

П.І. Баранський, Г.П. Гайдар*

ЗІСТАВЛЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНИХ ДОМІШКОЮ ФОСФОРУ КРІЗЬ РОЗПЛАВ І МЕТОДОМ ЯДЕРНОЇ ТРАНСМУТАЦІЇ

Проведено порівняльний аналіз електрофізичних властивостей кристалів кремнію *n*-типу, легованих домішкою фосфору двома різними способами (крізь розплав і методом ядерної трансмутації). Показано, що при вивченні кінетичних ефектів трансмутаційно легований кремній не можна ототожнювати з подібним кристалом *n*-Si, легованим домішкою фосфору крізь розплав.

Ключові слова: кремній, трансмутаційне легування, концентрація носіїв заряду, коефіцієнт Холла, тензоопір.

ВСТУП

У міру того як кремній поступово ставав основним матеріалом напівпровідникової електроніки, вимоги щодо однорідності та досконалості кристалів постійно зростали. Це зумовлено необхідністю використовувати монокристалічний Si із заданим номіналом питомого опору, витриманим на пластині діаметром 8–10 см з точністю до кількох відсотків, для створення потужних тиристорів, великих і надвеликих інтегральних схем, детекторів ядерних випромінювань тощо. Оскільки подібні пристрої займають всю площу пластини, то, на відміну від способів виготовлення дискретних приладів (діодів, транзисторів та ін.), наявність навіть невеликої неякісної ділянки робить всю пластину непридатною. Тому досить гостро поставала проблема отримання кремнію з підвищеною однорідністю за електрофізичними параметрами. Промислові методи вирощування монокристалів не дозволяють одержувати кремній з потрібною однорідністю за питомим опором, що пов'язано як із принциповими (шаруватий розподіл домішок), так і з технічними труднощами, які особливо зростають зі збільшенням діаметра зливка до 10–15 см. У зв'язку з цим заслуговує на увагу один із важливих напрямків технології одержання однорідних за розподілом фосфору кристалів кремнію – метод нейтронного трансмутаційного легування (НТЛ) [1].

Реакція трансмутації (n, γ) при взаємодії теплових нейтронів з кремнієм реалізується для всіх його природних ізотопів: ^{28}Si (92,18 %), ^{29}Si (4,70 %) і ^{30}Si (3,12 %). Тому при опроміненні високочистого Si тепловими нейтронами відбуваються наступні ядерні реакції [2]:



де $1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$, а σ_a – поперечний переріз реакції, см^{-2} . Реакції (1) і (2) приводять до появи стабільних ізотопів Si. У результаті реакції (3) утворюється нестабільний ізотоп ^{31}Si , який розпадається з періодом піврозпаду 2,62 год і перетворюється на стабільний ізотоп фосфору ^{31}P . Однорідність легування атомами фосфору забезпечується тим, що відповідні ізотопи утворюються рівномірно по об'єму кристала внаслідок значного пробігу теплових нейтронів у кремнії. Переріз захоплення теплових нейтронів у реакції (3) становить 0,11 барн.

Слід узяти до уваги, що опромінення Si тепловими нейтронами супроводжується також опроміненням швидкими нейтронами і γ -компонентою реакторного спектра. У результаті одержують монокристали Si, насичені всіма відомими на даний час

радіаційними дефектами, чому сприяють надзвичайно інтенсивні інтегральні потоки нейтронів ($\sim 10^{18} - 10^{19} \text{ н/см}^2$) в каналах ядерних реакторів. Тому, незалежно від вихідного типу матеріалу і його параметрів, НТЛ кремній необхідно піддавати термообробці, по-перше, для відпалу радіаційних дефектів і, по-друге, для активації атомів ^{31}P , які в об'ємі кремнію проявляють донорні властивості лише у вузлах ґратки.

Механізми виникнення радіаційних дефектів і специфіка їх термовідпалу, а також причини, які забезпечують їх термостійкість в опромінених кристалах, детально обговорювалися у спеціалізованій літературі [3–7]. Вважають, що ті дефекти, котрі виникають у трансмутаційно легованих кристалах Si при їх опроміненні тепловими нейтронами, можуть бути майже повністю усунені з об'єму кристала шляхом відпалу при $T = 800 - 850 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1–2 години (так званий технологічний відпал).

