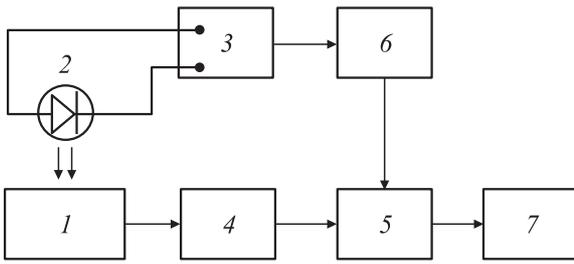


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для измерения кинетики затухания фототока: 1 — камера с образцом, 2 — GaAs-светодиод, 3 и 6 — генераторы прямоугольных импульсов, 4 — усилитель, 5 — АЦП, 7 — ЭВМ.

непрозрачным экраном. Сигнал U , снимаемый с нагрузочного сопротивления, после предварительного усиления широкополосным усилителем 4 подавался на вход аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) 5. С выхода АЦП оцифрованный сигнал подавался в электронно-вычислительную машину (ЭВМ), которая обрабатывала кривые релаксации фотопроводимости. Более подробно методика измерений описана в работе [16]. С целью проведения сравнительного анализа по влиянию магнитного поля на образцы кремния для солнечной энергетики в работе использовались результаты проведенных нами ранее исследований на кремнии электронного качества, который традиционно применяется для целей микроэлектроники. Образцы этого кремния, выращенные по методу Чохральского на заводе „Prolog Semicor, Ltd“ [15], имели так же проводимость p -типа и при выращивании были легированы бором до удельного сопротивления $\rho = 10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Экспериментальными исследованиями установлены следующие закономерности. Выдержка исследуемых в данной работе образцов кремния для солнечной энергетики в магнитном поле приводила к уменьшению микротвердости, т.е. сопровождалась появлением микромеханического эффекта (ММЭ) (рис. 2). Подобно ММЭ, обнаруженному на кремнии электронного качества [14], ММЭ в случае кремния для солнечной энергетики также через некоторое время t после проведения магнитной обработки релаксирует. Однако, если в первом случае ММЭ релаксировал в течение 5 суток, то на кремнии для солнечной энергетики время релаксации ММЭ составляет ~ 15 суток, т.е. время релаксации ММЭ в исследуемых образцах было в 3 раза больше по сравнению с таковым в кремнии электронного качества. Согласно существующим в литературе модельным представлениям и экспериментальным доказательствам, слабые магнитные поля стимулируют спин-зависимый процесс распада химических связей в структурных на-

нокластерах и последующий процесс модификации нанокластеров [4–14].

В случае с исследуемым кремнием это, вероятно, касается кремний-кислородных связей в оксидных преципитатах SiO_x , связей кремния с гидроксильными группами в силоксановых группах SiOH , связей кремния с легирующими примесями и т.п.

Согласно экспериментальным доказательствам и модельным представлениям, изложенным в [5–14], кроме распада химических связей действие магнитного поля стимулирует еще ряд процессов, в частности усиление диффузионной неустойчивости, усиление адсорбционных процессов, вследствие которых интенсифицируются междефектные твердотельные реакции. В случае полупроводниковых кристаллов кремния протекание указанных процессов может приводить к таким последствиям. Неравновесные собственные и примесные точечные дефекты, образующиеся в результате протекания спин-зависимого процесса распада химических связей в комплексах точечных дефектов, мигрируют в полях упругих напряжений в приповерхностной области полупроводника и вступают в твердотельные реакции, которые приводят к образованию новых комплексов, в частности кислородно-вакансионных комплексов (O-V и $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$), известных в литературе как A -подобные дефекты [7], и гидридных комплексов (Si-H). Не исключено, что связывание изолированных вакансий в комплексы O-V и $\text{Si}_x\text{O}_y\text{V}_z$, а также пассивация разорванных (напряженных) связей кремния водородом и образование гидридных связей (Si-H) приводят к уменьшению уровня зон сжатия и уровня внутренних напряжений и соответственно к уменьшению микротвердости. Как уже отмечалось, ММЭ постепенно (в течение 15 суток) релаксировал и микротвердость приобретала исходные значения. Последнее свидетельствует о том, что новая,

