

## КЛАСТЕРНЫЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОВОДЯЩИХ КВАНТОВЫХ СТРУКТУР В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ ДЛЯ ГЕЛИОЭНЕРГЕТИКИ

**В.П. Ефимов**

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”  
Украина*

Поступила в редакцию 05.11.2009.

Рассматриваются физические процессы образования и управления кластерными объединениями в проводящих квантовых структурах в монокристалле кремния. Выделены основные радиационные процессы с пространственной изотропией вылета осколков ядер тяжелых элементов при их фотоделении для обработки кремниевых структур. На основе полученных экспериментальных результатов разработана схема кремниевого фотопреобразователя третьего поколения для гелиоэнергетики.

**Ключевые слова:** кластеры, квантовые структуры, фотопреобразователи, алмазоподобный углерод, осколки ядер.

Розглядаються фізичні процеси створення та управління кластерними об'єднаннями в електропровідних квантових структурах в монокристалічному кремнії. Виділено основні радіаційні процеси з просторовою ізотропією вильоту уламків ядер важких елементів під час фотоділення для обробки кремнієвих структур. На основі отриманих експериментальних результатів розроблено схему кремнієвого фотоперетворювача третього покоління для геліоенергетики.

**Ключові слова:** кластери, квантові структури, фотоперетворювачі, алмазоподібний вуглець, уламки ядер.

The physical processes of formation and control of the conducting quantum cluster structures in single-crystal silicon are considered. The main radiation processes with spatial isotropy of the escape of nuclei fragments of heavy elements in their photofission for processing silicon structures are determined. Based on the experimental results the scheme of the silicon photoconverters for third-generation solar energy have been designed.

**Keywords:** clusters, quantum structures, photoconverters, diamond-like carbon, fragments of nuclei.

### ВВЕДЕНИЕ

Необходимым условием аморфизации структуры c-Si-кристалла в процессе облучения является пространственное разделение вакансий и междоузельных атомов [1] (потеря дальнего порядка). Междоузельные атомы вследствие большой подвижности смещаются от места образования к стокам за очень короткое время, оставляя кластер так же достаточно подвижных первичных изолированных вакансий. Именно это обеспечивает накопление дефектов одного знака (вакансий или междоузельных атомов) до концентраций, необходимых для перехода монокристалла в аморфное состояние, иначе аннигиляция приводит к насыщению процесса накопления дефектов на уровне низких концентраций. При взаимодействии компонентов пар Френкеля как друг с другом, так и с легирующими примесями возможно образование комплексов вида вакансия-вакансия,

вакансия-примесь и междоузельный атом-примесь с образованием дивакансий  $V+V \rightarrow V_2$  и квазимолекул типа  $F+V \rightarrow (FV)$ , где  $F$ -атом примеси,  $V_2$  и  $(FV)$ -неподвижные центры [2]. Таким образом, устойчивый кластер, состоящий из  $V_2$  и  $(FV)$ -неподвижных центров, формируется из начального кластера подвижных вакансий. Основную роль играет смещение вакансий из первичного кластера в объем кристалла и образование вторичных дефектов за пределами исходного  $V$ -кластера (“разбегающийся” первичный кластер). При слабом смещении вакансий из первичного кластера образование неподвижных  $V_2$  и  $(FV)$ -центров происходит в основном в объеме первичного кластера (“застывающий” первичный кластер). Процесс перехода от простейших точечных дефектов типа дивакансий к кластеру (макроскопическая область повышенной их концентрации) происходит с ростом энергии дефектообразующей частицы. Энергия де-

