

# FEATURES OF HYDROGEN EVOLUTION IN PROTON IRRADIATED MONOCRYSTAL SILICON

Varnina V.I., Groza A.A., Litovchenko P.G., Starchik M.I.\*

Khivrych V.I., Shmatko G.G., Pinkovskaja M.B.

Institute for Nuclear Research of NAN of Ukraine,  
prosp. Nauki 47, Kiev, 03680 Ukraine

The hydrogen, being a prospering material of a power engineering of the future, is now directly connected with the cheapening of the cost of electrical energy obtained by solar cells. A monocrystal silicon is a base material for it. The wide application of such cells is complicated by the high enough price of a starting material (silicon). Usage of cheaper polycrystal silicon solves this problem only partially. Amorphous silicon would be the most favourable, but it is possible to dop such material neither by acceptor, nor by donor centres. However saturation of amorphous silicon by atoms of hydrogen, which closes on itself uncompensated electric bonds, allows doping. It has given incitement to develop engineering technologies of manufacture of solar cells on the basis of amorphous silicon.

It is known, that hydrogen nuclei (protons), emitted by the Sun [1] in great bulk, especially during magnetic storms, are a main component of cosmic rays, which causes a degradation of solar cells on space crafts. Use of protons ( $p^+$ ) for creation of some types of semiconductor devices with the improved physical properties [2,3] promoted the development of researches concerning an investigation of physical properties of silicon, irradiated by protons. Owing to the above-stated facts the research of optical and structural properties of proton irradiated silicon, which have been carried out in given work, are urgent.

The action of high energetic protons ( $p^+$ ) on solids differs essentially from other kinds of radiation ( $\gamma$ ,  $e^-$ ,  $n^0$ ). The passage of protons, as high-energy charged particles, through a crystal is accompanied by the following processes: i) by ionization due to a Coulomb interaction of protons and atoms of a lattice ii) by an elastic dispersion of protons on atomic nuclei that causes atomic bias from lattice sites; iii) by an inelastic dispersion of protons because of nuclear reactions; iii) of proton incorporation into a crystalline lattice. All these interactions lead to formation of radiation defects in silicon and cause difference of their activity in comparison with neutrons. So, except disordering regions with high defect density, typical for the

neutron irradiated silicon, the large degraded regions with small density of defects in them are formed. The theoretically determined energetic threshold of formation of such regions amounts about 100 keV. With growth of energy of protons the formation of such regions prevails [4].

In given work the researches of silicon irradiated by protons with energies 6,8 MeV (fluence  $F=1\div3\cdot 10^{17}$   $p^+/\text{cm}^2$ ); 43 MeV ( $F=10^{17}$   $p^+/\text{cm}^2$ ) and 50 MeV ( $F=10^{17}$   $p^+/\text{cm}^2$ ) are presented. Silicon properties were studied by methods of an IR-spectroscopy and X-ray topography. The calculated depth of penetration in silicon of protons of such energies was from 0,36  $\mu\text{m}$  to 9  $\mu\text{m}$ .

Under the examination of properties of the irradiated silicon it is advisable to view three regions of a crystal, which differ on a defect formation at the subsequent heat treatment: region of proton run (I), region of proton braking (II) and next region after run of protons (III). We studied defects of structure in these 3 regions of Si irradiated by protons before and after isochronous annealing in a temperature interval 300-1000°C by a step 50°C or 100°C.

Our study of IR-spectra of the irradiated silicon has shown the same efficiency of introduction of defect clusters, such as disordering regions for both kinds of an irradiation ( $p^+$ ,  $n^0$ ), and efficiency of introduction of point defects of A – centre type, is 2-3 orders higher for a proton irradiation (I region).

The stress relaxation in the field of proton braking (II) was observed after heat treatment at 600°C, when a break of Si-H bonds occurred. Released hydrogen migrated into Si regions, enriched by growth defects, and decorated them. In X-ray topograms the stratum of crystal growth became apparant. The complete stress removal near the stratum of the introduced hydrogen was observed after heat treatment of silicon at 800°C and was accompanied by the formation of a dislocation network and of oxygen precipitation on growth stratum of a crystal.

\* Факс: 38(044) 265 44 63 e-mail: mstarchik@kinr.kiev.ua

In IR-spectra of irradiated Si in process of isochronous annealing in the II region the formation of the series of centres, which composition contains the hydrogen, is observed. The comparison of anneal temperatures of these centres and radiation defects has allowed to conclude about localization of hydrogen on particular radiation defects. The full annealing of these centres occurred at temperature 600°C and was accompanied by a break of Si-H bonds[5].

In other silicon parts (regions I and III) after 900-1000°C treatment the decoration of growth stratum by thermodeflects (SiO<sub>x</sub> - phase) was observed. The process of the accelerated thermodeflect formation (in comparison with unirradiated silicon) was supervised not only in the region of proton run (I), but also in after-run region. So in III region this effect was found out at annealing temperature of 50°C below, than in I region. Thus, the researches carried out testify, that after-run region, as well as in case of an irradiation Si by ions of different masses and energies [6], is enriched by intrinsic defects of silicon lattice (vacancies and interstitial atoms).