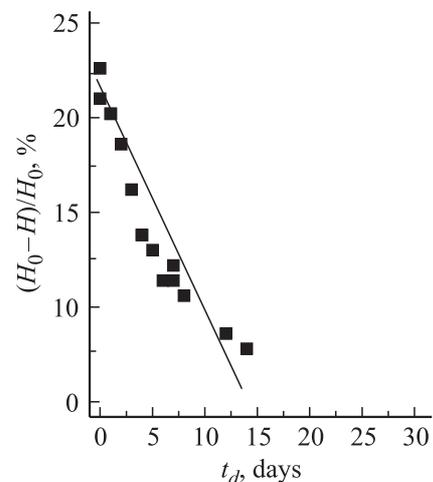


Рис. 2. Изменение микротвердости кристаллов кремния в зависимости от времени t_d после завершения магнитной обработки: $B = 0.17 \text{ Тл}$, $t_M = 7$ суток. H_0 — микротвердость контрольных образцов, H — микротвердость образцов после МО.

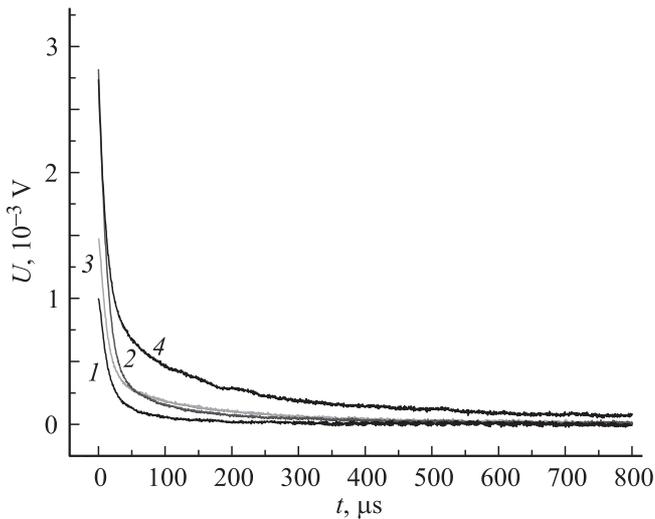


Рис. 3. Кривые релаксации сигнала фотопроводимости U контрольных образцов (1) и образцов, прошедших магнитную обработку: $B = 0.17$ Тл; $t_M = 4$ (2), 21 (3), 30 суток (4).

сложившаяся в образцах кремния под действием магнитного поля наноструктура является метастабильной и через некоторое время распадается.

При исследовании релаксации фотопроводимости (ФП) в кристаллах кремния было установлено, что кинетика спада ФП во времени $\sigma(t)$ (рис. 3, $U \propto \sigma$), как для исходных (контрольных) образцов, так и для образцов, прошедших магнитную обработку, характеризуется двумя компонентами релаксации — кратковременной (время τ_1) и долговременной (время τ_2), а полученные экспериментальные данные достаточно хорошо можно аппроксимировать зависимостью

$$\sigma(t) = \sigma_0 + \sigma_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \sigma_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

где σ_0 — проводимость образца в отсутствие света, $(\sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2)$ — проводимость образца при освещении.

Аппроксимация полученных экспериментальных кривых спада ФП формулой (1) позволила определить параметры τ_1 и τ_2 для образцов Si, выдержанных в магнитном поле различное время t_M (рис. 4). Характерно, что значение параметра кратковременной компоненты τ_1 измеренное непосредственно после завершения МО, было практически идентичным значению параметра в контрольных образцах кремния. В то же время наблюдалась существенная разница в значениях параметра долговременной компоненты τ_2 . В отличие от контрольных образцов, для образцов, подвергавшихся магнитному воздействию, характерным является существенный рост τ_2 при увеличении длительности магнитной обработки. Таким образом, особенностью спада ФП в условиях магнитного воздействия является изменение параметра долговременной компоненты РФП.

