МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАДИАЦИОННОГО ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ ЛИТИЕМ

Богатов Н.М., Коваленко М.С.

Кубанский государственный университет, г.Краснодар

На основе решения системы уравнений квазихимических реакций рассчитана кинетика процесса образования вторичных радиационных дефектов в кремнии, содержащем примеси фосфора, бора, лития, кислорода и углерода. Определены основные закономерности изменения концентраций вторичных радиационных дефектов на этапе облучения потоком электронов либо протонов и на этапе последующего изотемпературного отжига.

Кремний является основным материалом полупроводниковой электроники и оптоэлектроники. Кремниевые фотоэлектрические преобразователи (ФЭП) используются в условиях повышенного радиационного воздействия, например, на летательных аппаратах, работающих в верхних слоях атмосферы, в стратосфере, около земном пространстве. Радиационные дефекты являются одной из причин деградации параметров кремния в этих условиях [1, 2].

Радиационная стойкость полупроводниковых материалов и приборов активно исследуется отечественными и зарубежными учеными [1 – 6]. Радиационные дефекты в кремнии обладают электрической и рекомбинационной активностью. Увеличение их концентрации изменяет концентрацию и время жизни электронов и дырок, поэтому изменяются электрические характеристики n-p-переходов в процессе работы устройства. Повышение радиационной стойкости и восстановление параметров материала является актуальной проблемой физики и техники полупроводников. Для ее решения применяются методы пассивации и геттерирования кристаллических дефектов. Атомы лития в кремнии обладают пассивирующими свойствами. Имея высокую подвижность в решетке кремния, они образуют комплексы с радиационными дефектами и снижают их электрическую и рекомбинационную активность [1]. Преимущество пассивации литием в сравнении с водородом заключается в том, что Li остается в кристалле, так как атомы Li имеют работу выхода значительно больше, чем атомы водорода.

Прямые эксперименты, воспроизводящие условия радиационного облучения в течение длительного времени, с целью определения эффективности пассивации литием радиационных дефектов трудно осуществимы в земных условиях. Поэтому возрастает роль численного моделирования кинетики радиационного дефектообразования с участием атомов Li. Радиационная стойкость кремния зависит от его кристаллической структуры и примесного состава [5]. Монокристаллический кремний, выращенный методом Чохральского, используется для изготовления ФЭП. Для него характерны высокие концентрации сопутствующих примесей кислорода и углерода. Тип проводимости материала определяется концентрацией основных примесей фосфора или бора. Основные и сопутствующие примеси участвуют в образовании вторичных радиационных дефектов (ВРД). Модель образования ВРД в Si должна содержать реальные значения концентраций примесей.

Цель работы – определение влияния концентрации основных примесей и атомов лития в кремнии, выращенном методом Чохральского, на зависимость концентрации ВРД от времени в процессе облучения потоком ионизирующих частиц и последующего изотемпературного отжига.

*Методика расчетов***.** Образование комплексов атомов в кремнии описывается системой уравнений квазихимических реакций [4, 5]. При выводе этой системы уравнений учтем совокупность экспериментальных и теоретических данных о свойствах примесей и комплексов дефектов в кремнии. Это позволяет сформулировать следующие положения,

пренебречь некоторыми реакциями и упростить систему уравнений. Далее индексами "$_I$" и "$_S$" обозначены атомы внедрения и замещения, соответственно.

1. Концентрации атомов кислорода $N_{O(I)}$ и углерода $N_{C(S)}$ много больше концентрации подвижных дефектов.

2. Атомы Si_I и C_I, а также вакансии V, являются подвижными дефектами при температуре T≥300 K и эффективно захватываются стоками дефектов [4, 6], поэтому их концентрации выходят на квазистационарные значения за время много меньшее, чем время облучения, и оказываются много меньше концентраций основных вторичных дефектов, а также малоподвижных стоков [4, 7]. На основании этого можно исключить из числа основных реакции

$$V+Si_I \rightarrow 0,\ V+V \rightarrow W,\ V+C_I \rightarrow C_S.$$

3. В высокоомном кремнии n- типа, облученном потоком электронов с энергией 1 МэВ, уменьшение концентраций O_I и C_S связано соотношением $\Delta O_I = 2\Delta C_S$ [7]. Следовательно, реакци

$$V+A \rightarrow WO_I,\ V+C_IO_I \rightarrow C_IO_IV,\ V+C_IO_IV \rightarrow C_IO_IW,\ C_I+WO_I \rightarrow C_IO_IW,$$
$$Si_I+O_I \rightarrow Si_IO_I,\ V+C_S \rightarrow C_SV,\ V+C_I \rightarrow C_S,\ Si_I+W \rightarrow V,$$

нарушающие это соотношение, дают пренебрежимо малый вклад. (A- центр образуется из V и O_I).

4. Энергии миграции A- центра и O_I, а также барьер образования комплекса VO_2 достаточно велики [6], поэтому можно пренебречь реакцией $A+O_I \rightarrow VO_2$.

5. Комплекс V-B_S нестабилен при комнатной температуре и выше [4], поэтому можно не учитывать реакции

$$V+B_S \rightarrow VB_S,\ Si_I+VB_S \rightarrow B_S.$$

6. Плотность дислокаций $N_D \leq 10^6$ см$^{-2}$, поэтому плотность оборванных связей $N_b \approx N_D a^{-1} << N_{C(S)}$, где a – период решетки. Следовательно, дислокации не являются основными стоками для Si_I.

7. Структура K- центра точно не установлена. Предполагается, что он состоит из O_I+C_I+W [5] или вместо W включает пару полувакансий [4], или только из O_I+C_I [6]. Дивакансии отжигаются при температуре 600-700 K [4]. Рабочая температура приборов, как правило, ниже, поэтому выберем структуру K- центра в виде O_I+C_I и исключим реакцию

$CIOI+W \rightarrow CIOIW$.