Метою даної роботи було провести ряд порівняльних дослідів на кристалах кремнію з близьким рівнем легування, але одержаних різними способами (легованих домішкою фосфору крізь розплав $n\text{-Si}\langle\text{P}\rangle$ і методом ядерної трансмутації $n\text{-Si}\langle\text{НТЛ}\rangle$), та з'ясувати, чи можна ототожнювати їхні властивості.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У роботі на кристалах кремнію n -типу, легованих домішкою фосфору двома різними способами (крізь розплав і методом ядерної трансмутації), проведено порівняльні досліді з вимірювання температурних залежностей коефіцієнта Холла R_X в інтервалі температур $20 \leq T \leq 300 \text{ К}$. Концентрація носіїв заряду (n_e) у досліджуваних зразках була приблизно однаковою ($n_{e300\text{К}} = 3,29 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для кристалів $n\text{-Si}\langle\text{НТЛ}\rangle$ та $n_{e300\text{К}} = 3,86 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ для $n\text{-Si}\langle\text{P}\rangle$). Результати проведених дослідів наведено кривими 1 і 2 на рис. 1.

Однаковий нахил прямих $\log R_X = f(10^3/T)$ в області низьких температур (в області переважно домішкового розсіяння) свідчить про те, що у формуванні ефекту Холла домінуючу роль відіграють електрони, які потрапляють в зону провідності (с-зону) за рахунок іонізації домішкових центрів (у нашому випадку – атомів фосфору). Однак відмінність наведених на рис. 1 кривих досить суттєва, а саме: незважаючи на те, що в області повної іонізації домішкових центрів крива 1, яка характеризує поведінку нейтронно-легованого кремнію ($n\text{-Si}\langle\text{НТЛ}\rangle$), розміщується якщо і не на одному рівні, то дещо вище кривої 2 (пов'язаної з вимірюваннями на кристалах $n\text{-Si}\langle\text{P}\rangle$, легованих крізь розплав); в області низьких температур розміщення цих кривих на площині рисунка помінялося місцями – крива 2 розташовується над кривою 1. І взагалі, вихід на насичення (що відповідає повній іонізації домішкових центрів) кривої 1 (для $n\text{-Si}\langle\text{НТЛ}\rangle$) виявився більш плавним, ніж

кривої 2, що характеризує температурні зміни коефіцієнта Холла в n -Si⟨P⟩ з домішкою атомів фосфору, введених в об'єм кристала крізь розплав.

Наведені вище результати показують, що одна і та ж домішка (фосфор), що вводиться різними способами в одну і ту ж матрицю (Si), при дослідженні ефекту Холла веде себе по-різному в залежності від того, яким способом ця домішка була введена в об'єм кристала. У зв'язку з цим можна припустити, що кількісні і якісні характеристики точкових дефектів у кристалах кремнію з домішкою фосфору, введеною звичайним способом (із розплаву) і методом ядерного легування, можуть помітно розрізнятися. Нижче наведено результати вимірювань тензоопору на НТЛ і звичайних зразках Si, що дозволяє з'ясувати, чи буде справедливим зроблене припущення. Зразки для дослідів вирізали в напрямку [001] і тензоопір вимірювали за умов $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$, де X – величина механічного напруження на кристалі, J – струм.

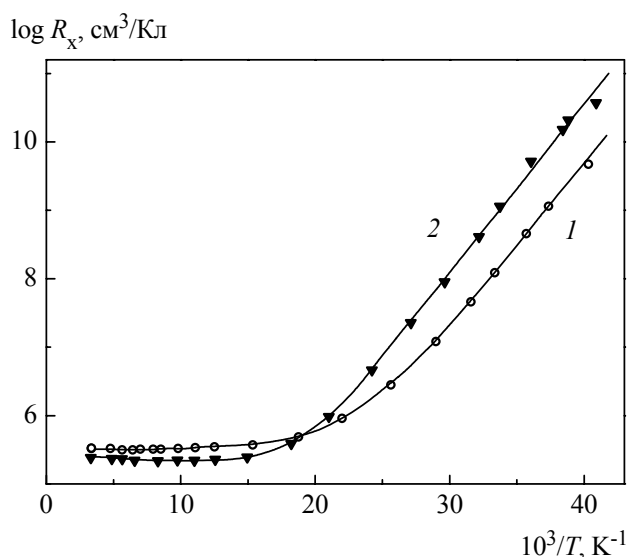


Рис. 1. Температурні залежності коефіцієнта Холла кристалів n -Si: 1 (○) – легуваних методом ядерної трансмутації ($n_{e300K} = 3,29 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) і 2 (▼) – звичайним способом крізь розплав ($n_{e300K} = 3,86 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$).