Вторая выявленная в работе особенность спада фотопроводимости заключается в том, что с увеличением

времени t_d , прошедшего после завершения МО, измененная в магнитном поле величина параметра долговременной компоненты РФП τ_2 постепенно возвращается к исходным значениям (рис. 5).

Как уже отмечалось, кратковременная компонента релаксации ФП в образцах, прошедших МО, фактически не изменяется во время пребывания в магнитном поле. Об этом свидетельствуют измерения параметра τ_1 , которые проводились сразу после извлечения образцов из магнитного поля. В то же время магнитное влияние сказывалось на параметре τ_1 через некоторое время после окончания действия магнитного поля (рис. 6). Как видно из рис. 6, по мере увеличения промежутка времени между завершением МО и измерением кривых спада ФП время τ_1 уменьшается. Через некоторое время

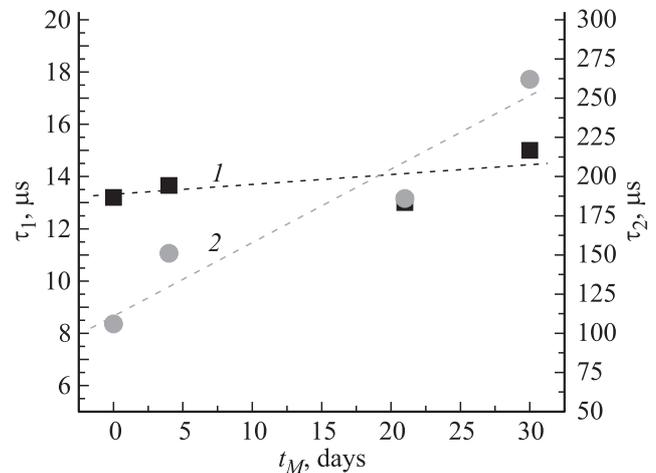


Рис. 4. Изменение параметров кратковременной (τ_1 , 1) и долговременной (τ_2 , 2) компонент времени релаксации фотопроводимости в образцах кремния в зависимости от времени их магнитной обработки t_M .

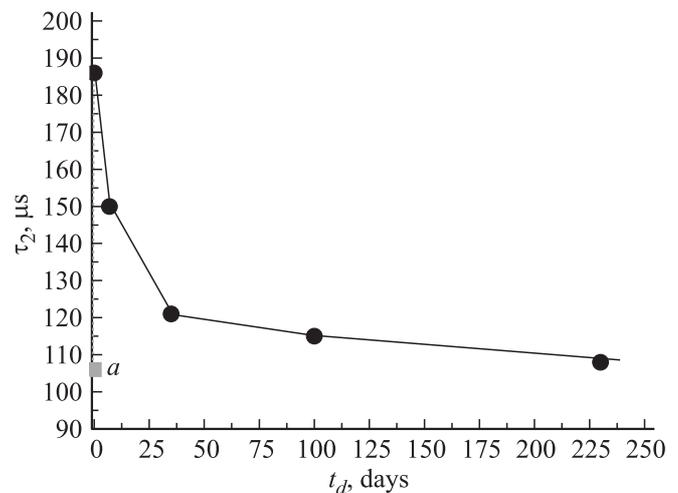


Рис. 5. Изменение параметра долговременной компоненты РФП после завершения магнитной обработки в постоянном магнитном поле: $B = 0.17$ Тл, $t_M = 21$ сутки. a — значение τ_2 для контрольного образца.