In given work the possible mechanisms of participation of radiation defects in formation of thermodeflects in these regions of silicon are debated.

## Resume

1. The comparison of action of protons and neutrons on silicon monocrystals has shown identical efficiency of introduction of complex radiation defects (disordering regions). At that time, the efficiency of introduction of point defects of A – centre type, is 2-3 orders higher for a proton irradiation (I region).

2. Study of IR absorption spectra of the irradiated silicon has detected in the braking proton region (II) the formation of a series of centres, the composition of which includes the hydrogen located on broken bonds of certain

radiation defects. The complete annealing of these centres occurred at temperature 600°C and was accompanied by a break of Si-H of bonds and decoration of growth stratum by hydrogen atoms.

3. The acceleration of formation of structural defects (in comparison with unirradiated silicon) was observed both in the region of proton run (I), and in an after-run part of a crystal. In the III region this effect was found out at annealing temperature 50°C below, than in I region.

The authors thank to Nikolaeva L. G. and Shevtsov K. M. for participation and help in the work.

## References

1. Xapsos MA, Barth JL, Stassiopoulos EG and al. Characterizing solar proton energy spectra for radiation effects applications. IEEE Trans. Nucl. Sci 2000;47: 2218–2223.
2. Kozlov VA, Kozlovskij VV. A doping of semiconductors by radiation defects at an irradiation by protons and  $\alpha$ -particles. Fiz.tekh.polupr. 2001; 35:769-795.
3. Mukashev BN, Abdulin KhA, Gorelkinskij YuV. Metastable and bistable defects in silicon. Uspekhi Fiz. Nauk 2000; 170:143-155.
4. Konoplova PA, Ostroumov VN. Interaction of charged particles of high energies with germanium and silicon. M., 1975. 126 p.
5. Varnina VI, Groza AA, Litovchenko PG, Pinkovska MB, Polivtsev LA, Starchik MI, Khivrych VI, Shmatko GG. Optical and structural researches of proton irradiated monocrystal silicon. Ukr. Fiz. Journ. 2003; 48:269-274.
6. Smagulova SA, Antonova IV, Neustrojev EP, Skuratov VA. A relaxation of a defect subsystem of silicon, modified by irradiation by heavy ions of high energies. Fiz.Tekh.Polup r. 2003; 37:565-569

# ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДОВЫДЕЛЕНИЯ В ПРОТОННОБЛУЧЕННОМ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ

Варнина В.И., Гроза А.А., Литовченко П.Г., Старчик М.И.\*,

Институт ядерных исследований НАН Украины,  
просп. Науки 47, Киев, 03680 Украина

Водород, являясь перспективным материалом энергетики будущего, в настоящее время имеет прямое отношение к удешевлению стоимости электрической энергии, получаемой с помощью солнечных батарей. Базовым материалом для последних является монокристаллический кремний. Широкое применение таких батарей осложняется достаточно высокой ценой исходного материала (кремния). Использование более дешевого поликристаллического кремния лишь частично снимает эту проблему. Самым выгодным было бы использование аморфного кремния, но такой материал не поддается легированию ни акцепторными ни донорными примесями. Однако, насыщение аморфного кремния атомами водорода, замыкающего на себя нескомпенсированные электрические связи, открывает возможности для легирования. Это послужило толчком к разработке технологии изготовления солнечных батарей на основе аморфного кремния.

Известно, что основной составляющей космических лучей, которая приводит к деградации солнечных батарей на космических аппаратах, являются ядра водорода (протоны), которые в больших количествах испускает Солнце [1], особенно, во время магнитных бурь. Использование протонов ( $p^+$ ) для создания некоторых типов полупроводниковых приборов с улучшенными электрофизическими свойствами [2,3] стимулировало развитие работ по изучению физических свойств облученного протонами кремния. Поэтому проведенные в работе исследования кремния, облученного протонами, являются актуальными.

Действие высокоэнергетических протонов ( $p^+$ ) на твердое тело существенно отличается от других видов излучений ( $\gamma$ ,  $e^-$ ,  $n^0$ ). Прохождение протонов, как высокоэнергетических заряженных частиц, через кристалл сопровождается следующими процессами: а) ионизацией (из-за кулоновского взаимодействия протонов и атомов решетки) б) упругим рассеянием протонов на атомных ядрах, что

приводит к смещению атомов из узлов решетки; в) неупругим рассеянием протонов из-за ядерных реакций; г) внедрения протонов в кристаллическую решетку. Все эти взаимодействия приводят к образованию радиационных дефектов в кремнии и обуславливают различие их действия по сравнению с нейтронами. Так, кроме областей разупорядочения с большой плотностью дефектов, характерных для облученного нейтронами кремния, образуются большие «размытые» области с малой плотностью дефектов в них. Теоретически определенный энергетический порог образования таких областей составляет около 100 кэВ. С ростом энергии протонов образование таких областей преобладает [4].