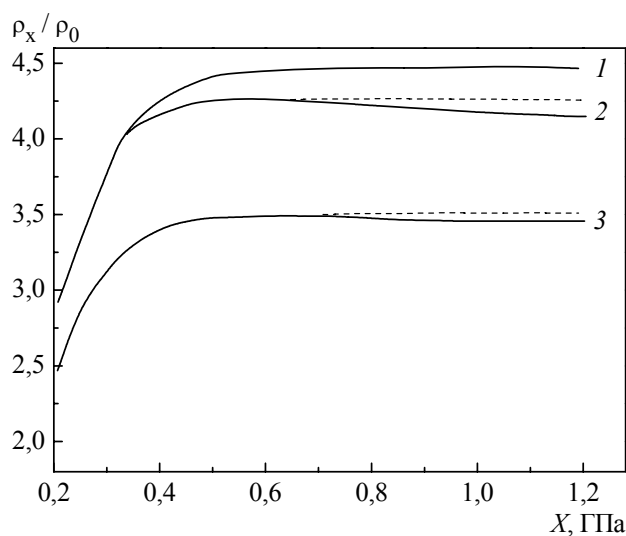


Рис. 2. Залежності для зразків кремнію з характеристиками, наведеними в таблиці. $T = 77,4 \text{ К}$.

Таблиця. Характеристики досліджуваних кристалів кремнію.

| № зразка | Вид легування | $\mu_{77,4K}$, $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ | $N_i = N_a + N_d$, см^{-3} | $n_e = N_d - N_a$, см^{-3} | N_d , см^{-3} | N_a , см^{-3} | $k = \frac{N_a}{N_d}$ |
|----------|---------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 1 | Si⟨P⟩ | 19600 | $6,77 \cdot 10^{13}$ | $4,09 \cdot 10^{13}$ | $5,43 \cdot 10^{13}$ | $1,34 \cdot 10^{13}$ | 0,247 |
| 2 | Si(НТЛ) | 21300 | $2,56 \cdot 10^{13}$ | $1,70 \cdot 10^{13}$ | $2,28 \cdot 10^{13}$ | $0,58 \cdot 10^{13}$ | 0,254 |
| 3 | Si⟨P⟩ | 14500 | $5,13 \cdot 10^{14}$ | $2,81 \cdot 10^{13}$ | $2,71 \cdot 10^{14}$ | $2,42 \cdot 10^{14}$ | 0,890 |

Примітка. N_d , N_a – концентрація донорів і акцепторів відповідно, k – ступінь компенсації.

На рис. 2 наведено типові дані з тензоопору, виміряному на звичайних (криві 1 і 3) та НТЛ (крива 2) кристалах Si. Додаткові відомості про досліджувані зразки, на яких одержано криві 1–3, показано під відповідними номерами в таблиці.

Специфічні для кривої 2 (рис. 2) зміни функції $\rho_X/\rho_0 = f(X)$, виміряні на транс-мутаційно легovanому кристалі, з ростом механічного навантаження на зразках X (в області $X \geq 0,5$ ГПа) якісно відрізняють ці дані від аналогічних результатів (крива 1, рис. 2) з добре вираженим (і типовим для звичайних кристалів) плато функції $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ в області великих X . Цікаво, що характерне для НТЛ кристала зниження ρ_X/ρ_0 з ростом X (в області $X \geq 0,5$ ГПа) можна одержати також і в дослідях зі звичайними кристалами n -Si (крива 3, рис. 2), але для цього виявляється необхідним підвищення ступеню їх компенсації.