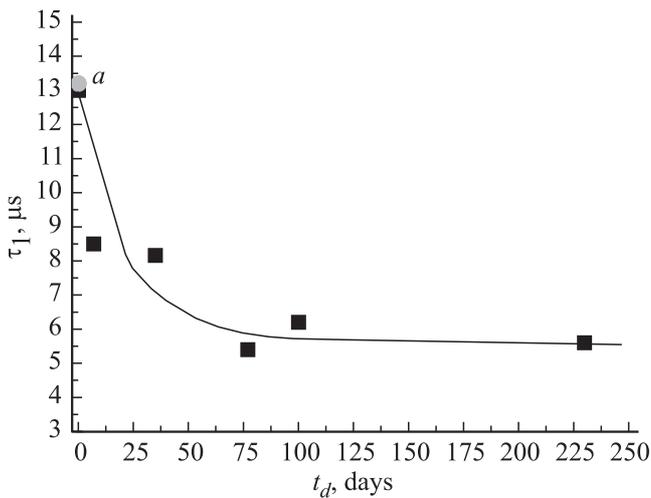


Рис. 6. Изменение параметра кратковременной компоненты РФП после завершения магнитной обработки в постоянном магнитном поле: $B = 0.17$ Тл, $t_M = 21$ сутки. a – значение τ_1 для контрольного образца.

после окончания действия магнитного поля ($t = 70$ суток) параметр кратковременной компоненты уменьшился в ~ 2.5 раза, после чего оставался неизменным в течение 230 суток.

Таким образом, влияние магнитного поля на кратковременную компоненту релаксации ФП проявляется в двух аспектах: во-первых, наблюдается своеобразный эффект „последствия“; во-вторых, параметр кратковременной компоненты существенно уменьшается. Метод измерения релаксации ФП позволяет выявить природу рекомбинационных центров, возникающих под действием магнитных обработок, соответственно позволяет прояснить основные механизмы возникновения в условиях магнитного воздействия локализованных поверхностных электронных состояний (ПЭС).

Проявление физических эффектов, которые обуславливают различную кинетику ФП, разными авторами трактуется по-разному. С точки зрения авторов работ [17–19], особенности кинетики фотопроводимости связаны с влиянием поля поверхностного барьера на рекомбинацию избыточных носителей заряда на поверхности и в приповерхностной области пространственного заряда (ОПЗ) полупроводника. Опираясь на указанную точку зрения, проанализируем ситуацию, которая реализуется в нашем случае. Поскольку фотопроводимость после МО изменяется, должна изменяться величина изгиба зон у поверхности образца. При барьерном механизме рекомбинации это изменение должно приводить к изменению времени жизни. Последнее мы и наблюдали экспериментально по изменению параметра долговременной компоненты релаксации ФП. Причинами изменения величины потенциального барьера на поверхности, согласно [18], могут быть: 1) перезарядка глубоких ловушек вблизи области пространственного заряда, 2) изменение концентрации заряженных лову-

шек в слое природного окисла благодаря внешним воздействиям, в частности благодаря фотохимическим и другим реакциям вблизи поверхности, которые приводят к изменению концентрации заряженных адсорбированных центров. Полученные нами результаты позволяют предположить, что из перечисленных выше механизмов определяющим в нашем случае является последний.

Действительно, экспериментальные данные, представленные в нашей предыдущей работе [14], свидетельствуют, что в приповерхностных слоях монокристаллического Si электронного качества сразу после завершения МО в 2–4 раза возрастает концентрация ионов щелочных металлов (K^+ , Na^+ , Ca^+), концентрация ионов алюминия и концентрация гидроксильных групп OH^- . Последнее объясняется усилением процессов адсорбции и геттерирования примесей магнитоактивированной поверхностью. Естественно предположить, что, подобно случаю кремния электронного качества, стимулированная магнитным воздействием особая активность поверхностных состояний кремния для солнечной энергетики также проявляется как в геттерировании магнитоактивированной поверхностью примесей из объема кристалла, так и при адсорбции примесей из окружающей среды. Адсорбированные и геттерированные магнитоактивной поверхностью заряженные примеси приводят к увеличению макроскопического рекомбинационного барьера и тем самым вызывают изменение изгиба зон. Последнее соответственно вызывает увеличение времени релаксации фотопроводимости. В электрическом поле потенциального барьера, создаваемого адсорбированными и геттерированными поверхностью ионами примесей, неравновесные электроны и дырки пространственно разделяются, а время их рекомбинации значительно возрастает согласно выражению

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\varphi}{k} T\right), \quad (2)$$

где τ_0 — время рекомбинации в однородном кристалле, φ — высота потенциального барьера, T — температура, k — постоянная Больцмана.