В данной работе представлены исследования методами ИК-спектроскопии и рентгеновской топографии кремния, облученного протонами с энергией 6,8 МэВ (флюэнс облучения  $F=1\div 3\cdot 10^{17}$   $p^+/\text{см}^2$ ); 43 МэВ ( $F=10^{17}$   $p^+/\text{см}^2$ ); и 50 МэВ ( $F=10^{17}$   $p^+/\text{см}^2$ ). Расчетная глубина проникновения в кремний протонов таких энергий составляла от 0,36 до 9 мм.

При исследовании свойств облученного кремния целесообразно рассматривать три области кристалла, которые различаются по дефектообразованию при последующей термообработке: область пробега протонов (I), область торможения протонов (II) и следующая за ней («запробежная» для протонов) область (III). Мы исследовали дефекты структуры в этих 3-х областях облученного протонами Si до и после изохронного отжига в интервале температур 300-1000°C шагом 50°C или 100°C.

Наши исследования ИК-спектров облученного кремния показали одинаковую эффективность введения сложных радиационных дефектов, типа областей разупорядочения, при обоих видах облучения ( $p^+$ ,  $n^0$ ), а эффективность введения точечных дефектов, типа А-центров, при протонном облучении на 2-3 порядка выше (область I).

\* Факс: 38(044) 265 44 63 e-mail: mstarchik@kinr.kiev.ua

Релаксация напряжений в области торможения протонов (II) наблюдалась после термообработки при 600°C, когда происходил разрыв Si-H связей. Освобождающийся водород мигрировал в области Si<sub>i</sub>, обогащенные ростовыми дефектами, и декорировал их. На рентгеновских топограммах проявились слои роста кристалла. Полное снятие напряжений вблизи слоя внедренного водорода наблюдалось после термообработки кремния при 800°C и сопровождалось образованием дислокационной сетки и преципитацией кислорода по полосам роста кристалла.

По ИК-спектрам облученного Si в процессе изохронного отжига установлено образование в области II ряда центров, в состав которых входит водород. Сопоставление температур отжига этих центров и радиационных дефектов позволило сделать вывод о локализации водорода на определенных радиационных дефектах. Полный отжиг этих центров происходил при температуре 600°C и сопровождался разрывом Si-H связей [5].

В остальной части кремния (области I и III) после 900-1000°C обработки наблюдалось декорирование слоев роста термодфектами (SiO<sub>x</sub>-фаза). Процесс ускоренного образования термодфектов (по сравнению с необлученным кремнием) наблюдался не только в области пробега протонов (I), но и в «запробежной» области. При этом в области III этот эффект обнаруживался при температуре обработки на 50°C ниже, чем в области I. Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что «запробежная» область, как и в случае облучения Si ионами разных масс и энергий [6], обогащается собственными дефектами решетки кремния (вакансиями и междоузельными атомами).

В работе обсуждаются возможные механизмы участия радиационных дефектов в образовании термодфектов в этих областях кремния.

## Выводы

1. Сравнение действия протонов и нейтронов на монокристаллы кремния показало одинаковую эффективность введения сложных радиационных дефектов (областей разупорядочения). При этом, эффективность введения точечных радиационных дефектов,

типа А-центров, при протонном облучении была на 2-3 порядка выше (область I).

2. Исследование ИК-спектров поглощения облученного кремния обнаружило в области торможения протонов (II) образование ряда центров, в состав которых входит водород, локализованный на разорванных связях радиационных дефектов. Полный отжиг этих центров происходил при температуре 600°C, сопровождался разрывом Si-H связей и декорированием слоев роста атомами водорода.

3. Наблюдалось ускорение образования структурных дефектов (по сравнению с необлученным кремнием) как в области пробега протонов (I), так и в «запробежной» части кристалла. В области III этот эффект обнаруживался при температуре обработки на 50°C ниже, чем в области I.

Авторы выражают благодарность Николаевой Л.Г. и Шевцову К.М. за участие и помощь в работе.

## Література

1. Xapsos MA, Barth JL, Stassiopoulos EG and al. Characterizing solar proton energy spectra for radiation effects applications. IEEE Trans. Nucl. Sci 2000;47: 2218–2223.
2. Козлов ВА, Козловский ВВ. Легирование полупроводников радиационными дефектами при облучении протонами и α-частицами. ФТП 2001;35:769–795.
3. Мукашев БН, Абдулин ХА, Горелкинский ЮВ. Метастабильные и бистабильные дефекты в кремнии. УФН 2000;170:143–155.
4. Коноплева РА, Остроумов ВН. Взаимодействие заряженных частиц высоких энергий с германием и кремнием. М., 1975. 126 с.
5. Варніна ВІ, Гроза АА, Литовченко ПГ, Пінковська МБ, Полівцев ЛА, Старчик МІ, Хіврич ВІ, Шматко ГГ. Оптичні і структурні дослідження протонно опроміненого монокристалічного кремнію. Укр. фіз. журн. 2003;48:269–274.
6. Смагулова СА, Антонова ИВ, Неустроев ЕП, Скуратов ВА. Релаксация дефектной подсистемы кремния, модифицированной облучением тяжелыми ионами высоких энергий. ФТП 2003;37:565-569.