Наявність якісної подібності залежностей $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ (в області великих X), виміряних у дослідях з НТЛ, звичайним (але сильнокомпенсованим) і просто сильно-легovanним кристалами n -Si [8], дає змогу припустити, що відсутність при 77,4 К повної іонізації донорних рівнів у НТЛ і звичайних (сильнокомпенсованих) кристалах кремнію, яка супроводжується деяким зменшенням енергії іонізації донорних рівнів з ростом $\vec{X} \parallel [001]$ і зростанням загальної концентрації носіїв у c -зоні, якраз і є причиною того, що ρ_X/ρ_0 (при $X \geq 0,5$ ГПа) з ростом X у цих кристалах не виходить на насичення. Звідси випливає припущення про те, що як у НТЛ, так і у звичайних (але сильнокомпенсованих) кристалах Si є рівні більш глибокі порівняно зі звичайним донорним рівнем фосфору, що знайшло підтвердження в дослідях з вивчення температурної залежності коефіцієнта Холла (рис. 3).

При розробці і практичному освоєнні методу визначення константи деформаційного потенціалу Ξ_u у n -Si в [9] було показано, що

$$\ln C' = -\frac{\Xi_u}{kT} \frac{X}{c_{11} - c_{12}}, \quad (4)$$

де $C' = \frac{1}{2} \frac{1 - (\rho_X/\rho_\infty)}{(\rho_X/\rho_\infty)K - 1}$, c_{11} і c_{12} – пружні сталі, $K = \mu_\perp/\mu_\parallel = K_m/K_\tau$ – параметр анізотропії рухливості в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді.

Оскільки при $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$ залежність (4) в координатах $[\lg(C' \cdot 10^4), X]$ строго лінійна лише за умов повної іонізації домішкових центрів (тобто, при $N_d \equiv n_e = \text{const}$), то при порушенні цієї умови, що виявилось (за даними рис. 2) характерним для зразків 2 і 3, така обставина могла проявитися у вигляді відхилення від прямої. Саме це і показали результати обробки експериментальних залежностей $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ у відповідності зі співвідношенням (4), що добре видно на рис. 4.

Таким чином, проведені дослідження показали, що характерні особливості тензоопору, які спостерігалися в НТЛ і звичайних (сильнокомпенсованих) кристалах n -Si, такі, наприклад, як відсутність повного насичення ρ_X/ρ_0 при великих X , безпосередньо пов'язані з відсутністю повної іонізації домішкових центрів в області 77–150 К і з деякою залежністю від пружної деформації енергетичного зазору між донорними рівнями і дном c -зони.

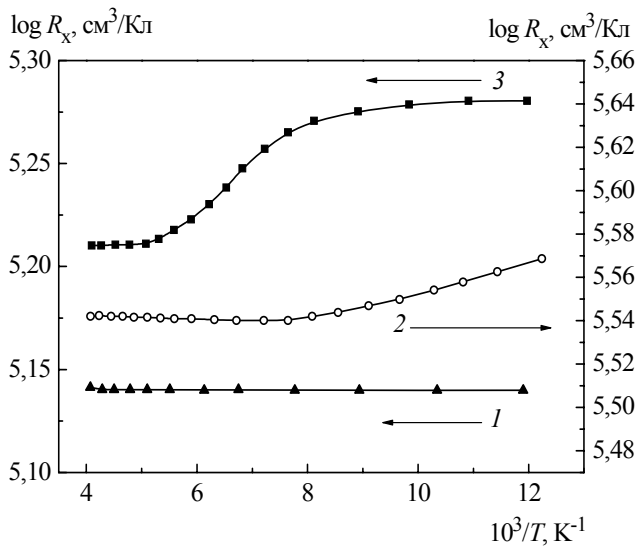


Рис. 3. Температурні залежності коефіцієнта Холла для зразків кремнію: 1 – n -Si(P), 2 – n -Si(НТЛ), 3 – n -Si(P) (сильнокомпенсований, $k = 0,89$). Номери кривих відповідають номерам зразків у таблиці.