8. Литий является подвижным дефектом при T≥300 K и эффективно захватывается стоками [8], поэтому концентрация Li выходит на квазистационарные значения за время много меньше, чем время облучения или отжига. Считаем, что концентрация свободного Li много меньше начальной концентрации кислорода. Отсюда следует, что можно пренебречь реакциями

$$Li+V \rightarrow LiV,\ Si_I+LiV \rightarrow Li.$$

9. Атомы Li и комплексы LiO создают мелкие, положительно заряженные донорные уровни [9], поэтому вероятность образования комплексов Li_2O мала. Следовательно, можно пренебречь реакциями

$$Li+LiO \rightarrow Li_2O,\ V+Li_2O \rightarrow Li_2OV,\ Si_I+Li_2OV \rightarrow Li_2O.$$

10. Комплекс LiOV имеет одну ненасыщенную химическую связь [10], тогда связи комплекса Li_2OV химически насыщенны, и комплексы Li_nOV с n>2 не образуются.

11. Дивакансия имеет две ненасыщенные связи [4], поэтому присоединяет не более двух атомов лития, следовательно, комплексы Li_nW с n>2 не образуются.

12. Количество атомов Li, пассивирующих область разупорядочения $do(\nu_{vdo})$, не превышает числа вакансий, формирующих эту область, ν_{vdo}.

13. Вероятность взаимодействия Li с O_I при T>300 K много больше, чем с B_S [11], поэтому образованием комплекса LiB пренебрегаем.

14. Информация об образовании комплексов $LiSi_IB$, LiC_IO_I отсутствует, поэтому их образование не учитывается.

В результате остаются следующие реакции:

$$V+O_I \to A,\ Si_I+A \to O_I,\ V+P_S \to E,\ Si_I+E \to P_S,\ Si_I+B_S \to Si_IB,\ V+Si_IB \to B_S,\ Si_I+C_S \to C_I,$$
$$C_I+O_I \to K,\ Li+A \to LiA,\ Li+LiA \to Li_2A,\ Li+W \to LiW,\ Li+LiW \to Li_2W,\ Li+O \leftrightarrow LiO,$$
$$V+LiO \to LiA,\ Si_I+LiA \to LiO,\ Li+E \to LiE,\ Li+do(\nu_{vdo}) \to do(\nu_{vdo}-1),\ \ldots\ldots\ldots\ldots,$$
$$Li+do(1) \to do(0).$$

Все комплексы, входящие в правую часть этих химических реакций, считаем устойчивыми в интересующем нас интервале температур, за исключением комплекса LiO.

Чтобы сократить цепочку уравнений, содержащих переменное число вакансий в области разупорядочения, введем среднее количество вакансий в области разупорядочения ν_{ev} и сведем эту цепочку уравнений к одному уравнению для ν_{ev}. В результате получим систему уравнений (1–17) для определения следующих переменных: концентраций N_A A- центров, N_E E- центров, N_K K- центров, N_{SiB} комплексов Si_IB, N_W дивакансий, N_{LiW} комплексов LiW, N_{Li_2W} комплексов Li_2W, N_{LiA} комплексов LiA, N_{Li_2A} комплексов Li_2A, N_{LiE} комплексов LiE, N_{Li} атомов Li, N_{LiO} комплексов LiO, $N_{O(I)}$ атомов внедрения кислорода, $N_{P(S)}$ атомов замещения фосфора, $N_{C(S)}$ атомов замещения углерода, $N_{B(S)}$ атомов замещения бора, а также среднего числа вакансий ν_{ev} в областях разупорядочения с концентрацией N_{do}.

$$\frac{dN_A}{dt} = G_V I_1 N_{O(I)} - \left(G_{Si} I_2 + 2K_{Li,A} N_{Li}\right) N_A, \qquad (1)$$

$$\frac{dN_E}{dt} = G_V \gamma_{V,P/V,O} I_1 N_{P(S)} - \left(G_{Si} \gamma_{Si,E/Si,A} I_2 + K_{Li,E} N_{Li}\right) N_E, \qquad (2)$$

$$\frac{dN_K}{dt} = G_{Si} \gamma_{Si,C/Si,A} I_2 N_{C(S)}, \qquad (3)$$

$$\frac{dN_{SiB}}{dt} = G_{Si} \gamma_{Si,B/Si,A} I_2 N_{B(S)} - G_V \gamma_{V,SiB/V,O} I_1 N_{SiB}, \qquad (4)$$

$$\frac{dN_W}{dt} = G_W - 2K_{Li,W} N_{Li} N_W, \qquad (5)$$

$$\frac{dN_{LiW}}{dt} = 2K_{Li,W} N_{Li} N_W - K_{Li,LiW} N_{Li} N_{LiW}, \qquad (6)$$

$$\frac{dN_{Li_2W}}{dt} = K_{Li,LiW} N_{Li} N_{LiW}, \qquad (7)$$

$$\frac{dN_{LiA}}{dt} = G_V \gamma_{V,LiO/V,O} I_1 N_{LiO} + 2K_{Li,A} N_{Li} N_A - \left(G_{Si} \gamma_{Si,LiA/Si,A} I_2 + K_{Li,LiA} N_{Li}\right) N_{LiA}, \qquad (8)$$

$$\frac{dN_{Li_2A}}{dt} = K_{Li,LiA} N_{Li} N_{LiA}, \qquad (9)$$

$$\frac{dN_{LiE}}{dt} = K_{Li,E} N_{Li} N_E, \qquad (10)$$

$$\frac{d\nu_{ev} N_{do}}{dt} = \nu_{vdo} G_{do}(\nu_{vdo}) - K_{Li,do(\nu_{ev})} N_{Li} \nu_{ev} N_{do}, \qquad (11)$$