фектообразующей частицы, при которой размер первичного кластера и концентрация вакансий в его ядре становятся промежуточной величиной между “разбегающимися” и “застывающими” кластерами, приближенно имеет смысл пороговой энергии образования устойчивых вторичных кластеров. Пороговая энергия первичного смещенного атома, образующего кластер, по оценкам разных авторов сильно различается по величине и составляет 5, 10, 20 – 40 кэВ [2]. Для перехода структуры кристалла в аморфное состояние необходима некоторая критическая концентрация дефектов, составляющая по дивакансиям  $7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  и по тетравакансиям  $4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [3]. Концентрация дефектов зависит от концентрации производимых смещений атомов решетки внутри скрытого трека осколков ядер тяжелых элементов и температуры образца во время его облучения [1]. Вытеснение узловой примеси из замещающего положения в междоузельное положение собственным междоузельным атомом (эффект Уоткинса) [4] приведет к резкому возрастанию их диффузионной способности [2]. На этой стадии имеет место миграция примесных атомов, оказавшихся в диффузионно-активном состоянии к стокам, в которых примесь опять переводится в неподвижное состояние за счет взаимодействия (растворения) междоузельных атомов и примеси с радиационно введенными точечными дефектами вне разупорядоченной области скрытого трека. При последовательном захвате вакансий и междоузельных атомов на атомах примеси (центры рекомбинации) происходит их аннигиляция. В периферической части разупорядоченной структуры образуется сложная оболочечная структура, состоящая из атомов примеси и их комплексов, часть которых проявляет электрическую активность, меняя концентрацию основных носителей заряда. В кремнии реализуется два предельных случая, соответствующие двум типам исходных вакансионных кластеров. При малой концентрации вакансий в ядре исходного кластера ( $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) реализуется “разбегающийся” тип кластера за пределами исходного  $V$ -кластера. Напротив, при большой концентрации вакансий в ядре исходного кластера ( $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) реализуется

“застывающий” тип кластера с образованием неподвижных  $V_2$  и  $(FV)$ -центров в основном объеме исходного кластера. Это связано с ограниченной возможностью смещения вакансий за пределы исходного  $V$ -кластера [2]. Реализация процесса смещения вакансий исходного  $V$ -кластера возможна вследствие диффузии первичных радиационных дефектов при температурном отжиге в процессе облучения  $c$ -Si-кристалла. Напротив, при отжиге  $c$ -Si-кристалла после облучения при ликвидации радиационных точечных дефектов в его матрице для восстановления в ней исходного удельного сопротивления происходит уплотнение  $(FV)$ -центров, а затем с повышением температуры отжига происходит рассасывание области повышенной концентрации легированной примеси в  $c$ -Si-кристалле (см. рис. 3). Поэтому частичный отжиг должен вестись одновременно с процессом облучения осколками ядер  $^{238}\text{U}$ . После формирования области повышенной концентрации легированной примеси производится окончательный отжиг кристалла. Это позволит обеспечить формирование проводящих квантовых структур в  $c$ -Si-полупроводнике.

Влияние ионизации при облучении кристалла многозарядными ионами, вызывает изменение зарядовых состояний реагирующих дефектов, что приводит к изменению скоростей накопления комплексов дефектов. Ионизация меняет параметры диффузии атомов химических примесей, что сказывается на скорости введения дефектных комплексов. При больших плотностях ионизации возможно локальное выделение энергии на дефектном комплексе при рекомбинации на нем электронно-дырочных пар. Степень ионизации структуры кристалла определяется величиной зарядового состояния иона и наличием концентрации разорванных междоатомных связей, снижающей сток заряда из объема полупроводника для возникновения кулоновского взрыва с целью увеличения глубины образования проводящей квантовой структуры в объеме кремниевого монокристалла.

Исследования физических процессов образования и управления кластерными объединениями в монокристаллическом кремнии для создания фотопреобразователей третьего поколения являются целью данной работы.

### ФОРМИРОВАНИЕ ЗОНЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА УКОРИТЕЛЕ ЭЛЕКТРОНОВ “КУТ-1” ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ

Размещение оборудования в зоне облучения ускорителя “КУТ-1” приведено на рис. 1. Электронный пучок через титановую фольгу толщиной 50 мкм выводится в атмосферу. На выходе ускоряющей секции установлена система сканирования электронного пучка, обеспечивающая на выходе мишенного комплекса (конвертора  $\gamma$ -квантов и вторичных электронов) большую площадь облучения.

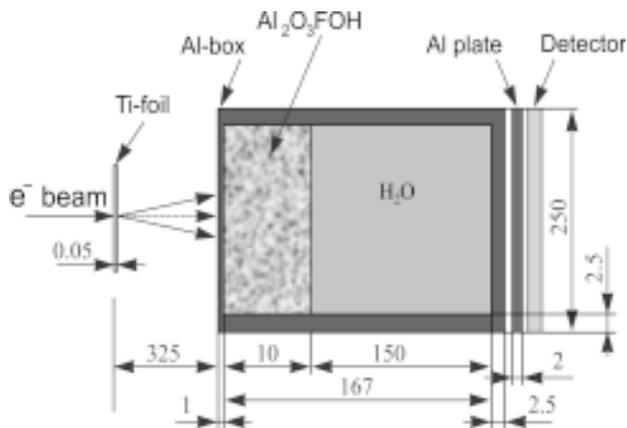


Рис. 1. Модификация геометрии зоны облучения с рассеивателями из алюминия толщиной 2 мм на ускорителе электронов “КУТ-1” ( $E_{max} = 12$  МэВ).

Спектр вторичных электронов в зоне облучения кристаллов на ускорителе “КУТ-1” для фрагментации монокристаллической кремниевой структуры (см. рис. 2).

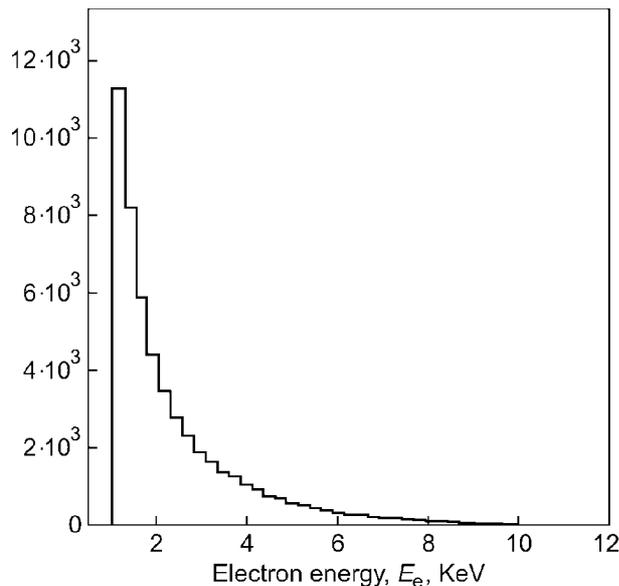


Рис. 2. Энергетический спектр вторичных электронов на ускорителе “КУТ-1” с рассеивателем из алюминия 2 мм. Число запусков  $10^7$ .

Образование кластеров и проводящих квантовых структур на ускорителе “КУТ-1” (см. рис. 3).

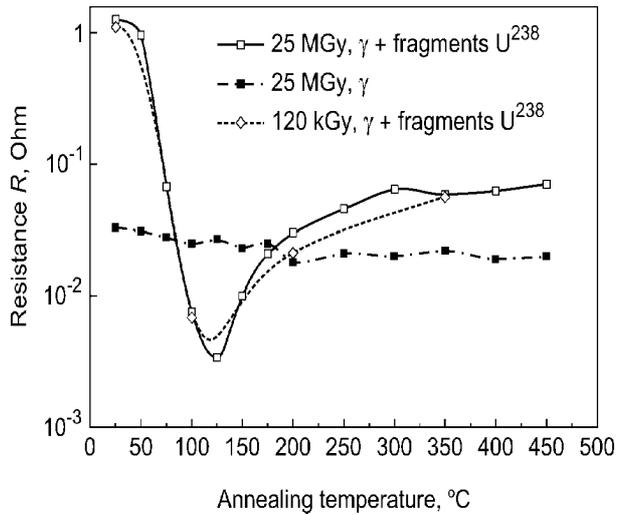


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления (c-Si)-полупроводника после его радиационной обработки различными дозами облучения от температуры отжига.

### ФОРМИРОВАНИЕ ЗОНЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА УКОРИТЕЛЕ ЭЛЕКТРОНОВ “ЭПОС” ДЛЯ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ

Размещение оборудования в зоне облучения ускорителя “ЭПОС” приведено на рис. 4. Система формирования электронного пучка на передней стенке мишенного комплекса аналогична системе, созданной на ускорителе электронов “КУТ-1”. На выходе мишенного комплекса установлен поглотитель энергии вторичных электронов из алюминия, необходимых для фрагментации структуры кристаллов.

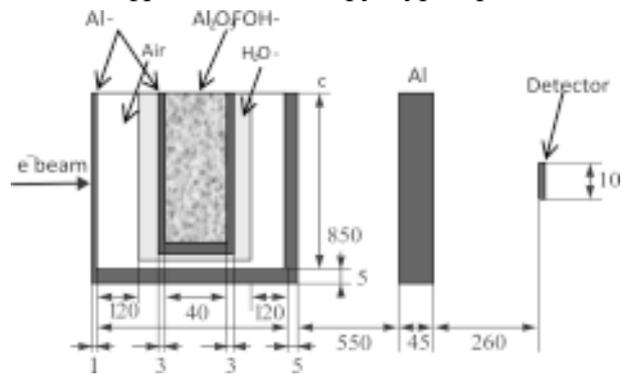


Рис. 4. Модель расчета зоны облучения кристаллов с поглотителем электронов на ускорителе “ЭПОС” ( $E_{max} = 26$  МэВ).

