

Г.П. Гайдар

Вплив термовідпалів і способів охолодження на електрофізичні параметри n-Si, легованого домішкою фосфору через розплав і методом ядерної трансмутації

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

У роботі досліджено вплив різних режимів термообробки на кінетику електронних процесів у кристалах кремнію, легованих домішкою фосфору через розплав та методом ядерної трансмутації. Встановлено найбільш значний вплив охолодження при проміжному значенні швидкості охолодження ($u_{охол} \approx 15^\circ\text{C/хв}$) після високотемпературного відпалу на основні електрофізичні параметри трансмутаційно легованих кристалів n-Si (P). Виявлено і пояснено особливості змін параметрів анізотропії рухливості і термоерс, виміряних на кристалах кремнію різних способів легування, як у вихідному стані, так і після високотемпературного відпалу при використанні різних швидкостей охолодження.

Ключові слова: електрофізичні параметри, n-кремній, способи легування, параметри анізотропії, термічний відпал, швидкість охолодження.

Стаття поступила до редакції 31.01.2018; прийнята до друку 05.03.2018.

Вступ

На даний час і, напевне, в найближче десятиліття, елементарні напівпровідники залишатимуться профільюючим матеріалом електронної техніки [1-3]. Так, германій надвисокої чистоти завдяки прозорості в інфрачервоній області спектра широко використовується у виробництві елементів інфрачервоної оптики: лінз, призм, оптичних вікон датчиків тощо [4-6]. Надвеликі і надшвидкі інтегральні схеми, нові елементи мікроелектроніки створюються на основі кремнію, який, завдяки значним природним запасам вихідної сировини, є найзручнішим і найдешевшим напівпровідниковим матеріалом [7-9].

У технології виготовлення напівпровідникових приладів (особливо в планарній) на різних стадіях їх готовності використовується ряд термовідпалів, причому умови, за яких відповідні напівпровідникові об'єкти охолоджуються від температури відпалу, можуть суттєво відрізнятися. Тому як у науковому відношенні, так і для практичних застосувань в електроніці представляло інтерес дослідження впливу не лише температури відпалу, але також і швидкості охолодження зразків на кінетичні коефіцієнти у монокристалах кремнію.

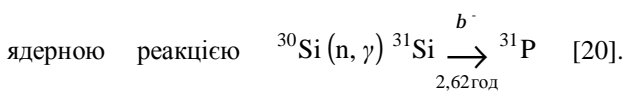
Окрім цього, при створенні приладів сучасної

твердотільної електроніки не менш важливим технологічним способом є легування напівпровідників необхідними домішками до потрібних концентрацій, що дозволяє направлено змінювати властивості матеріалів [10, 11]. Домішкові атоми вводять у заборонену зону напівпровідника локальні рівні, які виступають в ролі постачальників електронів у зону провідності (донори) або пасток для них, забезпечуючи появу дірок у валентній зоні (акцептори), чи відіграють роль центрів випромінювальної або безвипромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв заряду [12, 13]. Домішкові атоми вводяться в об'єм зливків чи шарів на різних стадіях росту, щоб цілеспрямовано змінити їхній питомий опір і сформувати потрібні структури. Для цього розроблено і освоєно досить широкий набір методів, основними з яких є наступні: введення домішки в розплав або газове середовище при вирощуванні кристалів і плівок; дифузія домішки з поверхневих джерел; введення домішки з пучка прискорених іонів [14-16].

Якщо на початковій стадії розвитку твердотільної електроніки зазначені методи цілком задовольняли рівню тих задач, які виникали тоді, то з подальшим ускладненням напівпровідникових приладів виявилися серйозні обмеження традиційних методів, пов'язані, насамперед, із неоднорідностями

матеріалу і структурними дефектами кристала, які проявлялися при дифузії та в інших технологічних операціях. Одним із принципово важливих шляхів покращення якості напівпровідникових кристалів є розробка і практичне освоєння методів їх легування, які могли б забезпечувати однорідний за об'ємом розподіл легуючих домішок при збереженні структурної досконалості кристалу [17, 18].