$$N_{Li} = \gamma_{LiO/Li,O} I_3 \Big[\gamma_{LiO/Li,O} + N_{O(I)} + 2\gamma_{Li,A/Li,O} N_A + \gamma_{Li,LiA/Li,O} N_{LiA} + 2\gamma_{Li,W/Li,O} N_W + \gamma_{Li,LiW/Li,O} N_{LiW} + \gamma_{Li,E/Li,O} N_E + \gamma_{Li,do(\nu_{ev})/Li,O} \nu_{ev} N_{do}\Big]^{-1}, \qquad (12)$$

$$N_{LiO} = I_3 - N_{Li}, \quad (13)$$

$$N_{O(I)} = N^0_{O(I)} - \left(N_A + N_K + N_{LiO} + N_{LiA} + N_{Li_2A}\right), \quad (14)$$

$$N_{P(S)} = N^0_{P(S)} - \left(N_E + N_{LiE}\right), \quad (15)$$

$$N_{C(S)} = N^0_{C(S)} - N_K, \quad (16)$$

$$N_{B(S)} = N^0_{B(S)} - N_{SiB}, \quad (17)$$

где

$$N_{do} = \begin{cases} G_{do}(\nu_{vdo})t & \text{при} \quad t \le t_{обл} \\ G_{do}(\nu_{vdo})t_{обл} & \text{при} \quad t > t_{обл} \end{cases}, \quad (18)$$

$$I_1 = \left[N_{O(I)} + \gamma_{V,P/V,O}N_{P(S)} + \gamma_{V,SiB/V,O}N_{SiB} + \gamma_{V,LiO/V,O}N_{LiO}\right]^{-1}, \quad (19)$$

$$I_2 = \left[N_A + \gamma_{Si,C/Si,A}N_{C(S)} + \gamma_{Si,B/Si,A}N_{B(S)} + \gamma_{Si,E/Si,A}N_E + \gamma_{Si,LiA/Si,A}N_{LiA}\right]^{-1}, \quad (20)$$

$$I_3 = N^0_{Li} - \left(N_{LiW} + 2N_{Li_2W} + N_{LiA} + 2N_{Li_2A} + N_{LiE} + (\nu_{vdo} - \nu_{ev})N_{do}\right). \quad (21)$$

В формулах (1–20) коэффициенты вида $\gamma_{U,X/Y,Z}=K_{U,X}/K_{Y,Z}$ ($K_{X,Y}$ – константы прямых реакций дефектов типа X с дефектами типа Y [4, 5]); G_X – скорость генерации дефекта типа X ионизирующими частицами в течение времени $t_{об}$. Далее нас интересует область температур 330–413 K, в которой комплексы, являющиеся продуктами рассматриваемых реакций, стабильны (кроме LiO) [4, 5, 12]. Поэтому константы обратных реакций не входят в уравнения (1–11). Коэффициенты вида $\gamma_{U,X/Y,Z}$ могут зависеть от температуры, но, так как интервал температур 330–413 K достаточно узок, этой зависимостью пренебрегаем. Значение $\gamma_{V,P/V,O}\approx 60$ приведено в работе [4], а $\gamma_{Si,C/Si,A}\approx 0{,}1$ в работе [7].

Чтобы достичь согласия с экспериментальными данными по изменению концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) в кремнии n- и p- типа проводимости под действием потока электронов, приведенными в [5], следует пренебречь непрямой рекомбинацией V и Si_I на атомах B_S и P_S, что дает $K_{V,SiB}\approx 0$ и $K_{Si,E}\approx 0$, а также определить $\gamma_{Si,B/Si,C}\approx 800$. Непрямая рекомбинация V и Si_I на атомах O_I и комплексах LiO считалась равноправной, это дает $\gamma_{V,LiO/V,O}=1$, $\gamma_{Si,LiA/Si,A}=1$. Для диффузионно контролируемых реакций с участием атомов Li константа прямой реакции $K_{Li,X} = 4\pi a D_{Li}$ [12], где D_{Li} – коэффициент диффузии Li [8]. Поэтому коэффициенты вида $\gamma_{Li,Y/Li,Z}=1$. Атомы Li связаны в малоподвижные комплексы LiO, отношение констант обратной и прямой реакции $\gamma_{LiO/Li,O} = K_{LiO}/K_{Li,O}$ [8].

Начальные концентрации кислорода и углерода в кремнии, выращенном методом Чохральского, выбирались в соответствии с паспортными данными: $N^0_{O(I)}=7\cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, $N^0_{C(S)}=3\cdot 10^{17}$ см$^{-3}$. Начальные концентрации основных примесей $N^0_{P(S)}$, $N^0_{B(S)}$, N^0_{Li} являются заданными величинами и определяют состав материала.

Модель кинетики дефектообразования включает 2 этапа. На первом этапе ВРД образуются за время облучения $t_{об}$ ионизирующими частицами с энергией E, интенсивностью потока I_0 при температуре $T_{об}$. На втором этапе ионизирующее излучение отсутствует (G_V, G_{Si}, G_W, G_{do}), проводится отжиг при температуре $T_{от}>T_{об}$.