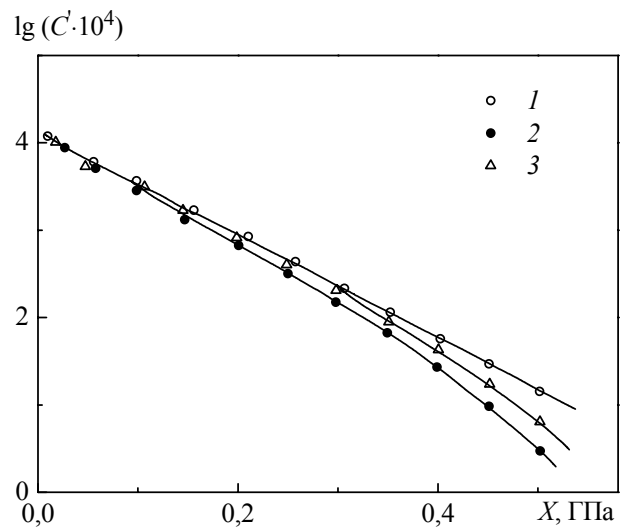


Рис. 4. Залежності $\lg(C' \cdot 10^4) = f(X)$ для кристалів кремнію. Номери кривих відповідають номерам зразків у таблиці.

ВИСНОВКИ

На основі одержаних результатів можна стверджувати, що так званий технологічний відпал, який неминуче супроводжує метод трансмутаційного легування кремнію домішкою фосфору, повністю не звільняє кристал від деяких залишкових наслідків нейтронного опромінення. Це означає, що нейтронно-опромінений (і отже, легований при цьому домішкою фосфору) кристал при вивченні й інших кінетичних ефектів не можна ототожнювати з подібним кристалом n -Si, легованим домішкою фосфору крізь розплав.

P.I. Baranskii, G.P. Gaidar

COMPARISON OF THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SILICON CRYSTALS DOPED WITH PHOSPHORUS THROUGH THE MELT AND BY USING THE METHOD OF NUCLEAR TRANSMUTATION

A comparative analysis of the electrophysical properties of n -type silicon crystals, doped with phosphorus in two different ways (through the melt and by using nuclear transmutation), has been carried out. It has been shown that when studying the kinetic effects, transmutation doped silicon cannot be identified with a similar n -Si crystal doped with phosphorus through the melt.

Keywords: silicon, transmutation doping, carrier concentration, Hall coefficient, tensor resistance.

1. *Трансмутаційне легирование кремния: получение, физические свойства, применение* / П.И. Баранский, А.А. Бугай, В.А. Гирий и др. – Киев: Институт физики АН УССР, 1984. – 60 с. – (Препринт / Академия наук УССР, Институт физики; № 28).
2. *Легирование полупроводников методом ядерных реакций* / Л.С. Смирнов, С.П. Соловьев, В.Ф. Стась и др. (Под ред. Л.С. Смирнова). – Новосибирск: Наука. – 1981.
3. *Гайдар Г.П.* Трансформация радиационных дефектов и кинетические явления в Si и Ge. Монография. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2013.
4. *Гайдар Г.П.* Отжиг радиационных дефектов в кремнии // *Электронная обработка материалов*. – 2012. – **48**, № 1. – С. 93-105.
5. *Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С.* Действие излучений на полупроводники. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1988.
6. *Баранський П.І., Гайдар Г.П.* Деякі термоелектричні особливості звичайних і трансмутаційно легованих кристалів кремнію // *Термоелектрика*. – 2012. – № 1. – С. 5-12.
7. *Gaidar G.P., Baranskii P.I.* Thermoelectric properties of transmutation doped silicon crystals // *Physica B: Condensed Matter*. – 2014. – **441**. – P. 80-88.
8. *Коломоец В.В., Федосов А.В., Шаповалов В.П.* Пьезосопротивление *n*-кремния с примесью фосфора при сильной одноосной упругой деформации // *ФТП*. – 1976. – **10**, вып. 7. – С. 1390-1392.
9. *Баранський П.І., Федосов А.В., Гайдар Г.П.* Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. – Луцьк: Надстир'я. – 2000.

Институт фізики напівпровідників
ім. В.С. Лашкарьова НАН України
просп. Науки, 45,
03680 Київ, Україна

Отримано 20.03.15

*Институт ядерних досліджень
НАН України
просп. Науки, 47,
03680 Київ, Україна
e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua