

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева»
(Самарский университет)

Естественнонаучный институт

Физический факультет

Кафедра физики твердого тела и неравновесных систем

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

«ДЕГРАДАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОРИСТОМ КРЕМНИИ»

По направлению подготовки 03.03.02 Физика
(уровень бакалавриата)
Направленность (профиль) «Физика»

Обучающийся _____ А.С. Ерофеев
Руководитель ВКР
к.т.н., доцент _____ Н.В. Латухина

Реферат

Работа включает в себя: 44 страницы, 20 иллюстраций, 9 таблиц, 22 использованных источника.

Объектом исследования данной работы являются структуры для создания фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе пористого кремния.

Цель работы - исследование изменения свойств структур на основе пористого кремния, изготовленных по различным технологическим маршрутам после радиационного облучения.

Получены и исследованы структуры, содержащие слои пористого кремния до и после воздействия рентгеновским излучением с энергией 6,9 кэВ. Проведены исследования изменения характеристик структур. Измерены вольт-амперные и спектральные характеристики образцов. Сделан вывод о заметном влиянии облучения на характеристики структур.

Ключевые слова: ФЭП (фотоэлектрический преобразователь), пористый кремний (ПК), радиационная стойкость.

Содержание

Введение	4
ГЛАВА 1. Радиационная стойкость материалов	5
<i>1.1 Виды радиационного воздействия</i>	<i>6</i>
<i>1.2 Радиационная стойкость пористого кремния.....</i>	<i>7</i>
<i>1.3 Основные положения модели радиационной стойкости наноструктур на примере нанокристаллических материалов</i>	<i>8</i>
<i>1.4 Состав космических лучей на разной высоте.....</i>	<i>13</i>
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть	21
2.1 Изготовление образцов	21
2.1.1 Электролитическое травление	22
2.1.2 Диффузия	25
2.1.3 Нанесение контактов.....	26
2.2 Измерения спектральных и ВАХ-ик.....	28
2.3 Сравнение и анализ.....	28
Заключение.....	41
Список использованной литературы	42

Введение

Мир переходит в новую технологическую революцию. Уже созданы первые квантовые компьютеры, развиваются интеллектуальные системы. Космос будет играть далеко не последнюю роль. Для дальнейшего развития следует определить наиболее перспективные технологии для получения электричества в космосе. Солнечная энергетика наиболее предпочтительна.

Актуальной является задача исследования радиационной стойкости новых материалов для эффективных солнечных элементов (СЭ) космического базирования. Показано, что перспективным новым материалом для них является пористый кремний (ПК)

Радиационная стойкость важна для полупроводниковых приборов на основе пористого кремния, находящихся в горах, на борту космических аппаратов.

Цель работы – изучить процесс деградации пористого кремния при воздействии радиационного излучения.

Задачи:

- 1) Собрать и проанализировать научно-техническую литературу и базы данных по радиационной стойкости материалов
- 2) Изготовить комплект образцов структур с пористым кремнием
- 3) Измерить Вольт-амперные и спектральные характеристики.
- 4) Облучить образцы и рассчитать полученную дозу
- 5) Провести повторное измерение ВАХ и спектров отражения
- 6) Проанализировать полученные результаты

ГЛАВА 1. Радиационная стойкость материалов

Важным свойством материалов структурированных на нано уровне является радиационная стойкость (РС).

Под радиационной стойкостью обычно понимают неизменность параметров материала или прибора при облучении ионизирующим излучением. Это наиболее общее определение радиационной стойкости.

Предлагаю рассматривать её с двух позиций:

- ***стойкость по отношению к изменению структуры под действием радиации***, то есть стойкость по отношению к нарушению кристаллической структуры материала или другой начальной структуры;
- ***стойкость по отношению к изменению функциональных свойств материала***, что лишь косвенно может быть связано с процессом, описанном в предыдущем пункте.

Необходимо учитывать размерный порог наступления радиационной стойкости. Если не брать его в расчет, то на основе одного и того же материала можно сделать вывод как о наличии, так и отсутствии РС.

Существует ряд нанообъектов, обладающих повышенной радиационной стойкостью по отношению к скорости введения радиационных структурных нарушений. Препятствуют радиационным структурным нарушениям в материале следующие факторы: нанообъект медленно накапливает вводимые дефекты (этим характеризуются нанопорошки и нанопористые материалы) или восстанавливает свою структуру после или во время радиационного воздействия, например, происходит самозаживление углеродных нанотрубок при достаточно высоких температурах.

1.1 Виды радиационного воздействия

Облучение электронами

Чертами данного облучения является слабое повреждение кристаллической решетки, равномерная и относительно малая концентрация дефектных центров по всему объему образца. В следствие этого, облучение используется для изучения дефектов полупроводников из-за радиационного воздействия, энергии образования дефектов.

Электроны низких энергий (меньше 1 МэВ) образуют одиночные дефекты, помогают определить конфигурацию дефектных центров и их характер поведения под воздействием различных факторов. В то же время электроны высоких энергий (больше 1 МэВ) образуют не только точечные дефекты, но и их комплексы [1].

Облучение нейтронами

Нейтроны обладают высокой проникающей способностью из-за чего может происходить трансмутационное легирование с образованием радиационных эффектов. Используются нейтроны больших и малых энергий.

Облучение ионами

Ионное излучение методом ионной имплантации (управляемым легированием) образует радиационные дефекты. Ускоренные ионы затрудняют изучение структуры неравномерным образованием радиационных дефектов.

Облучение протонами

Большую долю космического излучения составляют протоны (около 85 %) и их влияние на структуру материала представляют практический интерес. При энергиях до 50 МэВ образуются группы первоначально смещенных атомов. После 50 МэВ становится возможным процесс трансмутационного легирования. Неоднородное распределение дефектов в глубине материала по ионному пути приводит к образованию простейших дефектов в начале пробега,

а в завершении протонного пути образуются группы дефектов или электроны задерживаются и превращаются в атом водорода.

1.2 Радиационная стойкость пористого кремния

Существует экспериментальный факт - наноструктурированные материалы обладают повышенной радиационной стойкостью. Ее явно можно проследить на примере пористого кремния (por-Si) в сравнении со стойкостью монокристаллических образцов (c-Si). Благодаря простоте технологии приготовления por-Si и его относительно интенсивной люминесценции, возможности использования в кремниевой технологии данный материал является весьма привлекательным для оптоэлектроники, фотовольтаики.

В работе [2] исследовано влияние ионизирующего облучения на собственные структурные и люминесцентные свойства por-Si. Толщина полученных нанопористых слоев на пластине монокристаллического кремния составила $4 \div 5$ мкм, пористость – 70%.

По мнению авторов [2], причина повышенной радиационной стойкости пористых слоев прежде всего связана с чрезвычайно развитой поверхностью por-Si (до $1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$) за счет образования нанокристаллов, границы которых могут выступать как область эффективного стока с последующей аннигиляцией радиационных дефектов. Также при взаимодействии высокоэнергетичных ионов с элементами пористой структуры возможна передача энергии не только отдельным атомам, но и целым кластерам. Подобный механизм приема энергии возможен ввиду изменения фононного спектра в кремниевых наноструктурах и также увеличивает радиационную стойкость.

Пористый кремний имеет хорошую радиационную стойкость в связи с:

- 1) Размером пор
- 2) Плотностью распределения пор
- 3) Ориентацией
- 4) Энергией связи в атомах пористой поверхности

5) Способностью к устойчивости при накоплении групп дислокаций

1.3 Основные положения модели радиационной стойкости наноструктур на примере нанокристаллических материалов

Анализ некоторых опубликованных работ показал, что существует два важных недостатка в существующей информации по радиационной стойкости нанообъектов. Часть содержит двоякие факты и соответственно такие же заключения, другая часть использует вольное определение понятия «радиационная стойкость», не беря за основу конкретную формулировку, которая необходима в разных классах наблюдаемых явлений. В частности, заключения делаются как по наблюдению структурных изменений, так и по изменению функциональных параметров. В последнем случае это может быть связано не только с изменением структурных параметров основного материала, но и с дополнительными факторами.

С другой стороны, нет четкого определения размерного порога, определяющего переход к наноразмерным материалам, обладающим повышенной радиационной стойкостью. Также это приводит к результатам, прямо противоречащим друг другу. Примером противоречивых результатов являются работы [2, 3], в которых показывается, что на пористом кремнии по сравнению с объемным материалом наблюдается увеличенная радиационная стойкость, тогда как на пористом фосфиде галлия при сравнимых условиях облучения такого явления не наблюдается.

Повышение радиационной стойкости с уменьшением размера порошкообразного кремния наблюдалось в работах [3, 4]. Это противоречие снимается, если учесть результаты работы [5], в которой показано, что нанесение на поверхность кремниевой пластины диэлектрической пленки SiO_2 приводит к уменьшению порога аморфизации и возможности фазового перехода монокристалл – аморфное состояние при меньших дозах, чем на пластинах без покрытия. Это происходит из-за пленки, которая вызывает в

приповерхностном слое сжимающие упругие напряжения, притягивающие вакансионные структурные дефекты. В этом случае аморфизация наблюдается даже при облучении легкими частицами, когда на образцах без покрытия аморфизация не достигается.

Таким образом, для реализации явления повышения радиационной стойкости у нанообъектов необходимо снижение размера нанообъекта ниже размерного порога. Только при выполнении этого условия эффект повышения радиационной стойкости будет наблюдаться. Этим и объясняется отсутствие повышения радиационной стойкости на пористом фосфиде галлия поскольку, видимо, в этом случае размерный порог не достигался.

Само явление повышения радиационной стойкости на монокристаллических нанообъектах можно объяснить моделью с учетом роли границы раздела нанокристаллит - интерфейс - внешняя среда.

Учитывая при накоплении радиационных дефектов, постоянно обращается внимание на то, что экспериментально исследуемые дефекты (точечные, комплексные) так или иначе являются следствием образования дальней пары Френкеля (ПФ), то есть пары вышедшего из узла решетки атома и образовавшейся вакансии, разделенных друг от друга расстоянием более десяти постоянных решетки. В этом случае формирование такой пары обычно связывают с передачей энергии и импульса от первично выбитого атома по плотно упакованному ряду атомов в кристаллической решетке. Если энергия, передаваемая выбиваемому из узла решетки атому мала, так что разделение между образующимися компонентами ПФ составляет всего лишь несколько постоянных решетки, то такие ПФ называют ближними. Они практически не наблюдаются экспериментально, поскольку аннигилируют за очень малый промежуток времени.

Представляется возможным рассмотрение структурной радиационной стойкости нанокристаллов связано с увеличением роли ближних ПФ при облучении нанокристаллов дефектообразующими квантами или частицами. Для нанокристаллов, размер которых не превышает нескольких постоянных

решетки, например, для типичных полупроводников, процесс образования ПФ сводится к тому, что ближние ПФ, естественно, остаются в пределах самого нанокристалла, а формирование дальних пар, реализующееся прежде всего за счет выход атома из узла решетки на расстояние, большее десяти постоянных решетки, происходит так, что краудсионное распространение образованного междоузлия стремительно останавливается на границе нанокристалла и краудсион перестает существовать. Дальнейшие действия выбитого атома делятся на три возможности.

Первая возможность - атом проникает через поверхность нанокристалла и покидает его. Вероятность такого исхода достаточно мала, поскольку при этом нужно рассматривать процессы, связанные с работой выхода частицы из материала. Вторая и третья возможности связаны либо с накоплением атомов на границе нанокристалла, либо с их отражением от границы. Однако и в том, и в другом случаях междоузельный атом, сохраняющий возможности теплового движения вблизи «родной» вакансии, с достаточной вероятностью аннигилирует, то есть в этом случае большинство образовавшихся ПФ можно отнести к типу ближних (рис. 1 а, б). Таким образом, структурная радиационная стойкость нанокристаллов определяется тем, что большинство образующихся при радиационном воздействии ПФ ведут себя как ближние пары, аннигилируют и не участвуют в изменении как структурных, так и других свойств наноматериала. При рассмотрении роли ближних ПФ следует иметь в виду, что в некоторых случаях их ролью в изменении структуры пренебречь нельзя. В непосредственной близости от области дефектообразования (канал протекания тока) образующиеся ПФ (с маленьким пространственным разделением) действуют упругие напряжения, сконцентрированные в области канала тока протекания, что приводит к накоплению части вакансий непосредственно в этой области.

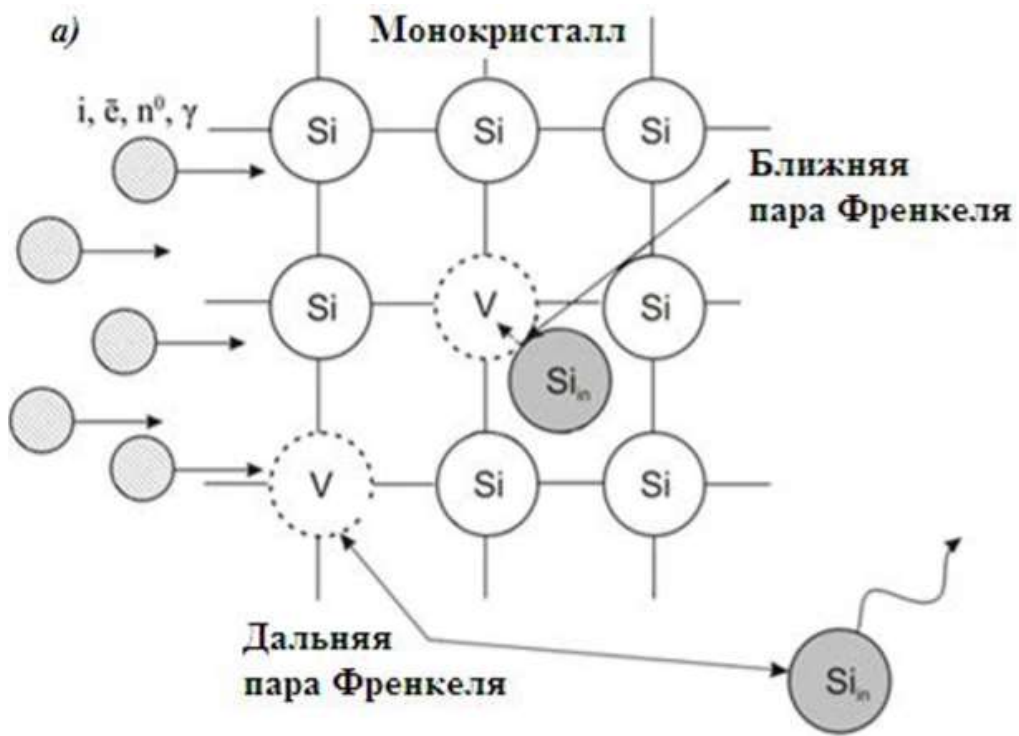


Рисунок 1 - Модель РС наноструктур. Образование дальней и ближней пар Френкеля в монокристаллическом кремнии

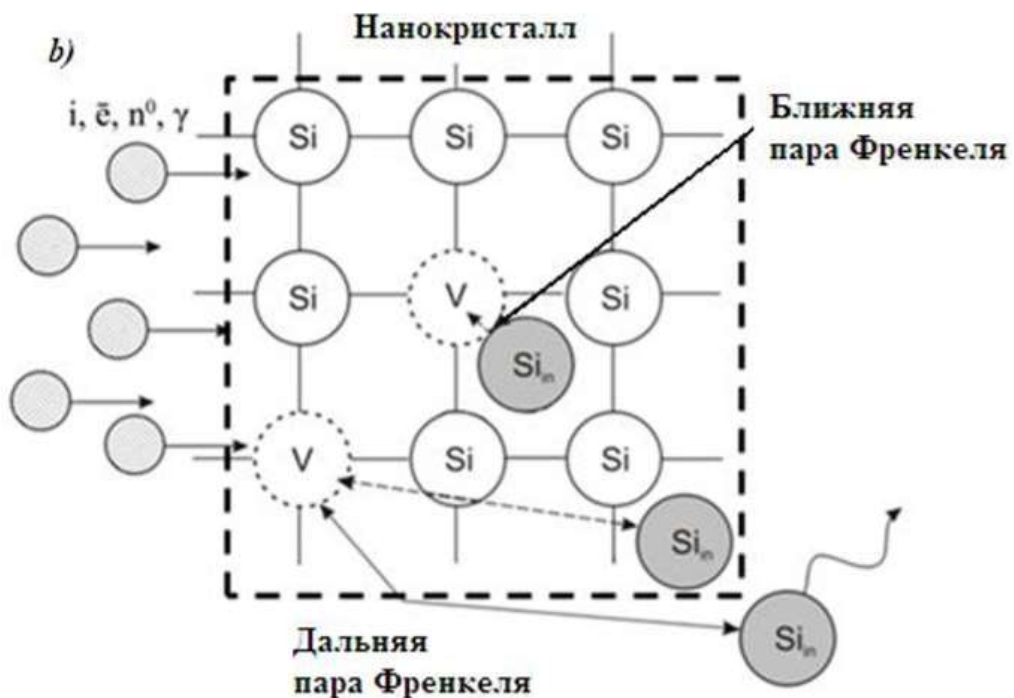


Рисунок 2 - Модель РС наноструктур. Рад. воздействие на нанокристаллит кремния. Пунктирной линия - граница нанокристаллита.

Для экспериментальной проверки модели радиационной стойкости наноразмерных объектов были выбраны тестовые структуры на основе

пористого кремния. Пористый кремний контролируемым образом позволяет варьировать размеры пор и кристаллитов между ними.

Проведено исследование деградации структуры образцов пористого кремния после облучения различными методами. Эксперименты по облучению пористого кремния ионами средних масс позволили получить следующий основополагающий результат. По достижению кристаллитами кремния в структуре размеров ~ 10 нм структурная радиационная стойкость образцов возрастает, что подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа. Однако результаты по облучению структур на основе нанокристаллитов кремния сходных размеров в аморфной матрице SiO_2 дают прямо противоположный результат: доза аморфизации на порядок ниже по сравнению с нанокристаллитами кремния вне матрицы окисла.

Проведена ИК-спектроскопия полученных образцов пористого кремния. На основании анализа представленных спектров показано, что их структура деградирует, однако наблюдается закономерность, что деградация минимальна при размере кристаллитов не более 10-20 нм. Также, образец с окисленным пористым кремнием, как рентгеноструктурного анализа, обнаружил минимальную РС из всей серии образцов. [9]

При кэВ образуются одиночные дефекты, а при МэВ появляются группы дефектов.

Сам механизм изменения пористого слоя протекает так:

- 1) Исходный пористый слой облучается рентгеновским излучением (допустим, еще могут быть электроны-протоны, ионы-тяжелые частицы)
- 2) Происходит «углубление» пор, т.е. поверхность, схожая с губкой для мытья посуды, становится с ещё большими по площади дырками, а в глубине происходит увеличение разветвленности и удлинение основных каналов (подобно росту корней дерева).
- 3) При дальнейшем облучении поры начинают разрушаться, т.е. поры начали «перекрывать» друг друга из-за очень большого размера и начинают образовываться пустые полости и «завалы» в глубине пор.

При облучении ионами или тяжелыми частицами происходит ионная имплантация, меняется сама структура поверхности.

Основные факторы, которые необходимо учитывать при исследовании радиационной стойкости кремния – энергия облучения, плотность потока частиц, внутренняя структура, рельеф поверхности, пористость.

1.4 Состав космических лучей на разной высоте

На планету падает множество излучений разной природы, часть блокируется магнитосферой и атмосферой, верхними и нижними слоями. Космические лучи (КЛ) приходят к нам как из нашей галактики (ГКЛ), так и из других галактик (ВГКЛ) и межгалактического пространства (МПКЛ). Это представлено на рис. 3. Пребывают в нашу солнечную систему и смешиваются с солнечным излучением (СКЛ). Стоит заметить, что СКЛ даже в период солнечных вспышек в 10^{12} раз меньше ГКЛ.

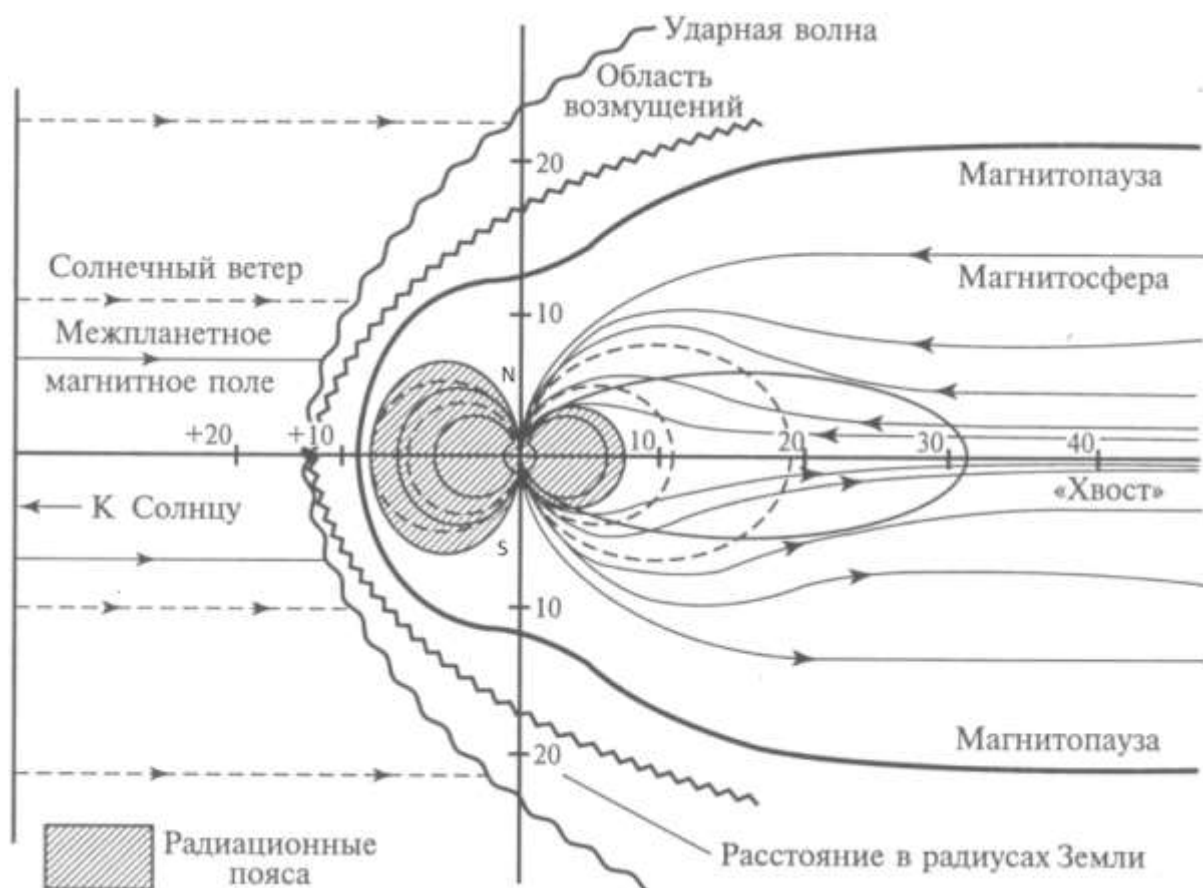


Рисунок 3 - Магнитосфера Земли

Околоземном пространстве часть КЛ отклоняется магнитосферой. В частности, СКЛ «обдувают» землю потоком частиц образуя позади планеты хвост. Со стороны Солнца магнитное поле приблизительно тянется на 70000 км. Электроны, и протоны, и альфа-частицы, направляемые магнитосферой и атмосферой Земли, двигаются к земным полюсам или полярным шапкам. Гамма-частицы не отклоняются и проходят во внутренние слои атмосферы. Попадая в атмосферу, частицы, составляющие излучение, первичная компонента, начинают терять свою энергию, растрачивая её на бесчисленное число столкновений с ядрами атомов воздуха. Получаемые «осколки», приобретая часть энергии изначальной частицы, начинают разрушать и ионизировать другие атомы газов и воздуха, испытывать каскадные ядерные превращения, названные вторичным излучением или вторичной компонентой. Оставшиеся частицы, попадая на земную поверхность и реагируют с окружающей средой.

Вокруг Земли существуют области, задерживающие большие количества частиц КЛ, заставляя их двигаться от полюса к полюсу по замкнутым траекториям – (Естественные) радиационные пояса Земли (ЕРПЗ или РПЗ) или пояса Ван-Алена. Различают внутренний и внешний РПЗ. Внутренний имеет максимальную плотность частиц, преимущественно из протонов, над экватором на высоте 3500 км, внешний слой – электронный, 22000 км.

При воздействии КЛ, кроме ионной имплантации, возникают дислокации. Энергия образования вакансии самая низкая, следом образовывается междоузлие. Поэтому самым распространённым дефектом является пара Френкеля. Однако благодаря большой плотности частиц с различной энергией происходит быстрое накопление устойчивых пар Френкеля и образуются группы дислокаций - обедненные области. Их наличие на ряду с изменённой жесткой компонентой (первичная компонента) космического излучения структурой пористого слоя сильно влияет на «сквозную проходимость».

При изучении причин деградации возникла необходимость более глубокого понимания, какое влияние имеют частицы в зависимости от их энергии. Привожу ниже сборные таблицы 1,2,3,4,5.

Таблица 1 - Воздействие частиц в зависимости от их энергии

Частица	Энергия	Воздействие
Электрон	Меньше 1 МэВ	Начало образования вакансии и междоузельного атома
	Больше 1 МэВ	Образование точечных дефектов и их комплексов
Протон ¹	Меньше 50 МэВ	Повышенная вероятность создания большого числа первично смещенных атомов (за счет упругих рассеян. на ат. и ядрах в-ва)
	Больше 50 МэВ	Возможен процесс трансмутационного легирования (за счет ядер. реакций)
Нейтрон	(0-15) МэВ (усреднено 2 МэВ)	Равномерное дефектообразование по объему образца
Ион	Больше 10 МэВ	Образование линейных дефектов и структурных нарушений, ухудшение транспортных свойств носителей в полупроводниках

¹ Вдоль линии пробега образуются точечные и одномерные дефекты, а в точке окончания пробега образуются кластеры или атомов Водорода с захватом электронов.

Таблица 2 - Скорость удаления носителей заряда (V_d^2) при облучении разными частицами, температура среды 300К

Частица	Энергия, МэВ	Доза (Φ), см^{-2}	V_d , см^{-2}
α	1.7	$2 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^4$
Электрон	1	10^{14}	7.8
Протон	1	-	0.01-0.1
Нейтрон	8	$6 \cdot 10^{14}$	200-350

Наиболее важны данные влияния частиц на спутник, пористый кремний в основе солнечных элементов будет располагаться на таких же высотах.

Таблица 3 - Состав потока частиц на спутник

Источник	Состав излучения	Энергия	Примечания
Естественные радиационные пояса Земли (ЕРПЗ)	Электроны, протоны	0.04-7 МэВ, 0.1-400 МэВ	-
Солнечные космические лучи (СКЛ)	Протоны, ионы	0.1-200 МэВ, 1-800 МэВ/н	заряд ядра $Z = 2 \dots 92$
Галактические космические лучи (ГКЛ)	Протоны, ионы	0.1-1000 МэВ, $10 - 10^5$ МэВ/н	заряд ядра $Z = 2 \dots 92$
Плазма	Электроны, протоны	$0.1 - 27.5 \cdot 10^3$ эВ, $0.1-28 \cdot 10^3$ эВ	-
Верхняя атмосфера	атомы	699-1622 К	N_2 , N, O_2 , O, He, H, Ar

² $V_d = \frac{n_0 - n}{\Phi}$, где n_0 , n – концентрация частиц до и после облучения, Φ - доза

Таблица 4 - Усредненные параметры потоков частиц космических лучей, радиационных поясов Земли и горячей магнитосферной плазмы

Источник	Состав излучения	Энергия, МэВ	Плотность потока, $\text{м}^{-2} * \text{с}^{-1}$
Галактические космические лучи (ГКЛ)	Протоны, ядра Гелия и более тяжелые ядра	10^2-10^{15} (для всех групп ядер)	$1.5*10^4$ $1.0*10^3$ $1.2*10^1$
Солнечные космические лучи (СКЛ)	Протоны	$1-10^4$	10^7-10^8
Радиационные пояса Земли (РПЗ)	Протоны,	1-30 Больше 30	$3 * 10^{11}$ $2 * 10^8$
	Электроны	0.1-1.0 Больше 1.0	$1*10^{12}$ $1*10^{10}$
Горячая магнитосферная плазма	Протоны, электроны	$10^{-3}-10^{-1}$	$10^{11}-10^{14}$

Таблица 5 - Распределение частиц от высоты

Излучение	Плотность потока, частица/см ² *с	Энергия, эВ	Состав излучения	Высота, км //примечание
СКЛ, ГКЛ, МПКЛ	-	-	Электроны (очень много), протоны (много), ядра He, позитроны (и e ⁻), фотоны (много)	0-250, // 1 - 13км облака
Первичная компонента КЛ (не достигает земли, остановка на 20-30 км), Вторичная комп. КЛ (пик на 20-30 км). СКЛ, ГКЛ (мало)	-	-	e ⁻ , p, фотоны	10-50, Стратосфера // 1 - 13км облака 25км – озоновый слой, фильтрует частицы,
СКЛ, ГКЛ, МПКЛ (мало)	-	-	e ⁻ , p, фотоны	50-85, Мезосфера // Озон поглощает ультрафиолет.
СКЛ, ГКЛ, МПКЛ,	-	-	e ⁻ , p, ядра He (много), H (много),	85-800, Термосфера (ионосфера)

ВГКЛ	-	-	фотоны	// (Преобладает Н, Не), 100км-... Появляется внешнее магн. поле Земли, отклоняющее тяжелые составляющие (ядра, Не и тяжелее), Орбита МКС (350-400км)
	-	-		
	-	-		
	-	-		
	$10^{11}-10^{14}$	$e^-: 10^{-3}-10^{-1}$ МэВ		
	$10^{11}-10^{14}$	$p: 10^{-3}-10^{-1}$ МэВ		
	-			
СКЛ, ГКЛ, МПКЛ, ВГКЛ	-	-	e^- (много) и p (много) (рад поясов), ядра Не, Н, фотоны	800-1600, Начало экзосферы // 800 -20.000км - экзосфера Солнечно-синхронная орбита (800-1000км)
	-	-		
	-	-		
	-	-		
	-	-		
СКЛ, ГКЛ, МПКЛ, ВГКЛ	-	$p: \sim 10$ МэВ (макс. 1000 МэВ)	e^- высоких эн (рад пояса на высоте 4.000 км), p низких эн. (очень много), ядра Не, Н, фотоны	1600-4000, // 4.000км – внут. рад пояс Земли (преимущественно из протонов)
	-	$e^-: 100$ кэВ		
	-	-		
	-	-		
	-	-		
СКЛ (сильно влияют на	$1 \cdot 10^{10}$	$e^-: \sim 10$ кэВ (макс. 40кэВ)	протоны высоких эн. (17.000	4000-17000, //

внеш. рад пояс Земли), ГКЛ, МПКЛ, ВГКЛ,	$5 \cdot 10^9$	e^- : >40кэВ на высоте 17.000км	км), ядра He (солнечных вспышек), H	10.000 -13.000км – максимум. потока протонов (эн. > 100 МэВ). Выше 13.000км начинается внеш. рад пояс 17.000км – внеш рад пояс Земли (преимущественно из электронов)
	$2 \cdot 10^8$	p : >30МэВ		
	$1.0 \cdot 10^3$	He: 10^2 - 10^{15} МэВ		
	$1.2 \cdot 10^1$	Более тяжелые ядра: 10^2 - 10^{15} МэВ		
	-	-		
СКЛ (много), ГКЛ, МПКЛ, ВГКЛ	10^7 - 10^8	p : 1 - 10^4 МэВ	Протоны выс. эн, ядра He, H	17000-50000 // 20.000км – конец экзосферы Орбита спутников ГЛОНАСС (19100км), Геостационарная орбита (35790), Высокоэллиптич. орбита спутника типа «Молния» (500-39660, км)
	$1.5 \cdot 10^4$	p : 10^2 - 10^{15} МэВ		
	-	e^- : 1 - 10^{15} МэВ (примерно)		
	$1.0 \cdot 10^3$	He: 10^2 - 10^{15} МэВ		
	$1.2 \cdot 10^1$	Более тяжелые ядра: 10^2 - 10^{15} МэВ		
	-	-		
СКЛ (много), ГКЛ (средне), МПКЛ (средне),	10^7 - 10^8	p : 1 - 10^4 МэВ	p и ядра He (солнечных вспышек), H, e^-	50000-... 65.000 – конец внешнего ЕРПЗ
	$1.5 \cdot 10^4$	p : 10^2 - 10^{15} МэВ		
	-	e^- : -		

ВГКЛ (мало)	$1.0 \cdot 10^3$	He: 10^2 - 10^{15} МэВ		
	$1.2 \cdot 10^1$	Более тяжелые ядра: 10^2 - 10^{15} МэВ		
	-			

Полученные таблицы необходимо экспериментально дополнять и уточнять.

ГЛАВА 2. Экспериментальная часть

2.1 Изготовление образцов

Изготовлены были образцы структур с текстурированной поверхностью.

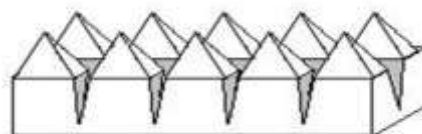
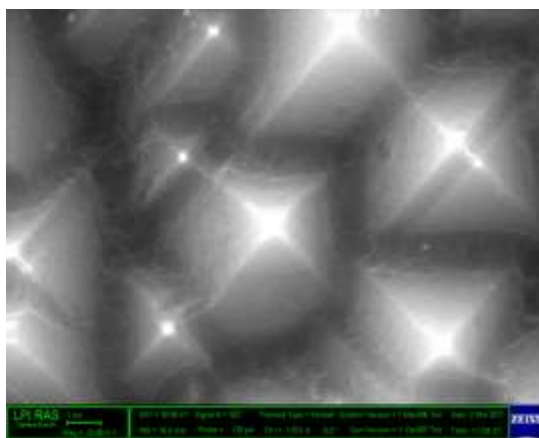


Рисунок 4 - РЭМ-изображение текстурированной поверхности со щелевидными порами (слева) и схема образования пор (справа).

Исходным материалом (подложкой) является кремний. Обычно производство пластин кремния круглой формы, обрезанных до квадратной или прямоугольной формы, поликристаллические квадратные; размеры такой пластины составляют от 10 до 15 см, а толщина подложек от 200 до 350 мкм.

Сначала происходило электролитическое травление, затем диффузия и в заключение нанесение контактов термическим испарением в вакууме.

2.1.1 Электролитическое травление

Для образования пористого слоя были проведено травление. Пористость поверхности кремниевой подложки возникает за счет бомбардировки ионов в растворе электролита на основе фторида. Наиболее часто используемым компонентом электролита является плавиковая кислота (HF). Степень электрохимического травления определяется скоростью образования слоя и пористостью и, вместе с морфологией пор, зависит от типа и удельного сопротивления пластин, применяемой плотности тока и времени травления, а также состава электролита (концентрация HF в том или ином растворе), класс чистоты поверхности может влиять на процесс получения пористого кремния, и поэтому для некоторых практических применений может потребоваться предварительная очистка кремниевой пластины перед электрохимическим травлением [10]. Вторичные параметры включают температуру электролита и pH . Поверхность кремниевой пластины всегда будет покрыт тонкой оксидной пленкой. Оксидный слой удаляется погружением в HF .

На слаболегированных подложках кремния **p**-типа достаточно просто происходит формирование пористых слоев. Слабо легированные пластины **n**-типа имеют дополнительное требование, освещение задней или передней стороны пластины для анодного травления светом высокой интенсивности (при минимизации радиационного нагрева пластины и электролита). При излучении света генерируются электронно-дырочные пары, где дырки проникают в валентную зону кремния, что облегчает процесс электрохимического травления. При фронтальном освещении образуется псевдослойная структура, состоящая из очень тонкого микропористого слоя с высокой пористостью на поверхности над значительно более толстым (и с более низкой пористостью) макропористым слоем, относительная толщина которого зависит от интенсивности (и диапазона длин волн) света и относительного коэффициента поглощения пластины. Без освещения подложки для электрохимического

процесса потребуется более высокое напряжение, где в результате чаще всего получается макропористый слой с низкой пористостью.

Анодное травление может быть выполнено с использованием самого базового оборудования, такого как емкость, изготовленная из материала, который химически нейтрален к плавиковой кислоте и другим кислотам, с электродами и источником питания. Небольшие участки могут быть обработаны на пластинах детали с помощью подходящих методов маскирования, где весь ток направляется через открытую часть кремниевой заготовки. Однако, чтобы улучшить однородность слоя и проводить травление пластины большой площади воспроизводимым образом, необходимо преодолеть определенные требования и трудности. Схема горизонтальной электролитической ячейки представлена на рис. 5.

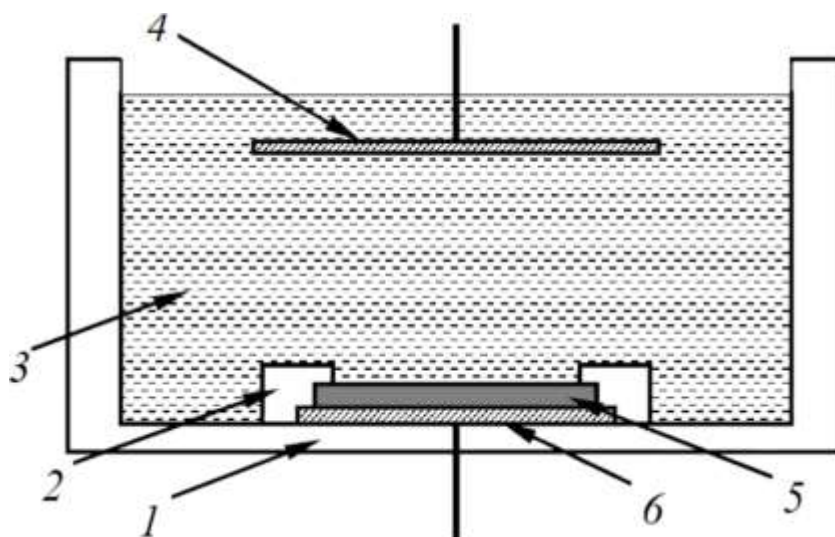


Рисунок 5 - Принципиальная схема однокамерной горизонтальной электролитической ячейки: 1 – фторопластовая ванна; 2 – герметичное кольцо; 3 – раствор электролита; 4 – электрод-катод (платиновый); 5 – кремниевая пластина; 6 – электрод-анод (алюминиевый) [13]

В данном случае ячейка предназначена для горизонтального травления и состоит из двух электродов – анода и катода – и ванночки с электролитом. Все конструктивные части ячейки выполнены из фторопласта (C_2F_4). Контактная площадка для размещения кремниевой подложки представляет собой алюминиевую пластину с круглым отверстием, смонтированную на фторопластовом пьедестале. Кремниевая пластина помещается в электролитическую ячейку так, чтобы возникал контакт алюминиевой пленки

на нерабочей стороне пластины с нижним металлическим электродом. Сверху пластина прижимается герметичным кольцом, которое не позволяет электролиту проникать под кремниевую пластину.

Схема вертикальной электролитической ячейки представлена на рис. 6.

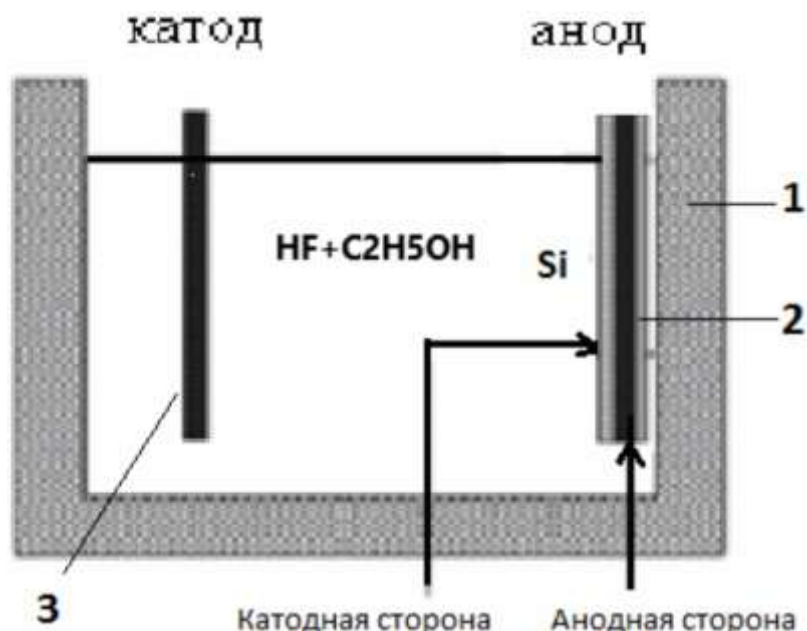


Рисунок 6 - Схема электролитической ячейки вертикального типа для формирования слоев пористого кремния: 1 - фторопластовая ванночка, 2 - кремниевая пластина, 3 - графитовый катод.

В качестве травильной смеси использовались $C_2H_5OH + HF$. Таблица 6 ниже показывает характеристики полученных образцов.

Таблица 6 - Некоторые характеристики полученных образцов

№	Поверхность	$m_{\text{догр}}$, г	t , мин	i , mA/cm^2
1	Текстурир.	0,395	10	10
2	Текстурир.	0,488	10	10
3	Текстурир.	0,477	10	8
4	Текстурир.	0,4993	10	10
5	Текстурир.	0,7078	10	10
6	Текстурир.	0,753	10	10

В качестве исходных использовались пластины монокристаллического типа с полированной или текстурированной поверхностью. Для получения фоточувствительных структур использовались образцы с мелкозалегающим (0.2 – 0.5 мкм) p -переходом на рабочей поверхности, заранее созданным диффузией донорной примеси.

В результате травления текстурированной поверхности пористый слой представляет собой систему параллельных столбиков с четырехгранными пирамидальными вершинами, отделенных друг от друга щелевидными порами, а на полированной поверхности получаем структуру с неупорядоченными углублениями. В то же время травление по глубине идет достаточно равномерно, образуя систему вертикальных параллельных пор глубиной в десятки микрометров. Толщина пористого слоя зависит от времени травления и плотности анодного тока. После завершения травления образцы очищались в плавиковой кислоте (HF), а затем в этаноле (C_2H_5OH) с целью удаления остатков травителя и продуктов травления.

2.1.2 Диффузия

В образцах создавался $p-n$ - переход диффузией фосфора из плёнки фосфорного диффузанта для стороны n -типа, состоящего из этилового спирта, ортофосфорной кислоты тетроэтоксисилана и азотной кислоты. На сторону p -типа наносилась плёнка из борного диффузанта ($C_2H_5OH:H_2O=1:1$ с 10-% примесью бора). Диффузия происходила в диффузионной кварцевой печи. Процесс диффузии для стороны p проходил 30 минут при температуре 950 ± 5 °C в среде воздуха. При таком режиме диффузии глубина залегания $p-n$ -перехода 0.2 мкм. Процесс диффузии для стороны n проходил 40 мин при температуре 950 ± 5 °C в среде воздух. После диффузии проводилось удаление фосфорносиликатного и боросиликатного стекол в HF . Кварцевая печь представлена на рис. 7.

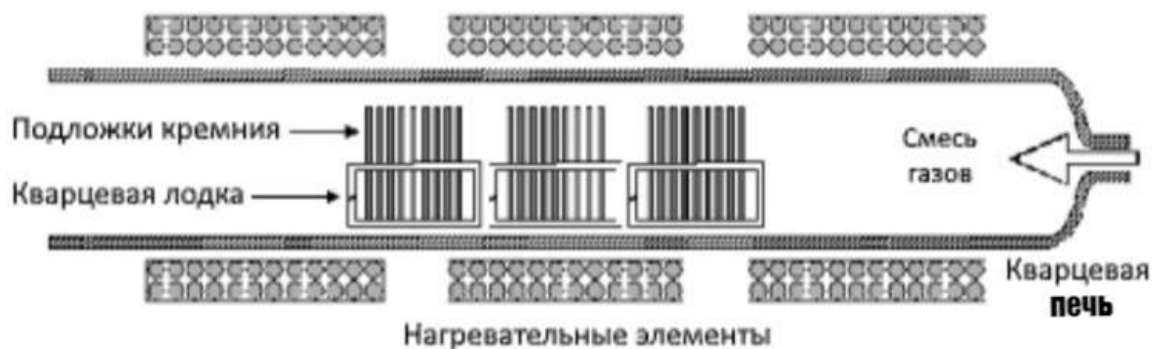


Рисунок 7 - Кварцевая печь для диффузии фосфора.

Кремниевые структуры, загруженные в специальные кварцевые лодочки, помещаются в кварцевую трубку, где путем резистивного нагрева резистивным нагревом находятся при определенной температуре обработки (рис. 6). После окончания отжига структуры остывают в печи.

Также могут использоваться твердые источники легирующей примеси, поскольку совместимы при термической обработке в диффузионной печи.

Основным преимуществом кварцевой печи является чистота, поскольку никакие металлические элементы не попадают в трубу. Также может быть достигнута высокая пропускная способность, поскольку в каждую трубу можно одновременно поместить множество кремниевых подложек, поскольку в диффузионных печах имеются четыре трубы.

2.1.3 Нанесение контактов

Алюминиевые контакты наносились на установке ВУП-4 (рис.8) путем термического вакуумного испарения.



Рисунок 8 - Вид установки ВУП-4:1–вакуумная стойка; 2–электрическая стойка; 5–столик вакуумного препарирования; 3,4,6,7–пульты управления.

На танталовые или молибденовые испарители в форме лодочек закладывается испаряемый материал, для контактов – алюминий в гранулах. Подложкодержатель с образцами располагается над испарителями. Материал в лодочке испаряется и осаждается на поверхность образцов и на стеклянную пластинку («свидетель»). На лицевую сторону алюминиевый контакт в виде полосок наносился через контактную металлическую маску. На тыльную сторону кремниевой подложки наносилась сплошная пленка алюминия (рис. 9).

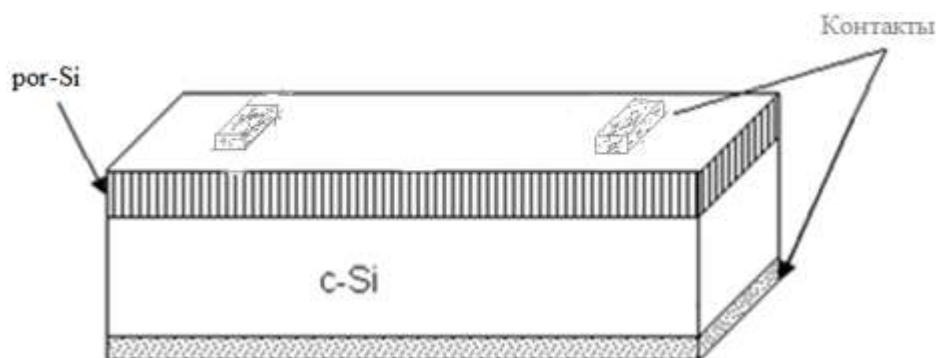


Рисунок 9 - Общий вид образца с контактами

2.2 Измерения спектральных и ВАХ-ик

Для измерения Вольт-амперных характеристик исследуемый образец закреплялся на держателе и помещался в светонепроницаемый корпус, освещался белым светом при измерении световых характеристик. На пористый кремний подавалось стабильное напряжение от источника питания Б5-43. Ток, протекающий через кремниевую структуру, измерялся универсальным вольтметром В7-21А, имеющим чувствительность до 10^{-7} А, напряжение измерялось вольтметром В7-40, имеющим чувствительность до 10^{-7} В.

Спектральные характеристики коэффициента отражения измерялись на спектрофотометре SHIMADZU UV-2450РС.

2.3 Сравнение и анализ

Ранее были обсчитаны и проанализированы данные с «АИСТа-2Д» и составлены по ним графики (рис. 10 -11) [22]. Ниже представлена таблица 7.

Таблица 7 - Описание образцов с АИСТа-2Д

Номер места на ЭБФ	Описание
1	Полированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие- ZnS
2	Полированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие - DyF ₃
3	Полированный кремний, просветляющее покрытие - ZnS, типовая технология.
4	Полированный кремний, просветляющее покрытие - DyF.
5	Текстурированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие - ZnS.
6	Полированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие - ZnS
7	Текстурированный кремний, просветляющее покрытие - ZnS
8	Текстурированный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие - ZnS
9	Шлифованный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие - ZnS
10	Полированный кремний с пористым слоем, двухслойное просветляющее покрытие – ZnS + DyF
11	Шлифованный кремний, просветляющее покрытие - ZnS
12	Шлифованный кремний с пористым слоем, просветляющее покрытие - ZnS
13	Карбидизированный пористый кремний, просветляющее покрытие - ZnS
14	Карбидизированный пористый кремний, просветляющее покрытие - DyF

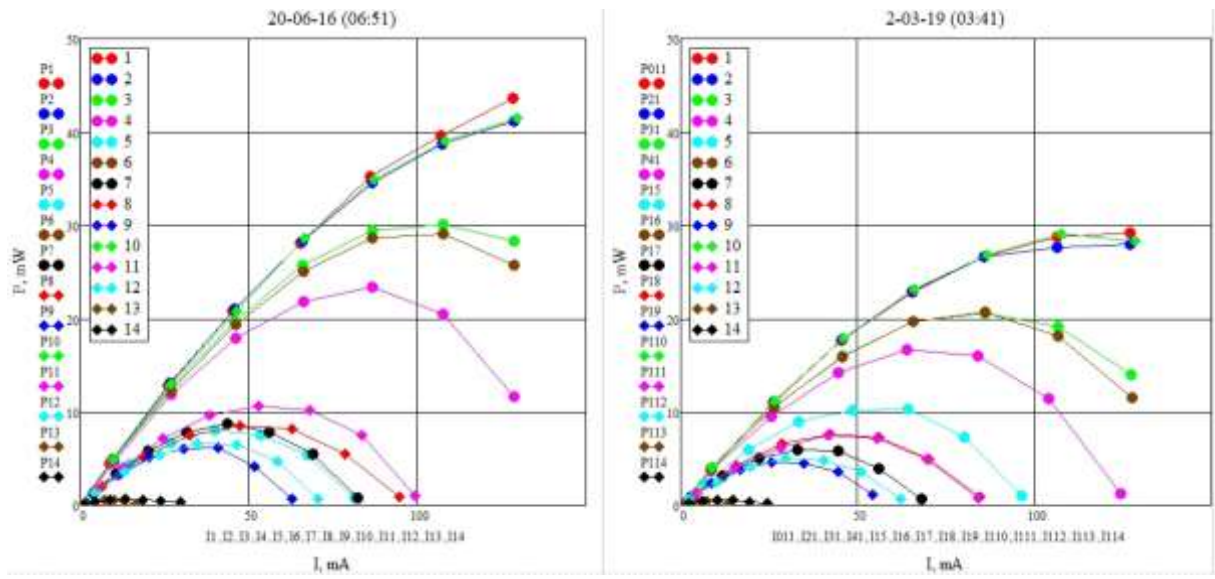
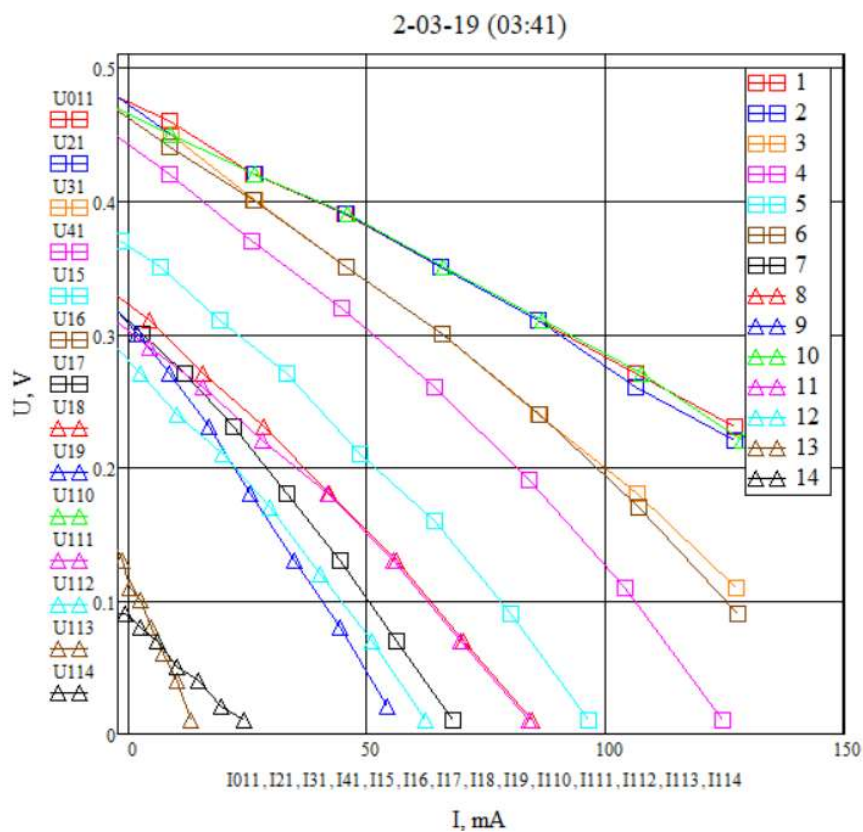
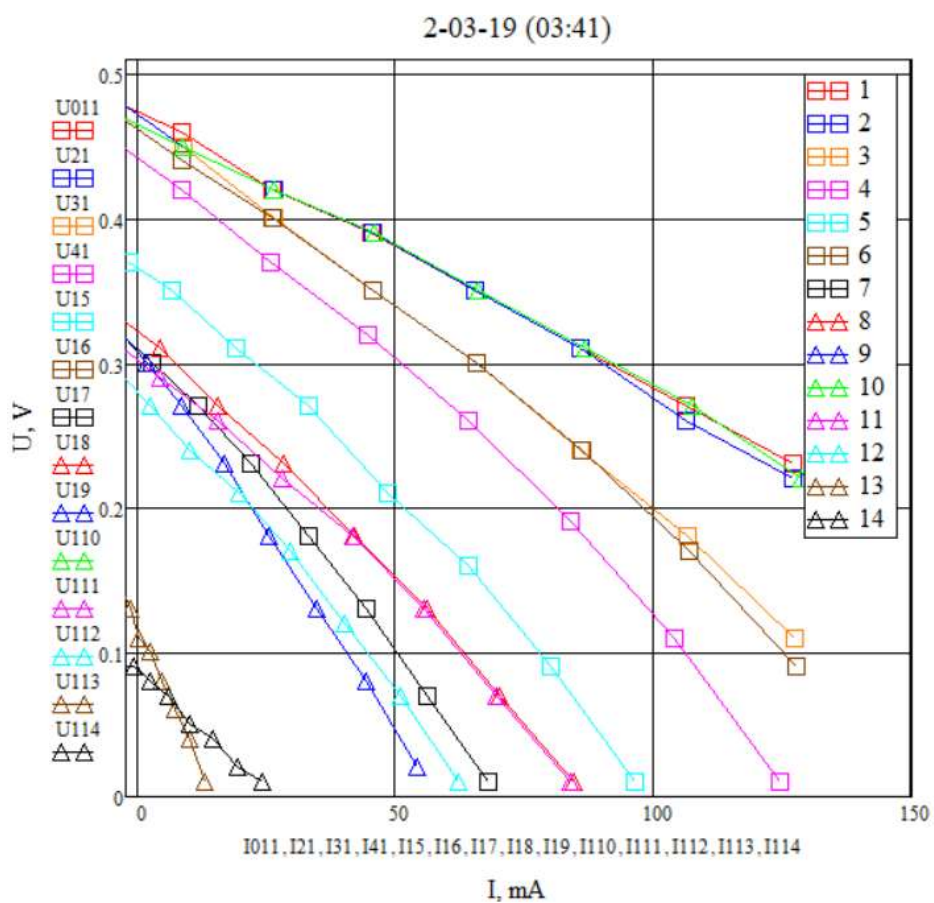


Рисунок 10 - Зависимости мощностей образцов с АИСТА



a)



б)

Рисунок 11 - ВАХ образцов с АИСТА, а) в начале полета, б) последние полученные данные

На представленных выше графиках представлены данные для СЭ с пористым кремнием и без него, несколько вариантов подложки и защитных покрытий. Учитывая, что после двух лет на АИСТе произошел сбой аппаратуры (значения резко уменьшились на всех образцах), СЭ с пористым кремнием показали хорошую стойкость и даже возможность улучшения своих показателей за счет радиационного облучения. [22]

Исходя из анализа данных с АИСТа был проведен наземный эксперимент с параметрами облучения: образцы облучались на рентгеновской аппарате Дрон 2.0 излучение длиной волны 0,178531 нм (эн. кванта изл. $W=hc/\lambda = 6.96$ кэВ), при напряжении U_a 30 кВ, анодный ток был 20 А, время облучения – 30 минут, область облучения – 1,2 см².

Таблица 8 показывает полученную дозу облучения каждым образцом.

Таблица 8 - Доза облучения образцов

Образец №	Тип поверхности	Легирование	П, %	Доза, эВ/(г*мин)	Доза*10 ⁻¹² , Дж/кг
1	Текстурированная	Р	60,2	612	2.94
2			15,6	480	2.30
3			16,2	490	2.35
4			14,2	468	2.24
5			15,7	330	1.58
6			31,5	309	1.48

Была выбрана область десятков кэВ не случайно, именно с кэВ образуются дефекты в пористом кремнии, а при МэВ уже образуются группы дефектов.

Вольт-амперные характеристики после облучения изменились в лучшую сторону. На всех графиках (рис.12,13,14,15,16,17,18) синяя линия соответствует измерениям до облучения, а розовая после.