У зв'язку з цим заслуговує на увагу один із важливих напрямків технології отримання однорідних (за розподілом домішки фосфору) кристалів кремнію – метод трансмутаційного легування [19], коли легуючий фосфор вводиться в об'єм кремнію за рахунок ядерної трансмутації, тобто шляхом опромінення високочистого Si [вирощеного методом безтигельної зонної плавки] потоком повільних (теплових) нейтронів. Це приводить в об'ємі опромінованих кристалів до перетворення атомів кремнію в атоми фосфору у відповідності з



Опромінення кремнію тепловими нейтронами супроводжується також опроміненням швидкими нейтронами і *g*-компонентою реакторного спектру. У результаті отримують монокристали Si, насичені радіаційними дефектами. Крім того, після опромінення кремнію нейтронами ядерного реактора, атоми ${}^{31}\text{Si}$ (які спонтанно переходять у ${}^{31}\text{P}$) виявляються зазвичай у міжвузлових положеннях, які відповідають електрично неактивним станам. Таким чином, для відпалу радіаційних дефектів та активації атомів ${}^{31}\text{P}$, які в об'ємі Si проявляють донорні властивості лише у вузлах ґратки, трансмутаційно легований кремній обов'язково піддають так званому технологічному відпалу (при температурі відпалу $T_{\text{відп}} = 800 \div 850 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом $1 \div 2$ год) [21].

Оскільки, як показав експеримент [22], трансмутаційно леговані кристали відрізняються від звичайних кристалів, вирощених методом Чохральського та легованих домішкою фосфору через розплав, підвищеною гомогенністю в розподілі легуючої домішки за об'ємом кристала, то виникало питання, чи знаходять свій прояв у трансмутаційно легованих кристалах Si подібні переваги (в порівнянні зі звичайними кристалами) і тоді, коли в якості пробних будуть використані явища, пов'язані з розсіянням фононів, а не електронів. Такий методологічний підхід (у разі його дієвості) буде еквівалентним, в принципі, розширенню можливостей методики, оскільки де-бройлівська довжина хвиль фононів задовольняє нерівності $\lambda_{\text{ф}} \ll \lambda_{\text{е}}$.

Метою даної роботи було дослідження впливу різних видів термообробки (температура, тривалість термовідпалу, швидкість охолодження кристалів від температури відпалу до кімнатної температури) на найбільш важливі електрофізичні і термоелектричні параметри (концентрації основних носіїв заряду, їх рухливості, параметри анізотропії рухливості і термоерс) у кристалах n-Si (P) різного технологічного походження.

I. Стимульовані термовідпалами зміни електрофізичних параметрів бездислокаційних кристалів n-Si áPñ

Досліджувані бездислокаційні кристали кремнію вирізали так, щоб вектор струму \vec{J} у зразках знаходився у площині шарів росту, що звільняло від необхідності приймати до уваги вплив шарів росту при аналізі отриманих результатів.

Для проведення дослідів зразки використовували з різним вмістом як легуючої домішки фосфору, так і залишкової домішки кисню. Тобто вони підбиралися за принципом подібності (чи суттєвої відмінності) за їх питомим опором (чи концентрацією носіїв заряду) з числа вирощених як методом Чохральського (Cz), так і методом безтигельної зонної плавки (FZ), з урахуванням також специфіки легування домішкою фосфору через розплав чи методом ядерної трансмутації.

Для досліджених зразків в табл. 1 і 2 приведені (для 300 і 77,4 K) як вихідні дані щодо рухливостей носіїв заряду (m) та їх концентрацій (n_e), отримані до термічного відпалу (ТВ) [відпал при $T_{\text{відп}} = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом $t = 2$ год проводився у вакуумі], так і дані, отримані на відпалених зразках при різних швидкостях їх охолодження ($v_{\text{охол}} \approx 1$ і $1000 \text{ }^\circ\text{C/хв}$). При швидкому ($v_{\text{охол}} \approx 1000 \text{ }^\circ\text{C/хв}$) охолодженні зразки з печі, в якій проводився відпал, скидалися у ванну з трансформаторним маслом кімнатної температури, а при повільному ($v_{\text{охол}} \approx 1 \text{ }^\circ\text{C/хв}$) – охолоджувалися разом із піччю.

На відміну від тенденції до зниження концентрації носіїв заряду n_e при термовідпалах із повільним і швидким охолодженням, характерної як для низькоомних ($\rho_{300\text{K}} \approx 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), так і для високоомних ($\rho_{300\text{K}} \approx 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) зразків (див. табл. 1), зміни значень рухливості при однотипних відпалах названих кристалів протилежно направлені: рухливість у низькоомних зразках проявляє тенденцію до зростання, а у високоомних зразках – до зниження. Імовірно, підвищення рухливості носіїв заряду після високотемпературного відпалу в низькоомних кристалах пов'язане з температурним "руйнуванням" термодонорів у зразках, збагачених на домішку кисню (табл. 1).

У групі зразків з підвищеним вмістом залишкової домішки кисню [$N_{\text{Oi}} \approx (2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$] характерною для низькоомних кристалів виявилася наявність енергетичного рівня більш глибокого залягання у порівнянні з тим, який був у слабо легованих (тією ж домішкою фосфору) кристалах. Свідченням цього є сильне зниження (приблизно у 2,5 рази) концентрації n_e з переходом від вимірів при 300 K до вимірів при 77,4 K, що не спостерігалось у випадку більш високоомних зразків.

Менш помітними виявилися зміни концентрації носіїв заряду з термовідпалами у кристалах зі зниженим вмістом залишкової домішки кисню [$N_{\text{Oi}} \approx (5 \div 10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$] (див. табл. 2). Оскільки рівень легуючої домішки в кристалах табл. 2 не

Таблиця 1

Зміни електрофізичних параметрів n-Si ⟨P⟩ з підвищеним вмістом залишкової домішки кисню
 $[N_{O_i} \approx (2 \div 5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}]$ під впливом термічних обробок

Метод вирощування	T, К	Термовідпал (1200 °С, 2 год) і охолодження	$\rho_{300\text{K}} = 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$		$\rho_{300\text{K}} = 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	
			$n_e \cdot 10^{-15}, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$n_e \cdot 10^{-13}, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
n-Si ⟨P⟩, Cz в атмосфері Ar	300	До ТВ	8,76	1380	4,80	1840
		1 °С/хв	8,64	1360	3,90	1680
		1000 °С/хв	8,46	1420	3,00	1760
	77,4	До ТВ	3,66	8050	5,38	20100
		1 °С/хв	3,49	8270	4,30	19300
		1000 °С/хв	3,44	9580	2,64	19800

Таблиця 2

Зміни електрофізичних параметрів n-Si ⟨P⟩ зі зниженим вмістом залишкової домішки кисню
 $[N_{O_i} \approx (5 \div 10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}]$ під впливом термічних обробок

Метод вирощування і легування кристала	T, К	Термовідпал (1200 °С, 2 год) і охолодження	$\rho_{300\text{K}} \approx 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	
			$n_e \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-3}$	$\mu, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
n-Si ⟨P⟩, FZ в атмосфері аргону	300	До ТВ	2,10	1790
		1 °С/хв	2,49	1710
		1000 °С/хв	2,68	1670
	77,4	До ТВ	2,78	18400
		1 °С/хв	2,51	18050
		1000 °С/хв	2,54	17350
n-Si ⟨P⟩, легований методом ядерної трансмутації	300	До ТВ	2,28	1670
		1 °С/хв	2,67	1730
		1000 °С/хв	2,60	1700
	77,4	До ТВ	2,38	17100
		1 °С/хв	2,30	17950
		1000 °С/хв	2,20	17800

співпадає з n_e ні високоомного, ні низькоомного зразків із табл. 1, то при аналізі результатів табл. 2 є сенс порівнювати між собою лише дані для кристалів, що фігурують тільки в цій таблиці.

Виявилось, що тенденції у зміні рухливості після термовідпалів у кристалах, легованих звичайним способом і шляхом трансмутації, протилежно направлені: у звичайних кристалах проявляється (як видно з табл. 2) тенденція до спаду μ тоді як у трансмутаційно легованих зразках – до незначного зростання. Це твердження залишається вірним для дослідів, що проводилися як при 300 К, так і при 77,4 К. Підвищення рухливості після термовідпалу трансмутаційно легованих зразків пов'язане з більш повним відпалом (при 1200 °С) тих дефектів, які не були повністю усунені стандартним технологічним відпалом, що входить окремою процедурою в технологію нейтронного трансмутаційного легування.

Дослідження, проведені за допомогою електронної мікроскопії високої роздільної здатності, показали, що преципітати, які утворюються у кристалах кремнію із залишковою домішкою кисню при термовідпалах, мають аморфну $(\text{SiO})_x$ структуру [23].

Утворення пластинчатих преципітатів

спостерігається до $T_{\text{відн}} = 1000 \text{ °С}$. З підвищенням $T_{\text{відн}}$ від 600 до 1000 °С їх концентрація знижується від 10^{11} до 10^7 см^{-3} , але при цьому розмір преципітатів зростає від 1,5 до 1000 нм [23, 24].

При більш високих $T_{\text{відн}} = 1200 \text{ °С}$ утворюються великі пластинчаті преципітати, які складаються з аморфної SiO_x фази. Утворення кисневих преципітатів призводить до виникнення механічних напружень унаслідок різниці молекулярних об'ємів окислу Si і матриці. Ці напруження можуть частково зменшуватися за рахунок емісії міжвузлових атомів Si із преципітату в матрицю. Отже, зниження ступеня пересичення твердого розчину кисню в кремнії (за рахунок кисневої преципітації) приводить до пересичення матриці кремнію власними міжвузловими атомами. Кількість атомів кремнію, емісійно вбудованих у міжвузля кристалічної ґратки в результаті приєднання до преципітату одного атома кисню, може бути розрахована за формулою [23]

$$b = \frac{d_{\text{Si}} - d_{\text{SiO}_2}}{2 d_{\text{SiO}_2}} \approx 0,5, \quad (1)$$

де d_{Si} і d_{SiO_2} – молекулярні густини Si та SiO_2

Таблиця 3

Вплив різних швидкостей охолодження після високотемпературного відпалу на основні холлівські параметри трансмутаційно легованих кристалів n-Si (P)

Умови термовідпалу і охолодження		r , Ом·см	$n_e \cdot 10^{-13}$, см ⁻³	$m_{77,4K}$, см ² /В·сек
$T_{відп}$ і його тривалість	$u_{охол}$, °C/хв			
1200 °C, 2 год	1000	4,62	6,61	20500
	15	9,18	3,60	18800
	1	5,55	5,66	20100
Вихідні кристали		4,56	6,42	21400

відповідно.

Формування дислокаційних петель із міжвузлових атомів Si супроводжується зниженням локальних механічних напружень кристалічної ґратки.

Якщо кисневмісний кристал Si до високотемпературного термовідпалу був підданий попередньому низькотемпературному відпалу (чи зазнав його в процесі самого вирощування), то в такому кристалі вже будуть існувати зародкові центри кристалізації. Ця обставина при високих температурах відпалу суттєво впливатиме на морфологію преципітатів, що зумовлює зміну їх форми від пластинчасто-подібної до вигляду зрізаних октаєдрів [24] із гранями, паралельними до площин (111)_{Si} [23]). Преципітати, які утворюються при термовідпалі в області 1200 °C, мають розкид за розмірами у межах від 0,015 ÷ 0,020 мкм (15 ÷ 20 нм) до 0,1 мкм. Отже, ці преципітати (з їх локальним оточенням у вигляді механічно-напруженої кристалічної ґратки разом із гетерованими атомами домішок) є всі підстави розглядати як статистично-розкидані по об'єму кристала неоднорідності херрінґівського типу [25].

II. Вплив високотемпературного відпалу та різних швидкостей охолодження на холлівські параметри трансмутаційно легованих кристалів n-Si іРп

Для постановки експерименту були використані трансмутаційно леговані зразки n-Si (P), виходячи з наступних міркувань: розподіл домішкових атомів фосфору в таких кристалах більш однорідний і, крім того, саме цей матеріал є профілюючим у планарній промисловій технології, де подібні термовідпали широко використовуються. Експеримент проводився на слабо легованих кристалах кремнію, в дослідах з якими вимірювані параметри більші за абсолютною величиною і, отже, можуть бути виміряні з меншою ймовірністю на похибки.