Итак, на наш взгляд, рост параметра долговременной компоненты ФП (τ_2) в кристаллах кремния для солнечной энергетики после магнитной обработки обусловлен появлением макроскопического рекомбинационного барьера, связанного с сильным изгибом зон у поверхности Si. Как уже отмечалось, через некоторое время после завершения магнитной обработки измененный в магнитном поле параметр долговременной компоненты релаксации ФП постепенно возвращается к исходным значениям. Последнее свидетельствует о постепенной релаксации макроскопического рекомбинационного барьера, возникшего под влиянием сильного изгиба зон. Таким образом, зарядовое состояние центров, ответственных за долговременную компоненту, является неустойчивым и со временем релаксирует. Напомним, что в качестве центров, о которых идет речь, выступают ионы примесей

щелочных металлов и алюминия, которые геттерируются из объема материала под действием магнитного поля. Вполне вероятно, что при увеличении времени, прошедшего после МО, указанные центры вступают в стимулированные магнитным полем междефектные реакции, например, в реакции с адсорбированными магнитоактивированной поверхностью из окружающей атмосферы гидроксильными группами, за счет чего их заряд нейтрализуется. Последнее и приводит к тому, что измененный в результате магнитного воздействия параметр τ_2 со временем возвращается к исходным значениям.

Проанализируем поведение параметра кратковременной компоненты релаксации ФП τ_1 . Если учесть, что кратковременная компонента соотносится с поверхностными электронными состояниями (ПЭС), то наличие эффекта „последствия“, т.е. эффекта, связанного с уменьшением времени релаксации ФП τ_1 лишь через определенное время после завершения магнитной обработки, указывает на следующее. Магнитное поле „запускает“ в действие несколько процессов. Один из них касается непосредственно поверхности. При этом процессы, относящиеся к поверхности, связаны с изменением ПЭС. В нашем случае эти процессы протекают с некоторым опозданием и приводят к эффекту „последствия“. Это в свою очередь свидетельствует о том, что стимулированные магнитным полем процессы структурной релаксации на поверхности исследуемых образцов являются более продолжительными по сравнению с процессами структурной релаксации, протекающими в его более глубоких приповерхностных слоях. Действительно, как показали измерения микротвердости, микромеханические характеристики приповерхностных слоев кремния изменяются непосредственно во время выдержки образцов в магнитном поле. Непосредственно в магнитном поле изменяется также и долговременная компонента РФП (τ_2), которая отождествляется с приповерхностным потенциальным барьером. В то же время кратковременная компонента спада ФП (τ_1) изменяется лишь через определенное время после окончания действия магнитного поля. Уменьшение параметра кратковременной компоненты τ_1 , являющегося индикатором изменения ПЭС, через определенное время после МО указывает на соответствующее возрастание со временем количества ПЭС. В свою очередь, увеличение ПЭС свидетельствует о возможности возникновения на свободной поверхности исследуемых образцов кремния, прошедших МО, оборванных связей, образующихся благодаря магнитоактивированному разрыву химических связей в нанокластерах структурных дефектов. Кроме того, процесс адсорбции, течение которого усиливается на магнитоактивированной поверхности, также приводит к возникновению новых энергетических уровней. Не исключено, что заряд адсорбированных магнитоактивированной поверхностью частиц изменяет поверхностный заряд. Действительно, известно, что адсорбированные молекулы воды на поверхности кремния образуют как

донорные, так и акцепторные уровни, а адсорбированный кислород образует акцепторные уровни [20]. Это, на наш взгляд, приводит к изменению поверхностного заряда и соответственно к изменению параметра кратковременной компоненты τ_1 . Следовательно, эффект „последствия“ и изменение параметра τ_1 могут быть связаны с протекающим после завершения МО процессом адсорбции на поверхности исследуемых кристаллов.