Уравнения (1–17) решались численно. Для уравнений (1–11) на каждом этапе решалась задача Коши со следующими начальными условиями:

на первом этапе

NA(0)=NE(0)=NK(0)=NSiB(0)=NW(0)=NLiW(0)=N_{Li_2W}(0)=NLiA(0)=N_{Li_2A}(0)=NLiE(0)=νev(0)=0;

на втором этапе

NA(0)=NA(tоб), NE(0)=NE(tоб), NK(0)=NK(tоб), NSiB(0)=NSiB(tоб), NW(0)=NW(tоб), NLiW(0)=NLiW(tоб), $N_{Li_2W}(0)=N_{Li_2W}$(tоб), NLiA(0)=NLiA(tоб), $N_{Li_2A}(0)=N_{Li_2A}$(tоб), NLiE(0)=NLiE(tоб), νev(0)=νev(tоб).

Результаты расчетов и их обсуждение. С помощью построенной модели рассчитаны зависимости концентраций вторичных радиационных дефектов, основных носителей заряда, а также коэффициентов повреждения от энергии ионизирующих протонов и электронов [13, 14]. Для создания радиационно-стойких приборов представляет интерес моделирование временной зависимости процесса дефектообразования.

Рассмотрим результаты моделирования воздействия потоками электронов с энергией 3 МэВ и протонов с энергией 20 МэВ. Значения скорости генерации первичных радиационных дефектов для этих условий приведены в таблице 1 [13].

Таблица 1. Скорость генерации первичных радиационных дефектов в расчете на одну ионизирующую частицу

Тип частиц	G_{Si}/I_0, см$^{-1}$	G_V/I_0, см$^{-1}$	G_W/I_0, см$^{-1}$	G_{do}/I_0, см$^{-1}$
электроны,3МэВ	$2{,}2\cdot10^{-1}$	$1{,}9\cdot10^{-1}$	$0{,}13\cdot10^{-1}$	0
протоны,20 МэВ	$3{,}7\cdot10^{12}$	$3{,}4\cdot10^{12}$	$0{,}14\cdot10^{12}$	$0{,}16\cdot10^{10}$

Расчеты проводились для образцов с различной начальной концентрацией легирующей примеси. До облучения образцы №№ 1–6 имели n- тип проводимости, а №№ 7–12 – p- тип проводимости (таблица 2). Концентрация примесей выбрана так, чтобы можно было сравнивать образцы с близкой начальной концентрацией основных носителей заряда. Малая концентрация бора присутствует в образцах №№ 1–6, так как бор зачастую является сопутствующей примесью в кремнии n- типа.

Таблица 2. Начальная концентрация основных примесей

№ образца	тип провод.	N_P^0, см$^{-3}$	N_B^0, см$^{-3}$	N_{Li}^0, см$^{-3}$
1	n- тип	$5{,}2\cdot10^{14}$	$3\cdot10^{14}$	10^{15}
2	n- тип	$5{,}2\cdot10^{14}$	$3\cdot10^{14}$	10^{16}
3	n- тип	$5{,}2\cdot10^{14}$	$3\cdot10^{14}$	10^{17}
4	n- тип	$1{,}52\cdot10^{15}$	$3\cdot10^{14}$	0
5	n- тип	$1{,}052\cdot10^{16}$	$3\cdot10^{14}$	0
6	n- тип	$1{,}0052\cdot10^{17}$	$3\cdot10^{14}$	0
7	p- тип	0	$2{,}22\cdot10^{15}$	10^{15}
8	p- тип	0	$2{,}022\cdot10^{16}$	10^{16}
9	p- тип	0	$2{,}0022\cdot10^{17}$	10^{17}
10	p- тип	0	$1{,}22\cdot10^{15}$	0
11	p- тип	0	$1{,}022\cdot10^{16}$	0
12	p- тип	0	$1{,}0022\cdot10^{17}$	0

Основные закономерности изменения концентраций ВРД продемонстрированы на примере облучения потоком электронов (рис.1 – рис.4) в течение $t_{об} = 10$ лет при температуре $T_{об} = 330$ K. За 10 лет интенсивность падающих электронов составляет 10^{16} см$^{-2}$. До облучения литий содержится в кремнии в двух состояниях: 1 – комплексы LiO, 2 – междоузельные атомы. В процессе облучения при повышенной температуре комплексы LiO распадаются, и атомы Li взаимодействуют с A-, E-, K-центрами, дивакансиями, образуя комплексы, обладающие низкой рекомбинационной активностью.

Начальной концентрации лития $N_{Li}^0=10^{15}$ см$^{-3}$ не достаточно для пассивации рекомбинационно активных ВРД в течение всего срока облучения (рис.1), поэтому после трех лет концентрации LiW, Li_2W, LiA, Li_2A, LiE выходят на насыщение, а A-, E-, K-центров, дивакансий нарастают. Причем на заключительной стадии процесса

$$N_{LiW} + N_{Li_2W} + N_{LiA} + N_{Li_2A} + N_{LiE} = N^0_{Li}.$$

В случае $N^0_{Li}=10^{17}$ см$^{-3}$ (рис.2) лития достаточно для пассивации рекомбинационно активных ВРД в течение 10 лет, поэтому концентрации А-, Е-центров, дивакансий оказываются много меньше, чем на рис.1. Концентрации комплексов Li_2W, Li_2A, LiE монотонно увеличиваются, они рекомбинационно не активны и мало влияют на коэффициенты повреждения. Комплексы LiW и LiA являются промежуточными, их концентрации малы. Литий не взаимодействует с К-центрами и комплексами Si_IB, поэтому их концентрации на рис.1 и рис.2 совпадают.

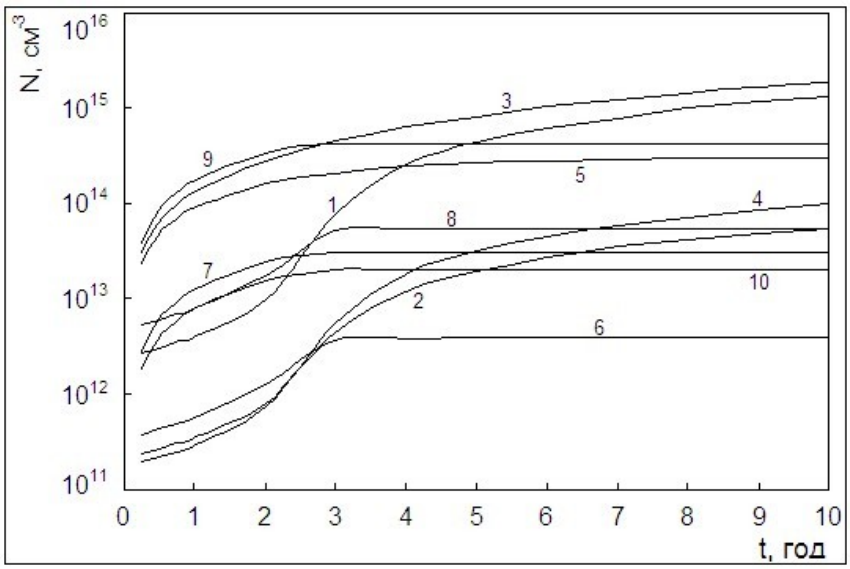

Рис.1. Кинетика изменения концентрации ВРД в образце №1
1 – А-центры; 2 – Е-центры; 3 – К-центры; 4 – дивакансии (W);
5 – SiIB; 6 – LiW; 7 –Li2W; 8 – LiA; 9 – Li2A; 10 – LiE

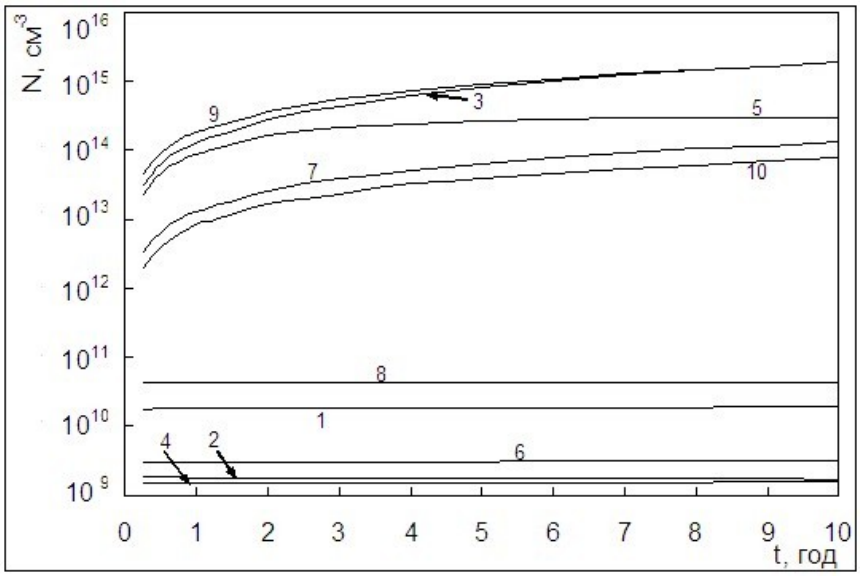

Рис.2. Кинетика изменения концентрации ВРД в образце №3
1 – А-центры; 2 – Е-центры; 3 – К-центры; 4 – дивакансии (W);
5 Si_IB; 6 – LiW; 7 –Li_2W; 8 – LiA; 9 – Li_2A; 10 – LiE

Изменение во времени концентрации ВРД обусловливает изменение концентрации ОНЗ. Для определения концентрации ОНЗ использовалось условие квазинейтральности. На рис.3, рис.4 показано изменение концентрации ОНЗ в течение 10 лет, номера линий соответствуют номерам образцов в табл.2. В высокоомном материале n- типа, как с литием, так и без него

происходит изменение типа проводимости (линии 1, 4 на рис.3). Причем это изменение происходит быстрей в кремнии, содержащем Li, за счет убыли атомов Li в результате пассивации ВРД. Проводимость низкоомного материала практически не изменяется (линии 3, 6 на рис.3).

В кремнии p- типа атомы Li являются компенсирующей примесью. В этом случае наблюдается положительный эффект: проводимость материала возрастает за счет уменьшения концентрации активного Li. Концентрация дырок для линии 7 на рис.4 возрастает только первые 2 года, а затем убывает. Увеличение N^0_{Li} обеспечивает существование этого эффекта все 10 лет (линия 8 на рис.4). Проводимость материала p- типа, не содержащего литий, убывает вследствие образования комплексов Si_IB (линии 10, 11 на рис.4). В высокоомном кремнии при длительном облучении наблюдается увеличение проводимости вследствие роста концентрации A- и K- центров, являющихся акцепторами [4], (линия 10 на рис.4). Проводимость низкоомного материала в рассматриваемом случае изменяется мало (линии 9, 12 на рис.4).