Спектр вторичных электронов в зоне облучения кристаллов на ускорителе “ЭПОС” для фрагментации монокристаллической кремниевой структуры (см. рис. 2).

мниевой структуры (см. рис.5). Видно, что энергия вторичных электронов после прохождения поглотителя не превышает 10 МэВ, что исключает процесс образования кластеров в кремниевой структуре электронами.

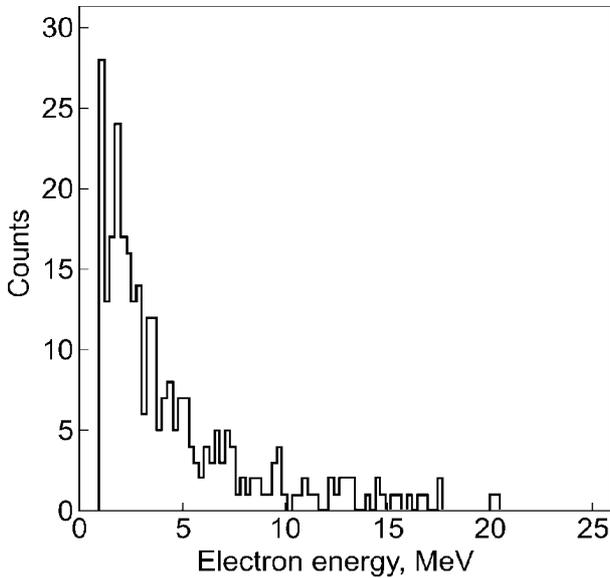


Рис. 5. Энергетический спектр вторичных электронов на ускорителе “ЭПОС” за конвертором и поглотителем электронов из алюминия 45 мм. Число запусков  $10^7$ .

Гамма-спектр в зоне облучения кристаллов на ускорителе “ЭПОС” для образования кластеров в монокристаллической кремниевой структуре (см. рис. 6). Отметим, что энергия  $\gamma$ -квантов после прохождения поглотителя из алюминия достаточна для фотоделения ядер урана-238 и образования кластеров.

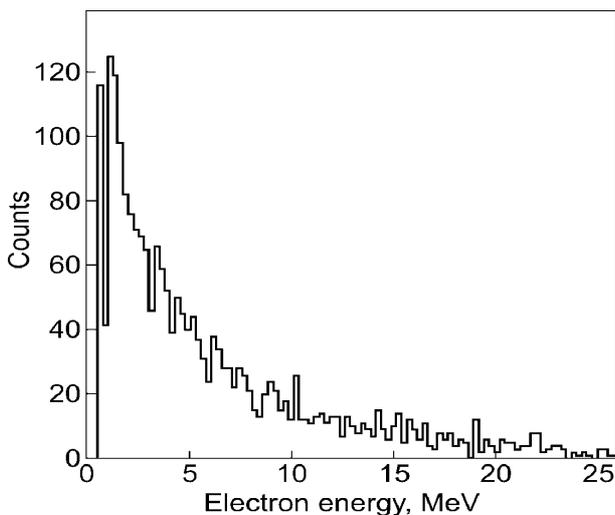


Рис. 6. Энергетический спектр фотонов на ускорителе “ЭПОС” за конвертором и поглотителем электронов из алюминия 45 мм. Число запусков  $10^7$ .

## ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И КВАНТОВЫХ СТРУКТУР

Комплексы кластеров [5,6] с атомами легированной примеси, часть из которых проявляет электрическую активность, увеличивают концентрацию неосновных  $p_i(n_i) \ll p(n) < p^+(n^+)$  носителей заряда в канале стока. Технологические процессы образования кластерных объединений в кремнии схематически представлены на рис. 7. На первой стадии производится деление ядер урана гамма-квантами для внедрения их осколков в структуру кремния, на второй стадии-формирование кластеров в объеме скрытого трека в структуре кремния. Далее производится формирование кластерных объединений и проводящих квантовых структур.

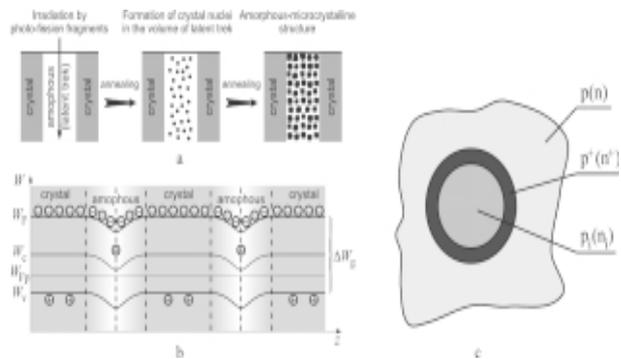


Рис. 7. Модель формирования аморфно-кристаллической структуры (а), энергетические зоны в монокристаллическом кремнии с р-структурой (b), образование барьера для основных и стока для неосновных носителей заряда (b, c).

На рис. 8 представлена зависимость разности удельных сопротивлений структуры с-Si-кристалла, облученной электронами ( $\gamma$ -квантами) и осколками ядер урана на ускорителе “ЭПОС” дозой 3600 Мрад, от температуры отжига. Величина разности сопротивлений менее нуля (кривая 1) указывает на то, что в квантовой структуре удельное сопротивление меньше, чем в матрице кристалла (вне области квантовых структур).

Как следует из рис. 8, граница температурного интервала сохранения квантовых структур, созданных осколками ядер урана в монокристаллическом кремнии, достигает  $180^\circ\text{C}$ . Температурный процесс отжига с-Si-кристал-

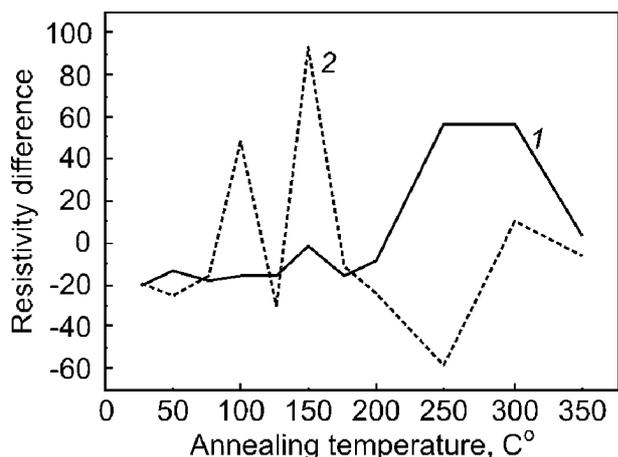


Рис. 8. Температурный режим квантовой структуры в c-Si-кристалле, облученного электронами и осколками ядер урана на ускорителе "ЭПОС". 1 – сторона входа в кристалл осколков ядер урана и электронов, 2 – сторона выхода электронов из кристалла.

ла для восстановления времени жизни неосновных носителей заряда приведен на рис. 9.

Для увеличения температурного интервала сохранения проводящих квантовых структур еще на величину  $\sim 150$  °C необходимо, чтобы частичный отжиг c-Si-кристалла проводился одновременно с процессом облучения его осколками ядер  $^{238}\text{U}$ . Процесс отжига c-Si-кристалла для полного восстановления времени жизни неосновных носителей заряда с сохранением проводящих квантовых структур, созданных кластерными образованиями, производится при температуре  $T \sim 300$  °C после окончания облучения кристалла.

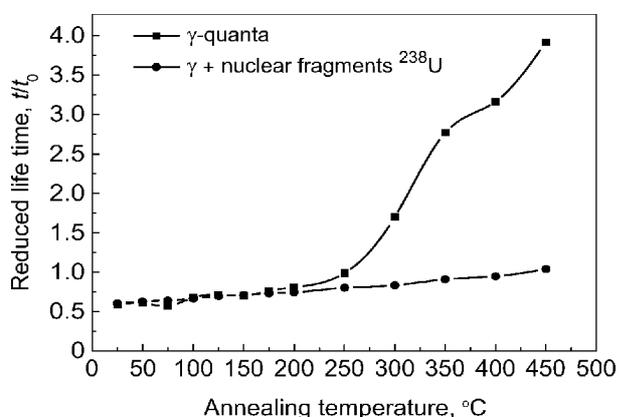


Рис. 9. Зависимость времени жизни носителей заряда в облученном c-Si-полупроводнике от температуры отжига.

## ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР

1. Фрагментация c-Si-структуры (частичный разрыв междуатомных связей электронами) для понижения стока заряда из объема кристалла при ионизации атомов кремния осколками ядер урана-238 (условие образования эффективного кулоновского взрыва).
2. Облучение легированной c-Si-структуры осколками ядер урана-238 при их фотоделинии для образования первичных кластеров (макроскопические области с повышенной концентрацией вакансий с атомами примеси).
3. Ограниченный по температуре ( $\sim 150$  °C) отжиг легированного c-Si-кристалла (термический нагрев) в течение всего процесса его облучения осколками ядер урана-238 для обеспечения смещения первичных кластеров с атомами примеси в область стока на периферию разупорядоченной структуры скрытого трека. Величина температуры отжига не должна приводить к ускоренной рекомбинации точечных дефектов во фрагментированной c-Si-структуре (восстановление междуатомных связей, разорванных электронами, см. п. 1). Процесс рекомбинации точечных дефектов при ограниченном термическом нагреве кристалла компенсируется процессом дефектообразования их электронами с энергией ниже порога образования кластеров ( $E_e \leq 10$  МэВ). Такие электроны находятся в потоке  $\gamma$ -квантов в зоне облучения кристаллов на ускорителе "ЭПОС", см. рис. 4, 5, 6. (Возникает самосогласованный процесс компенсации нарушения условия образования кулоновского взрыва).
4. Заключительный (полный) ( $\sim 300$  °C) отжиг легированного c-Si-кристалла для восстановления времени жизни неосновных носителей заряда до исходного значения в матрице полупроводника без отжига проводящих квантовых структур.

## ПРОСВЕТЛЯЮЩИЕ И ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Поскольку в используемом спектральном диапазоне от 0,35 до 1,1 мкм (основная интенсивность солнечного излучения в наземных условиях находится в спектральном интервале 0,4 – 1,8 мкм) коэффициент отражения чистого кремния принимает значения 33 – 54 %, то на его поверхность необходимо наносить просветляющие покрытия. Оптимальное однослойное покрытие снижает коэффициент отражения в этом интервале до ~10 %.

На рис. 10 и 11 представлены спектральные зависимости от температуры отжига коэффициента отражения кремниевых образцов *n*- и *p*-типа с квантовыми структурами и алмазоподобными углеродными *a*-C:(H, N) покрытиями [6].

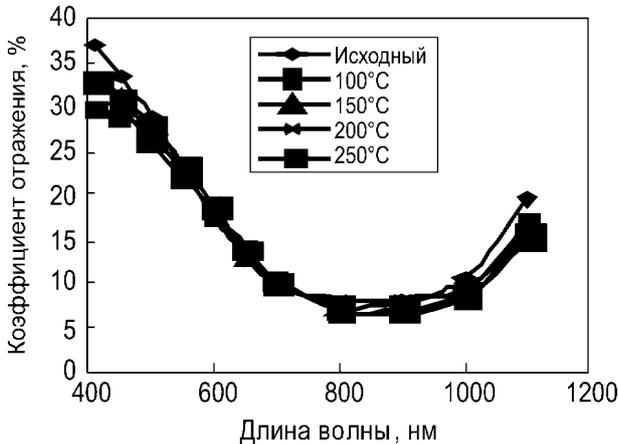


Рис. 10. Зависимости коэффициента отражения кремниевое образца *n*-структуры (зеркальная поверхность) с *a*-C:(H,N) покрытием от длины волны и температуры отжига.

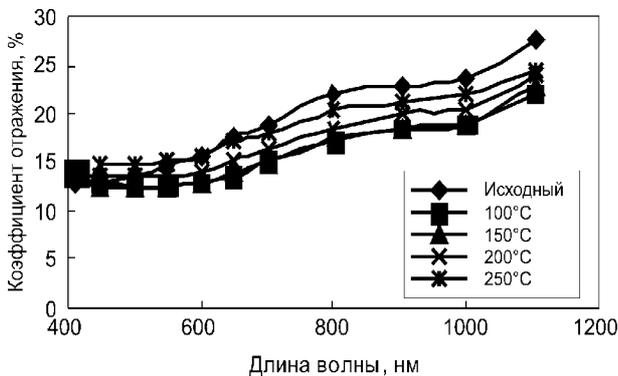


Рис. 11. Зависимости коэффициента отражения кремниевое образца *p*-структуры (шероховатая поверхность) с *a*-C:(H,N) покрытием от длины волны и температуры отжига.

При отжиге кремниевых образцов *n*- и *p*-типа с квантовыми структурами до темпе-

ратуры 250 °С дисперсионная зависимость коэффициента отражения в пределах ошибки измерений не изменилась, что свидетельствует о термической стабильности данной системы с просветляющими покрытиями. При температуре отжига 300 °С DLC-покрытие теряет адгезию и отслаивается от кремниевой структуры. Следовательно, нанесение DLC-покрытия должно быть конечным процессом после выполнения радиационных и термических технологических операций с кристаллом. Необходимо отметить, что максимальная рабочая температура кремниевых батарей составляет +70 °С.

## ПРОТОТИП КРЕМНИЕВОГО ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Фотоэлектрические преобразователи из монокристаллического кремния с гомогенным *p-n*-переходом занимают в настоящее время ведущее положение в применении их как в космических, так и в наземных условиях. Схема исходной конструкции прототипа фотопреобразователя с улучшенными характеристиками изображена на рис. 12.

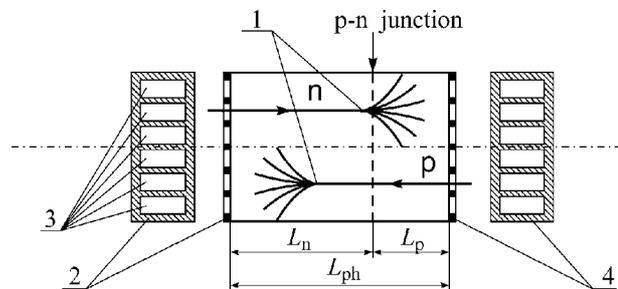


Рис. 12. Схематическое изображение прототипа *c*-Si фотопреобразователя с квантовыми нитями, созданными при пространственной изотропии вылета осколков в процессе фотоделения ядер <sup>238</sup>U.

Контакты на поверхности *c*-Si-фотопреобразователя (Al, Ag) наносятся с подложкой из Ti-Pd-Ag-слоев для улучшения адгезии, снижения коррозии и поверхностной рекомбинации.

## ВЫВОДЫ

Облучение кремния многозарядными тяжелыми ионами (осколками ядер урана-238) приводит к образованию барьера для основных и стока для неосновных носителей заряда, генерируемых в процессе фотоэффекта.

При отжиге в матрице кремния точечных дефектов Френкеля кластерные объединения с атомами примеси в квантовых структурах должны быть термически стабильны. Предлагается использовать совмещение процессов облучения с частичным отжигом в интервале промежуточных температур для увеличения миграции примесных атомов из центральной части разупорядоченной области на периферию скрытого трека. Результаты исследований физических процессов образования и управления кластерными объединениями в монокристаллическом кремнии открывают возможность создания фотопреобразователей третьего поколения для гелиоэнергетики.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dovbnya A.N., Yefimov V.P. Radiation Technologies in Formation of the Condensed State of Atomic Structure in Crystal Materials (Physical Methodology for Radiation Process Development)// Telecommunications and Radio Engineering. – 2008. – Vol. 67. – P. 1805-1826.
2. Винецкий В.Л., Кондрачук А.В. О пороге образования кластера радиационных дефектов в полупроводнике//ФТП. 1976.–Т. 10, Вып. 2. – С. 366-367.
3. Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В., Смирнов Л.С. Исследование дефектообразования в облученном ионами кремнии методом ЭПР //ФТП. – 1971. – Т. 5, № 9. – С. 1700-1705.
4. Взаимодействие заряженных частиц с твердым телом/Под ред. А.А.Писарева, В.В. Плетнева, В.Е. Юрасова. – М.: Высш. школа. 1994. – 752 с.
5. Dovbnya A.N., Yefimov V.P., Abyzov A.S., Rybka A.V., Zakutin V.V., Reshetnyak N.G., Blinkin A.A., Romas'ko V.P. Procedure of nanodimensional amorphous-microcrystalline structure formation by radiation in single crystal silicon// Problems of atomic science and technology. Series: Nuclear Physics Investigation (52). – 2009. – № 5 (63). – P. 67-74.
6. Довбня А.Н., Ефимов В.П., Абызов А.С., Рыбка А.В., Стрельницкий В.Е. Квантовые структуры в фотоэлектрических системах//Сб. научных трудов Международной научной конференции “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур”. – 2009. – Т. 2. – С. 506-509.

© В.П. Ефимов, 2009