4. Заключение

Установлено, что постоянное магнитное поле вызывает в кремнии для солнечной энергетики появление магнитомеханического эффекта (эффекта изменения микротвердости в результате магнитного воздействия).

В работе исследован характер релаксации магнитомеханического эффекта, возникающего в исследуемых образцах кремния в результате магнитного воздействия.

Исследована кинетика спада фотопроводимости $\sigma(t)$ для образцов, прошедших магнитную обработку. Установлен характер зависимости кратковременной и долговременной компонент релаксации фотопроводимости от времени магнитной обработки.

В работе предложены физические механизмы, объясняющие выявленные в кремнии, используемом в солнечной энергетике, эффекты с точки зрения магнитоактивированных процессов междефектных преобразований.

Список литературы

- [1] М.М. Колтун. *Оптика и метрология солнечных элементов* (М., Наука, 1985).
- [2] А. Фаренбух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы. Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987).
- [3] В.И. Альшиц, Е.В. Даринская, Т.М. Перекалина, А.А. Урусовская. ФТТ, **29**, 467 (1987).
- [4] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН, **155**, 3 (1988).
- [5] В.М. Масловский, С.Н. Постников. *Матер. IV науч.-техн. сем. „Обработка импульсным магнитным полем (метод и техника)“* (Горький, София, 1989) с. 5.
- [6] В.Н. Бузыкин, О.И. Дацко, С.Н. Постников. *Электрон. обраб. материалов*, **2**, 16 (1993).
- [7] М.Н. Левин, Б.А. Зон. ЖЭТФ, **111** (4), 1373 (1997).
- [8] М.Н. Левин, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова. ФТТ, **45** (4), 609 (2003).
- [9] М.Н. Левин, А.В. Татаринцев, О.А. Косцов, А.М. Косцов. ЖТФ, **73** (10), 85 (2003).
- [10] Ю.И. Головин. ФТТ, **46** (5), 769 (2004).
- [11] Р.Б. Моргунов. УФН, **174** (2), 131 (2004).
- [12] А.Л. Бучаченко. ЖЭТФ, **132** (3), 673 (2007).
- [13] В.А. Макара, Л.П. Стебленко, А.М. Кордубан и др. В сб.: *Материалы и структуры современной электроники* (Минск, 2006) с. 189.
- [14] В.А. Макара, М.А. Васильев, Л.П. Стебленко, О.В. Коплак, А.Н. Курилюк, Ю.Л. Кобзарь, С.Н. Науменко. ФТП, **42** (9), 1061 (2008).
- [15] <http://www.semicor.ukrpack.net>

- [16] A. Podolian, V. Kozachenko, A. Nadtochiy, N. Borovoy, O. Korotchenkov. *J. Appl. Phys.*, **107**, 093 706 (2010).
- [17] Л.А. Балагуров, Э.М. Омеляновский, В.И. Фистуль. *ФТП*, **12** (5), 944 (1978).
- [18] В.Е. Лашкарев, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. *Неравно-весные процессы в полупроводниках* (Киев, Наук. думка, 1981).
- [19] Г.Г. Карева, П.П. Коноров. *ФТП*, **6** (2), 271 (1972).
- [20] Ж.М. Гаркуша. *Основы физики полупроводников* (М., Высш. шк., 1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of a weak magnetic field on the micromechanical and electrophysical characteristics of silicon for solar energy

V.A. Makara, O.A. Korotchenkov, L.P. Steblenko, A.A. Podolian, D.V. Kalinichenko

Taras Shevchenko Kiev National University,
01601 Kiev, Ukraine

Abstract The influence of a fixed magnetostatic field (0.17 T) on the microhardness and the kinetics of photoconductivity decay in solar silicon crystals was investigated. It was studied the variation of micro-mechanical and electrical characteristics of the samples investigated and in dependence on the time after the magnetic treatment. The results are discussed in terms of spin-dependent reactions in the subsystem of structural defects.