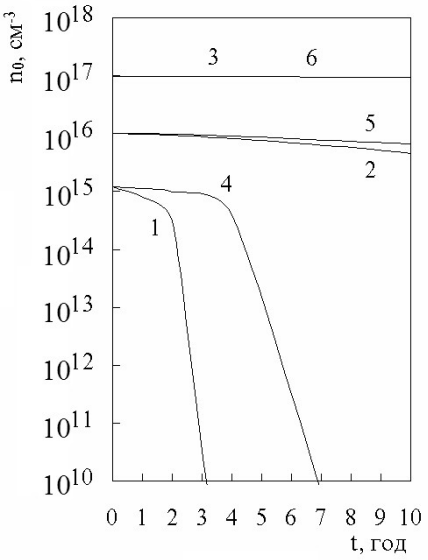

Рис.3. Изменение концентрации электронов

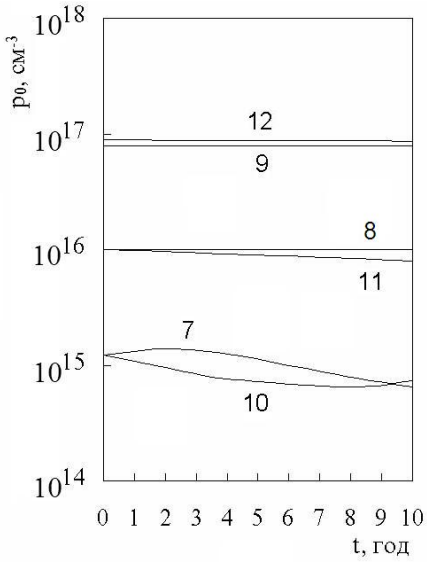

Рис.4. Изменение концентрации дырок

Характер временных зависимостей концентрации ВРД на этапе изотемпературного отжига иной. Рассмотрим отжиг, которому предшествует кратковременное облучение электронами с интенсивностью потока 10^{16} см$^{-2}$ (рис.5), либо протонами с интенсивностью потока $5{\cdot}10^{13}$ см$^{-2}$ (рис.6). Время облучения $t_{об} = 100$ сек., температура $T_{об} = 330$ K. За это время атомы Li не успевают пассивировать ВРД, их концентрация оказывается такой, как в безлитиевом кремнии.

В случаях, представленных на рис.5 и рис.6, $T_{от}$=373 K. Значения концентраций ВРД при t=0 получены в результате моделирования первого этапа. Концентрация ВРД, не взаимодействующих с атомами Li, не изменяется, например, K-центров и комплексов Si_IB (линии 3 и 5 на рис.5, рис.6). Концентрации A-центров (линия 1) и дивакансий (линия 4) монотонно уменьшаются, достигая постоянного значения при N_{Li}=0. На рис.5,*б* и рис.6,*б* скорость убывания N_A и N_W больше, а конечное значение меньше, чем на рис.5,*а* и рис.6,*а*, так как эти величины зависят от начальной концентрации лития. Увеличивая N^0_{Li}, можно повысить эффективность отжига.

Комплексы LiA (линия 8) и LiW (линия 6) являются промежуточными при формировании комплексов Li_2A и Li_2W, соответственно. Концентрации устойчивых комплексов Li_2A (линия 2) и Li_2W (линия 7) монотонно возрастают, стремясь к постоянным значениям при N_{Li}=0. Эти значения выше для образцов с большим N^0_{Li}, однако не превышают концентраций исходных ВРД, образовавшихся на первом этапе. Промежуточные комплексы образуются из

ВРД, способных присоединять более одного атома Li. При достаточно высоком значении N^0_{Li} (рис.5,*б*, рис.6,*б*) концентрации промежуточных комплексов сначала увеличиваются, достигая максимума, а затем уменьшаются вследствие присоединения второго атома Li. В случае, представленном на рис.5,*а* и рис.6,*а*, зависимости 6 и 8 не достигают максимального значения, так как концентрации Li не достаточно для смещения баланса в сторону образования комплексов Li_2W и Li_2A.

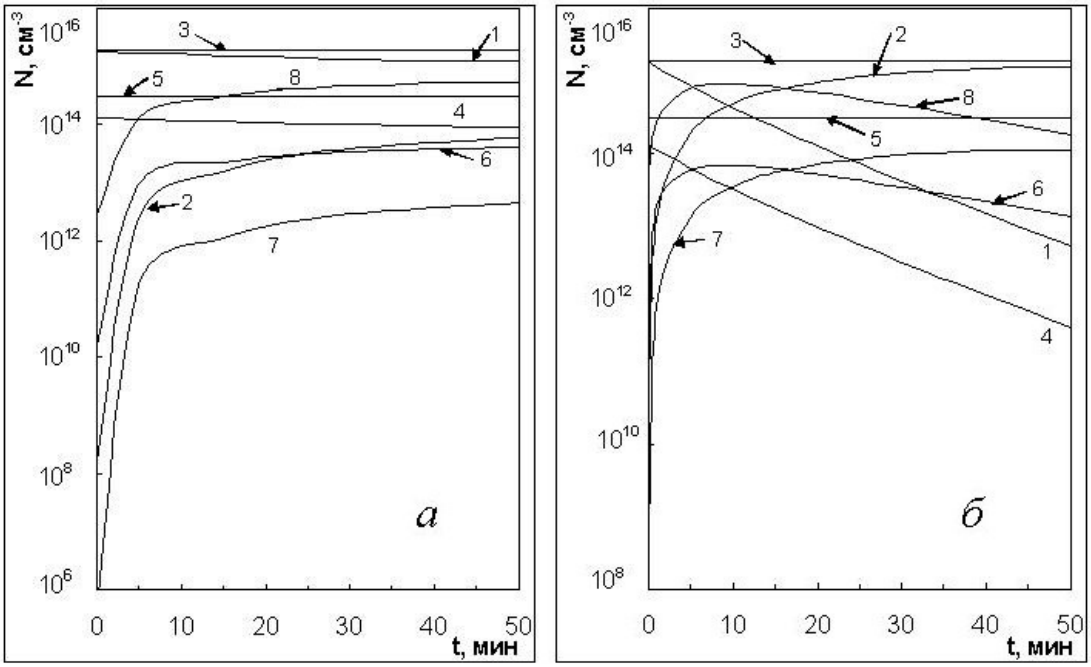

Рис.5. Зависимость концентрации вторичных радиационных дефектов от времени отжига

а – образец № 1; б – образец № 2;

1 – A- центры; 2 – комплексы Li_2A; 3 – K- центры; 4 – дивакансии W; 5 – комплексы Si_IB; 6 – комплексы LiW; 7 – комплексы Li_2W; 8 – комплексы LiA

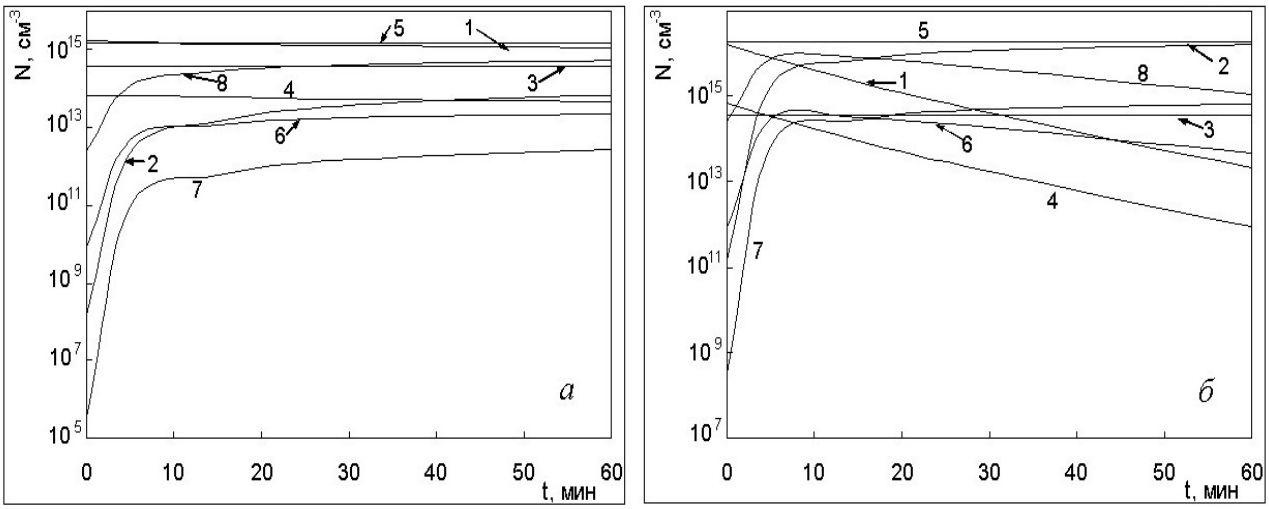

Рис.6. Зависимость концентрации вторичных радиационных дефектов от времени отжига: а – образец № 7; б – образец № 8;

1 – A- центры; 2 – комплексы Li_2A; 3 – K- центры; 4 – дивакансии W; 5 – комплексы Si_IB; 6 – комплексы LiW; 7 – комплексы Li_2W; 8 – комплексы LiA

На этапе облучения протонами формируются области разупорядочения с концентрацией N_{do}=2,85·10^{12} $см^{-3}$, средним количеством вакансий N_{vdo}=202 и радиусом R_{do}=60,1 нм. В процессе отжига атомы Li присоединяются к ненасыщенным валентным связям, так что через 60 мин. остается N_{vdo}=162 для образца с $N^0_{Li}=10^{15}$ $см^{-3}$ и N_{vdo}=7 для образца с $N^0_{Li}=10^{16}$ $см^{-3}$.

Рассмотренные закономерности проявляются за меньший промежуток времени при увеличении температуры отжига (рис.7). На этапе облучения образца № 1 радиационные дефекты создавались протонами. При Тот=353 К в течение 40 мин (рис.7,*а*) менее 20% атомов Li успевают образовать комплексы с ВРД, поэтому концентрации А- центров (линия 1), дивакансий (линия 4) и Е- центров (линия 9) изменяются мало, а концентрации комплексов Li2A (линия 2), LiW (линия 6), Li2W (линия 7), LiA (линия 8) не выходят на насыщение.

При $T_{от}$=413 К (рис.7,*б*) концентрации ВРД выходят на постоянные значения после 5 мин отжига, так как концентрация свободного лития N_{Li} стремится к 0. При $t \in [0, 5$ мин$]$ концентрации А- центров, Е- центров и дивакансий монотонно уменьшаются, а комплексов LiA, Li_2A, LiW и Li_2W монотонно возрастают со временем отжига.

Среднее количество вакансий в областях разупорядочения изменяется в процессе отжига за 60 мин от начального значения N_{vdo}=202 до конечного N_{vdo}=191 при $T_{от}$=353 К и до N_{vdo}=151 при $T_{от}$=413 К.

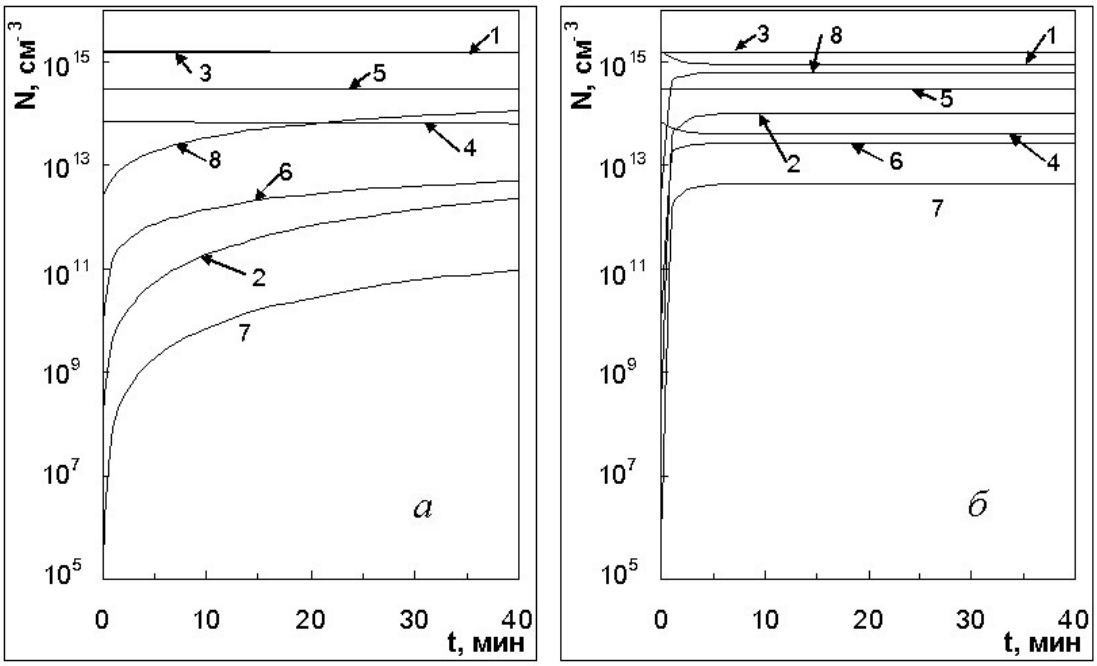

Рис.7. Зависимость концентрации ВРД от времени отжига:

а – $T_{от}$=353 К; б – $T_{от}$=413 К;

1 – А- центры; 2 – комплексы Li_2A; 3 – К- центры; 4 – дивакансии W;

5 – комплексы SiB; 6 – комплексы LiW; 7 – комплексы Li_2W;

8 – комплексы LiA; 9 – Е- центры

Система уравнений (1–17) не линейна, поэтому её решение не описывается экспоненциальной функцией. Рассчитанные зависимости концентраций дефектов от времени можно аппроксимировать экспонентами локально на отдельных интервалах отжига. Например, в случае, представленном на рис.6, изменение концентраций А- центров N_A и дивакансий N_W на начальном этапе отжига приближенно описывается формулой

$$N_{A(W)}(t) = N(0)_{A(W)} e^{-t/t_{изм}},$$

где tизм – характерное время уменьшения концентрации дефектов. Для образца № 7 tизм=4,08·103 с, для образца № 8 tизм=4,48·102 с.

Пассивация ВРД может происходить в процессе облучения, если $t_{об} \geq t_{изм}$. Это условие выполняется в рассмотренном случае облучения потоком электронов в течение $t_{об}$=10 лет (рис.1 – рис.4). Облучение будем считать импульсным, если $t_{прд} << t_{об} < t_{изм}$, где $t_{прд}$ – характерное время образования первичных радиационных дефектов. Последнее неравенство выполняется на этапе облучения с $t_{об}$=100 с. В режиме изотемпературного отжига при $t_{от} > t_{изм}$ существенно уменьшается концентрация электрически и рекомбинационно активных ВРД (рис.5,*б*, рис.6,*б*), поэтому происходит частичное восстановление параметров материала.

Таким образом, теоретический анализ взаимодействия радиационных дефектов с примесями в кремнии, выращенном методом Чохральского, легированном литием показывает, что проводимость материала p- типа возрастает, а n- типа убывает со временем в процессе облучения за счет уменьшения концентрации активного Li. Повышение начальной концентрации Li до значений, превышающих суммарную концентрацию ВРД, увеличивает не только проводимость после отжига, но и скорость уменьшения концентрации ВРД.

Степень восстановления параметров кремния зависит от соотношения конечных и начальных значений концентраций рекомбинационно активных ВРД и примесей. Выбрав оптимальные значения концентрации лития, соответствующие примесному составу, условиям облучения и отжига, можно существенно повысить радиационную стойкость кремния и приборов на его основе.

Литература

1. *Iles P.A.* Evolution of space solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. V.68. I.1. P.1-13.
2. *Hisamatsu T., Kawasaki O., Matsuda S., Nakao T. and Wakow Y.* Radiation degradation of large fluence irradiated space silicon solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 1998. V.50. I.1-4. P. 331-338.
3. *Yamaguchi M.* Radiation-resistant solar cells for space use // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. V.68. I.1. P.31-53.
4. *Емцев В.В., Машовец Т.В.* Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Радио и связь, 1981.
5. *Кузнецов Н.В., Соловьев Г.Г.* Радиационная стойкость кремния. М.: Энергоатомиздат, 1989.
6. *Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н.* Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990.
7. *Холодарь Г.А., Данковский Ю.И., Конопляный В.В., Винецкий В.Л.* Непрямая рекомбинация вакансий и межузельных атомов в облучаемом кремнии // ФТП. 1976. Т.10. В.9. С.1712-1718.
8. *Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязова О.Р.* Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981.
9. *Gilmer T. E., Franks R. K., Bell R. I.* An optimal study of lithium and lithium-oxygen complexes as donor impurities in silicon // Phys. Chem. Solids. 1965. V.26. N.8. P.1195-1204.
10. *Вавилов В.С., Ухин Н.А.* Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. М.: Атомиздат, 1969.
11. *Weinberg I., Irving, Swarts C. K., Mehta S.* Increased radiation resistance in lithium - counterdoped silicon solar cells // Appl. Phys. Lett. 1984. V.44. N.11. P.1071-1073.
12. *Асеев А.Л., Федина Л.И., Хель Д., Барч Х.* Скопление междоузельных атомов в кремнии и германии. Новосибирск.: Наука. Сиб. Отделение, 1991.
13. *Богатов Н.М.* Радиационные дефекты в кремнии, выращенном методом Чохральского // Поверхность. 1999. №3. С.72-78.

14. *Богатов Н.М.* Радиационные дефекты в кремнии, выращенном методом Чохральского, легированном литием // Поверхность. 1999. №8. С. 66-69.