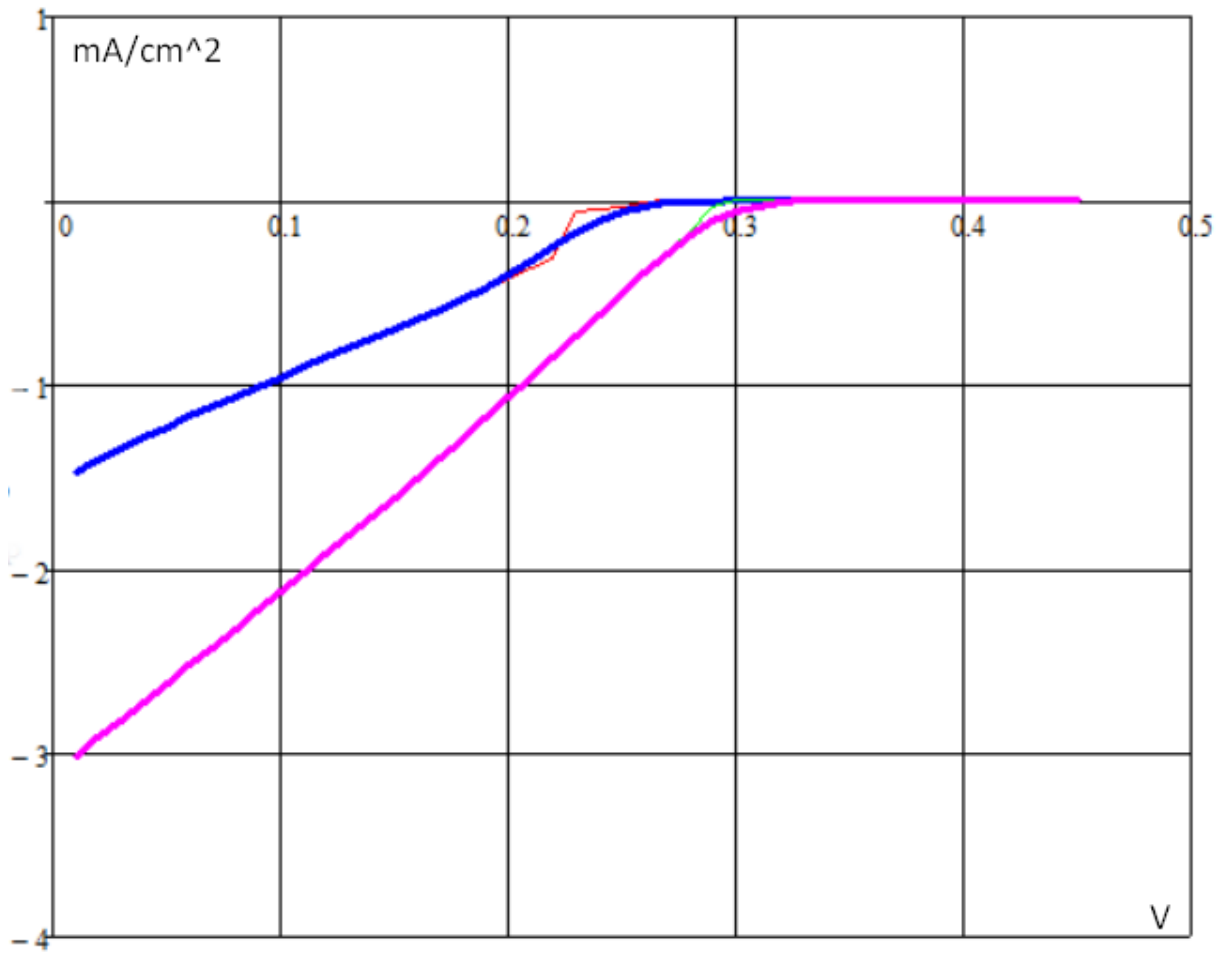


Рисунок 12 - 1 образец ВАХ.

Произошло увеличение тока короткого замыкания на 100%

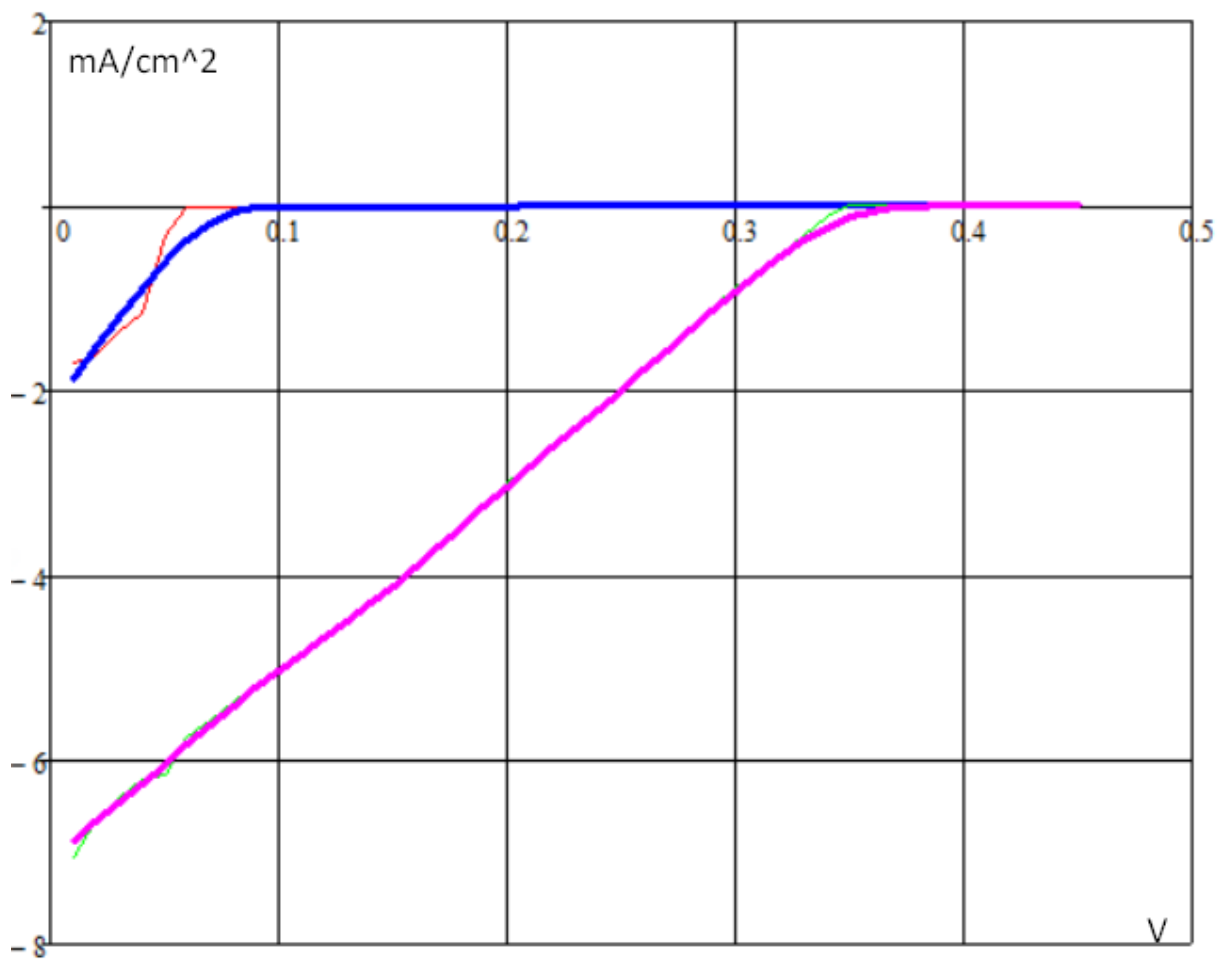


Рисунок 43 - 2 образец.

Второй образец после облучения увеличил ток короткого замыкания на 250%.

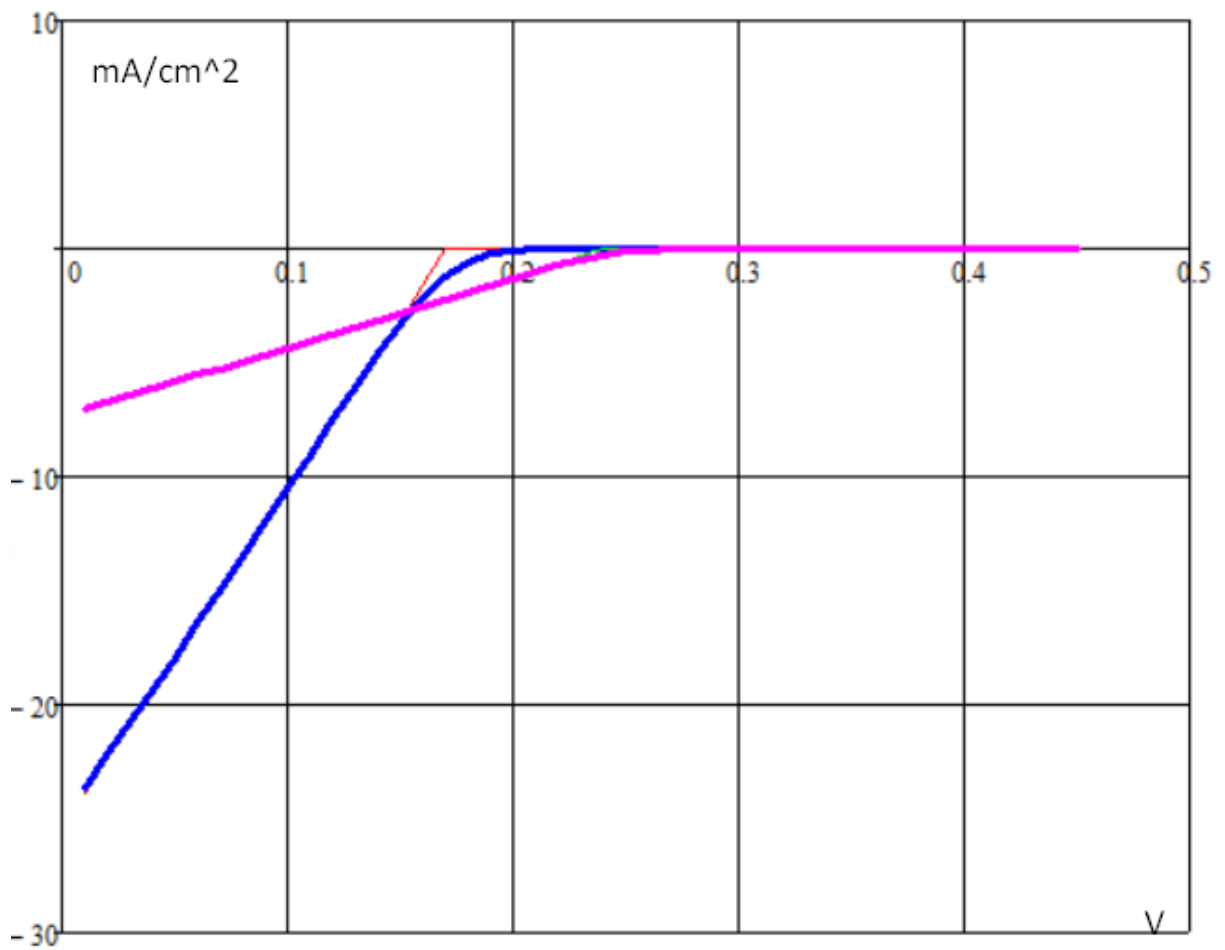


Рисунок 54 - 3 образец

Третий образец был надломан во время облучения, поэтому ток короткого замыкания меньше, чем мог бы быть. Ток уменьшился на 150%, судя по рисунку.

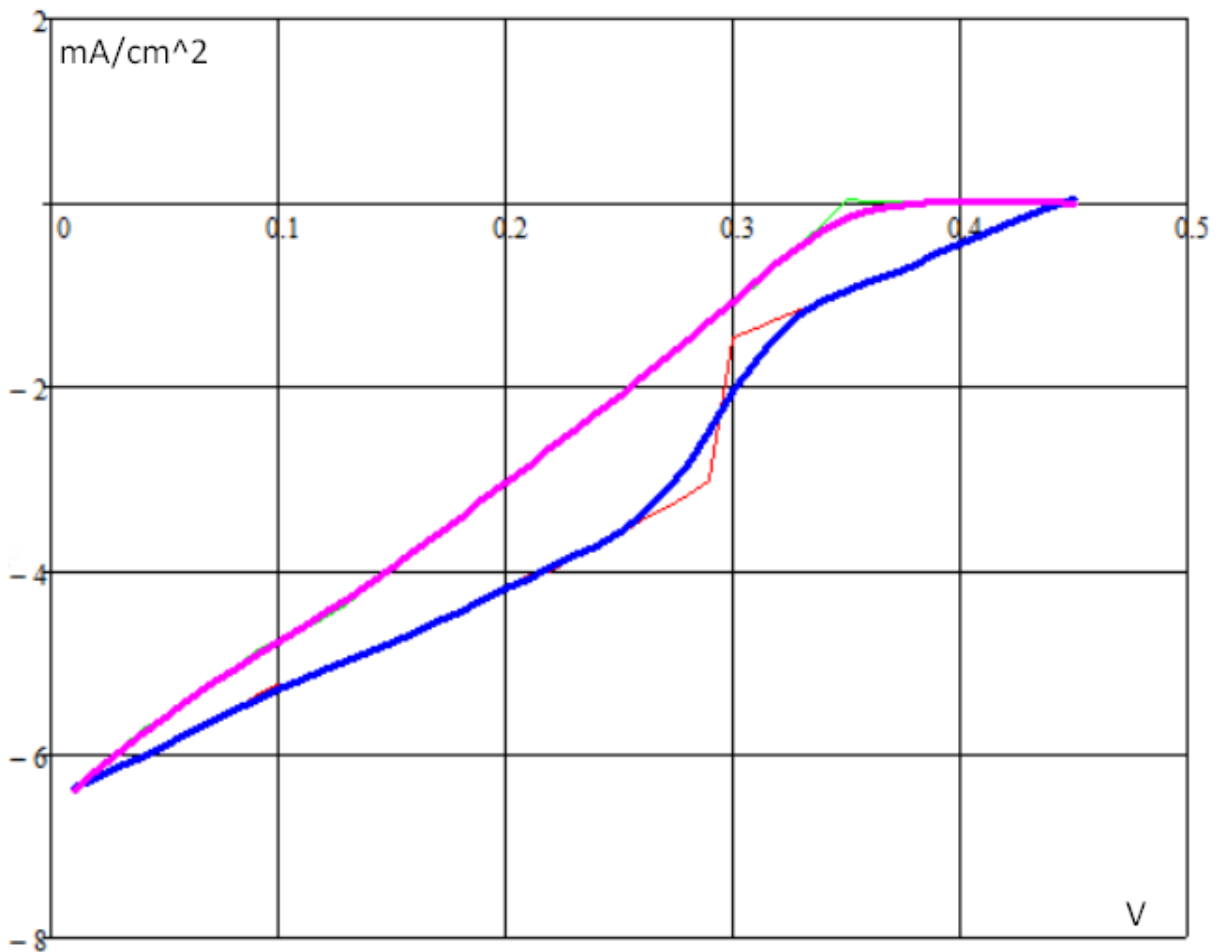


Рисунок 65 - 4 образец

Четвертый образец также, как и третий был надломан во время облучения, поэтому ток короткого замыкания должен быть больше. Ток не изменился, исходя из рисунка.

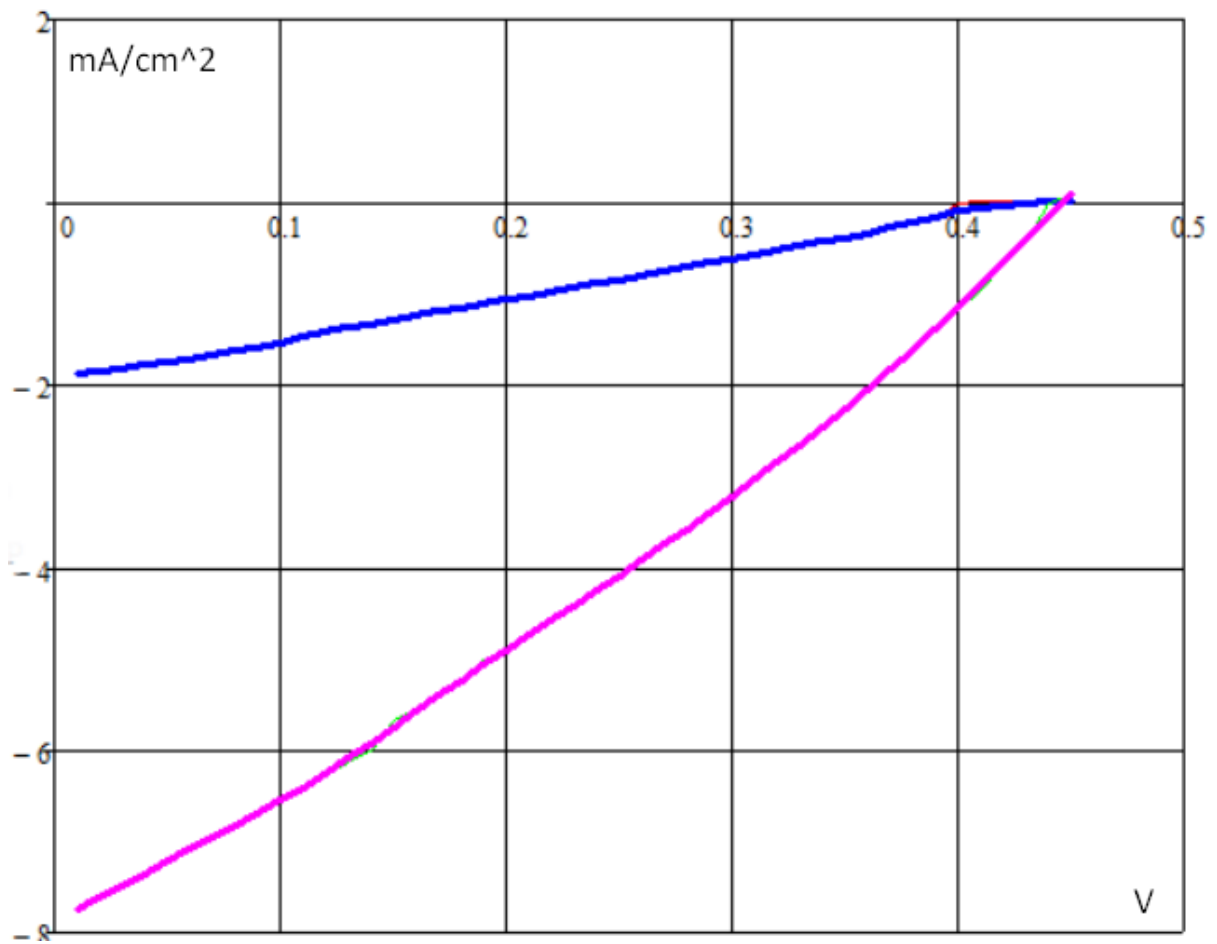


Рисунок 76 - 5 образец

Пятый образец после облучения увеличил ток короткого замыкания на 290%.

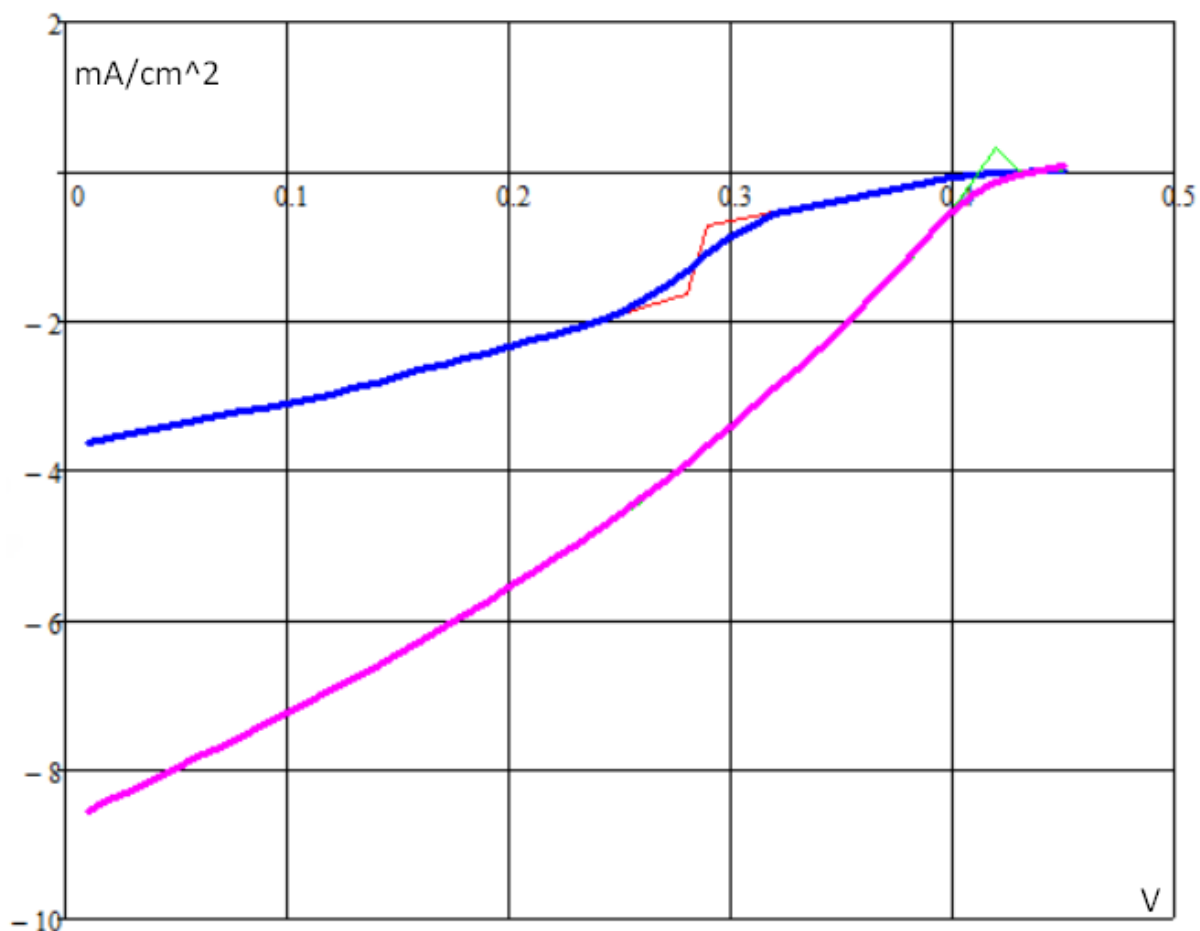


Рисунок 87 - 6 образец

Шестой образец увеличил ток на 115%.

В вышеприведенных графиках площадь «охваченная» розовой линией больше синей, образцы 3, 4 были надломаны во время облучения, в следствие этого розовая линия «охватывает» меньшую площадь, чем могла бы.

На графике ниже первый образец до и после облучения обозначен зеленым цветом, второй красным, третий желтым, четвертый коричневым, пятый синим и шестой бирюзовым. Видно, что облучение положительно влияет на ВАХ-ки образцов. Наземный эксперимент проведен успешно.

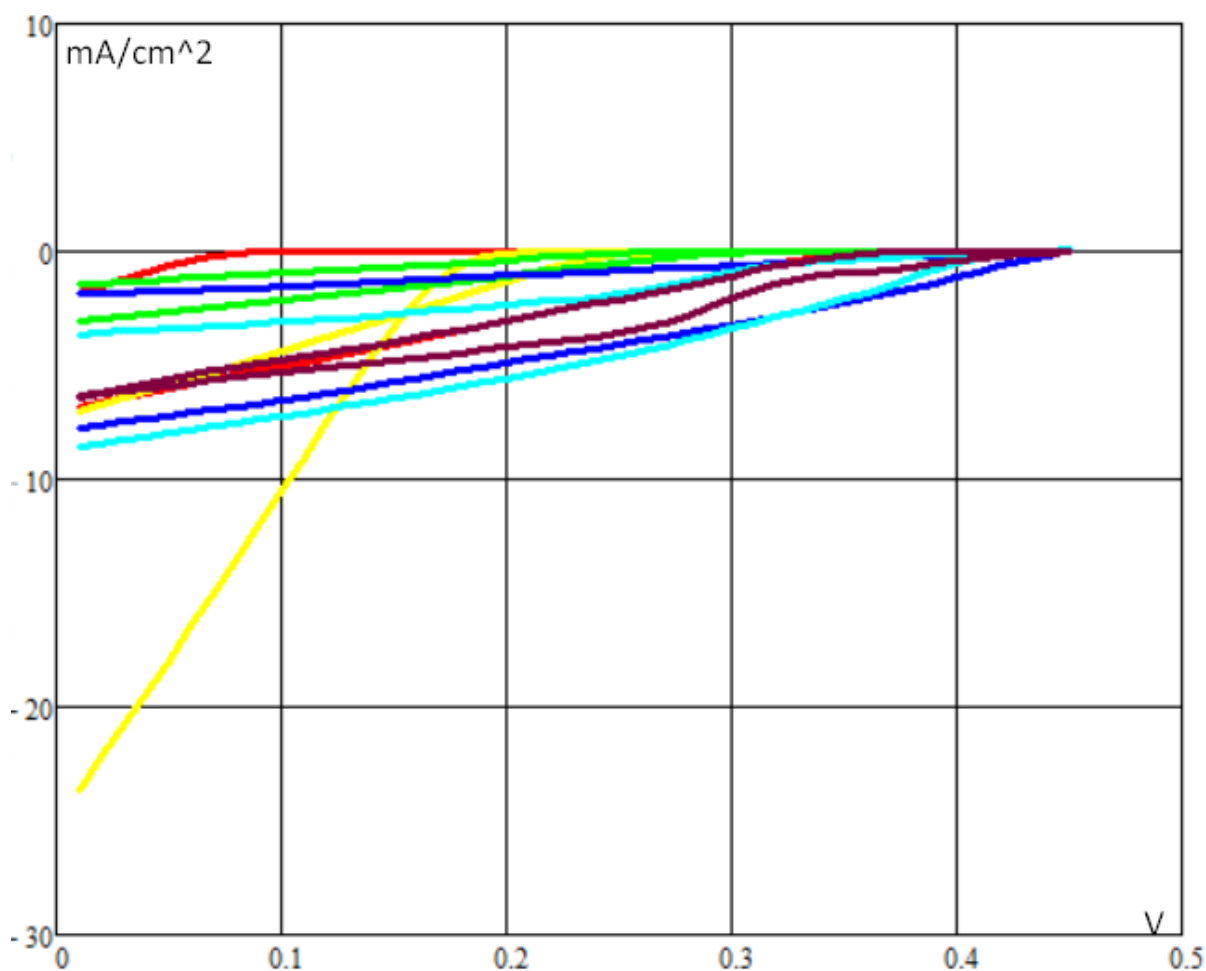


Рисунок 98 - ВАХ всех образцов до и после. Одним цветом один образец

Ниже, в таблице 9, приведены значения

Таблица 9 - Относительное увеличение плотностей тока

№	П, %	Доза, эВ/(г*мин)	Доза*10 ⁻¹² , Дж/кг	Ток к.з. до облучения, мА/см ²	Ток к.з. после облучения, мА/см ²	Отношение токов. к.з. после и до облучения
1	60,2	612	2.94	1.5	3.0	2.0
2	15,6	480	2.30	1.9	7.0	3.7
3	16,2	490	2.35	7.0	23.9	3.4
4	14,2	468	2.24	6.4	6.3	0.9
5	15,7	330	1.58	1.9	7.8	4.1
6	31,5	309	1.48	3.5	8.6	2.5

В то же время спектральные характеристики (рис.19,20) показывают, что все факторы учтены и нет дополнительных факторов, влияющих на деградационные процессы.

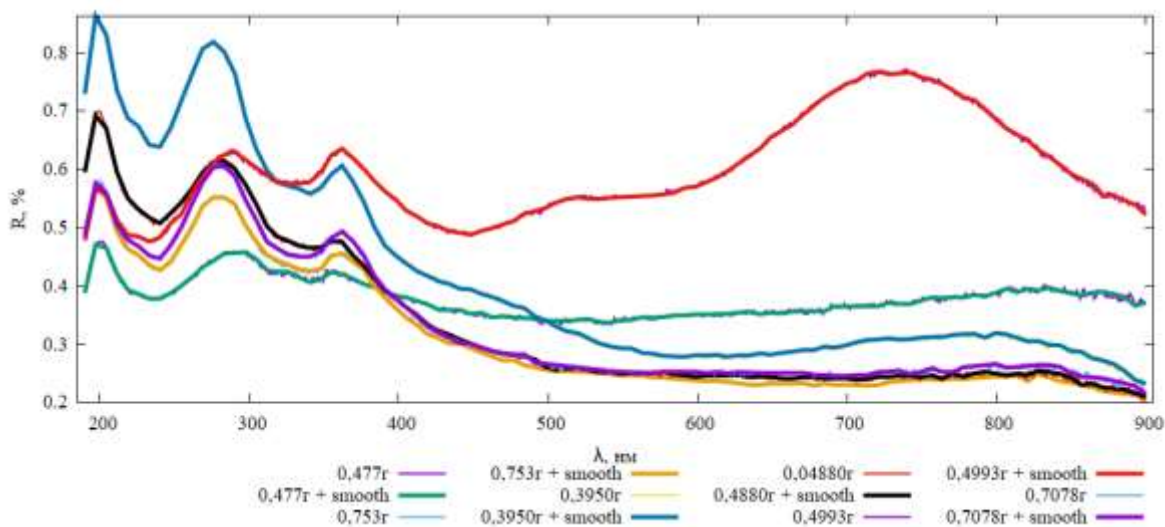


Рисунок 109 - Спектральные характеристики всех образцов до облучения

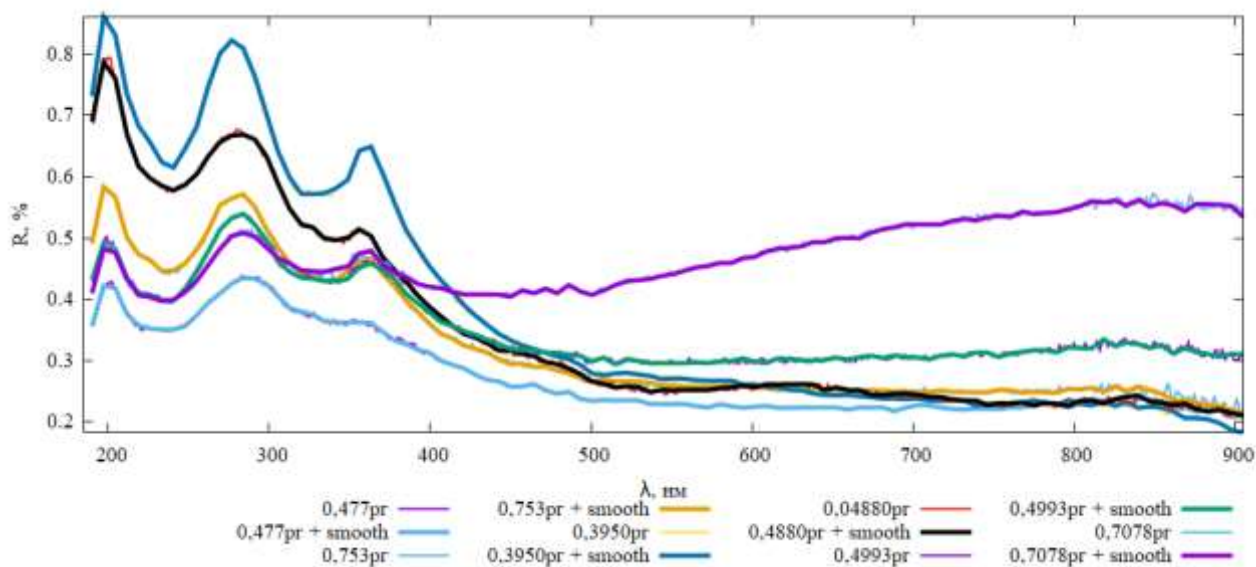


Рисунок 2011 - Спектральные характеристики всех образцов после облучения

Для большинства структур наблюдается увеличение тока короткого замыкания от 100% до 290%. Максимальное увеличение наблюдается для пятой структуры (5 образец). Это можно объяснить увеличением эффективной поглощающей поверхности после воздействия рентгеновского излучения. Также важный вклад вносит образование и рекомбинация дефектов. Под

воздействием излучения, в нашем случае рентгеновского, появляются одиночные дефекты. Они накапливают носителей зарядов, которые участвуют в увеличении тока короткого замыкания.

Заключение

В результате выполнения работы собрана и проанализирована научно-техническая литература и базы данных по радиационной стойкости материалов; изготовлен комплект образцов структур с пористым кремнием; измерены Вольт-амперные и спектральные характеристики образцов до облучения; облучены образцы, и рассчитана полученная доза; проведены повторные измерения ВАХ и спектров отражения после облучения рентгеновским излучением; проанализированы полученные результаты.

По итогам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) Анализ состава космических лучей и физики образования радиационных дефектов в полупроводниках показывает, что воздействие факторов открытого космоса на полупроводники может приводить к образованию как одиночных пар Френкеля, так и каскада дефектов
- 2) Анализ данных телеметрии, полученной с борта МЛА «АИСТ-2Д», показывает, что ФЭП на основе пористого кремния после 3х лет сохранили 70% своих характеристик
- 3) Используемые технологические режимы позволяют получать пористый кремний с пористостью от 14% до 31%
- 4) Исследования Вольт-амперных характеристик образцов после воздействия рентгеновским излучением показывает, что ток короткого замыкания увеличивается в от 2-х до 4-х раз
- 5) Наибольшее увеличение тока короткого замыкания в 3.7 – 4.1 раза для образцов с пористостью 15.6% до 15.7%

Список использованной литературы

1. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. – М.: Наука. – 1981 – 368 с.
2. Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами / С.П.Зимин // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, №1. – С. 101–107.
3. Ушаков В.В., Дравин В.А., Мельник Н.Н., Караванский В.А., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю. Радиационная стойкость пористого кремния // ФТП. – 1997. – Т.31. – № 9. – С.1126-1129.
4. Masuko K. Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell. / K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi // IEEEJ Photovolt. – 2014. – №4 (6). – 1433.
5. Ушаков В.В., Дравин В.А., Мельник Н.Н., Заварицкая Т.В., Лойко Н.Н., Караванский В.А., Константинова Е.А., Тимошенко В.Ю. Ионная имплантация пористого фосфида галлия // ФТП. – 1998. – Т.32. – №8. – С.990-994.
6. Качурин Г.А., Яновская С.Г., Ruault M.-O., Гутаковский А.К., Журавлев К.С., Kaitasov O., Vernas H. Действие облучения и последующего отжига на нанокристаллы Si, сформированные в слоях SiO₂ // ФТП. – 2000. – Т. 34. – №8. – С.1004-1009.
7. Kachurin G.A., Yanovskaya S.G., Zhuravlev K.S., Ruault M.-O. The role of nitrogen in the formation of luminescent silicon nanoprecipitates during heat treatment of SiO₂ layers implanted with Si⁺ ions // Semiconductors. – 2001. – V.35. – №10. – P.1182-1186.
8. Романов С.И., Смирнов Л.С. О взаимодействии точечных дефектов с границей раздела Si-SiO₂ // ФТП. – 1976. – Т.10. – №5. – С.876–881.
9. Медетов Н.А. Радиационные процессы в кремниевых наноструктурах Диссертация физико-математических наук национальный исследовательский университет «МИЭТ» Москва – 2013

10. Фролов А. В. Характеристики и параметры ФЭП на базе пористого кремния Выпускная квалификационная работа Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара – 2017
11. Калинина Е.В. Влияние облучения на свойства SiC и приборы на его основе. ФТП. – 2007. – Т. 41. - №7 – С. 769-805.
12. Sailor M. Preparation of micro-, meso-, and macro-porous silicon layers. Chapter 2, Section 2.6. In: Sailor M. J. Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications. Weinheim, Wiley-VCH, 2012.
13. Koynov S, Pereira RN, Crnolatac I, Kovalev D, Huygens A, Chirovny V, Stutzmann M, de Witte P. Purification of nano-porous silicon for biomedical applications. Adv Eng Mater. 13(6), 2011, pp. 225–233
14. Шишкин И.А. Моделирование процесса изготовления фоточувствительных структур на базе пористого кремния Выпускная квалификационная работа Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, Самара – 2020
15. Н.В. Кузнецов, Г. Г Соловьев Радиационная стойкость кремния //М.1 Энергоатомиздат, 1989. - 96 с. ISBN -5-283-02923-9
16. В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник, В.А. Караванский*, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко Радиационная стойкость пористого кремния //Москва, Физика и техника полупроводников, 1997, том 31, № 9
17. Белякович С. А., Головина Е. А. Радиационная стойкость полимерных композиционных материалов // Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, тезисы, 2017
18. Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский НИИ Экспериментальной физики // \URL: <http://www.vniief.ru/partnership/ckp/Rad/> (дата обращения 12.07.20)
19. Российский патент 1999 года по МПК G01R31/26 H01L21/66
20. Советский патент 1982 года по МПК G01N3/20
21. Л.С. Новиков Радиационные воздействия на материалы космических аппаратов // Москва, Университетская книга, 2010

22. Деграция солнечных элементов на базе пористого кремния. /А.С. Ерофеев, И.А. Шишкин, Н. В. Латухина. // Самара, ВЕСТНИК молодых учёных и специалистов Самарского университета, 2020г.