Типові результати таких дослідів, проведених на трьох серіях зразків трансмутаційно легованого

кремнію (по 4-и зразки у кожній серії) з наступним усередненням, наведені в табл. 3. Як видно з табл. 3, навіть зразки, вирізані з одного й того ж зливку, а отже, вирощені, леговані і відпалені в тотожних умовах, у залежності від умов охолодження зазнають досить відчутних змін, які, безумовно, необхідно приймати до уваги при інженерних розробках і тих змінах, що час від часу вносяться в планарну технологію з метою її вдосконалення.

Таким чином, характерною особливістю одержаних результатів є те, що:

1) на параметри r , n_e і m відпалених монокристалів n-Si в конкретних умовах (близьких до практично використовуваних у планарній технології виготовлення напівпровідникових приладів, у тому числі інтегральних і великих інтегральних схем) суттєво впливає швидкість охолодження напівпровідникових об'єктів від $T_{відп} = 1200$ °C до кімнатної;

2) найбільш помітні зміни параметрів ($r \approx 101,3$ %; $n_e \approx 43,9$ %; $m \approx 12,2$ %) відпалених кристалів (при 1200 °C протягом 2 год) виникають не при екстремально-високих чи низьких швидкостях охолодження ($u_{охол} \approx 1000$ чи 1 °C/хв), а при деякому проміжному значенні цієї швидкості (у нашому випадку проміжною швидкістю охолодження кристалів була $u_{охол} \approx 15$ °C/хв). А це означає, що при монотонному охолодженні відпаленого кристала в домішково-дефектній системі відбувається процес, який у широкому діапазоні швидкостей охолодження (від 1 до 1000 °C/хв) змінюється немонотонно в залежності від швидкості охолодження. Тобто цей процес характеризується наявністю екстремуму в зміні параметрів, про що свідчать найбільш істотні відхилення значень вимірюваних параметрів не тільки від аналогічних значень у вихідних зразках, але також і у відпалених кристалах, які охолоджувалися з максимально високою і максимально низькою швидкостями. Максимум цієї функції, звичайно, не можна прив'язувати безпосередньо до $u_{охол} \approx 15$ °C/хв, адже його положення між граничними значеннями швидкостей охолодження, використаними в даній роботі, не відоме.

Таблиця 4

Зіставлення параметрів анізотропії, виміряних на кристалах *n*-Si, легованих домішкою фосфору через розплав і методом ядерної трансмутації

r_{300K} , Ом·см	$n_{e77,4K} \cdot 10^{-13}$, см ⁻³	$m_{77,4K} \cdot 10^{-4}$, см ² /В·с	K	M	Спосіб легування
200	1,9	1,95	5,4	6,6	Cz
200	1,7	2,05	5,6	4,8	Повільні нейтрони
55	5,7	1,90	5,3	6,4	Cz
55	5,7	2,15	5,4	4,9	Повільні нейтрони

III. Зіставлення параметрів анізотропії, виміряних на монокристалах *n*-Si δ Рї, легованих домішкою фосфору через розплав і шляхом ядерної трансмутації

Вивчалися дві групи зразків *n*-Si (P) – звичайні і трансмутаційно леговані. Експериментальні дослідження проводилися на зразках, які мали необхідну кристалографічну орієнтацію (довжина їх співпадала з напрямком [100]), що дозволяло проводити виміри змін питомого опору r з тиском X , виводячи функцію $r(X)$ на насичення ($\lim_{X \rightarrow \infty} r(X) = \rho_{\infty}$). Таке насичення досягалося за умов $T = 77,4$ К, $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [100]$ (\vec{J} – струм) і $X \geq (0,6 \div 1,0)$ ГПа та забезпечувало отримання параметра анізотропії рухливості електронів K у рамках окремо взятого ізоенергетичного еліпсоїда за формулою [26]

$$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (2)$$

де r_0 – питомий опір при $X = 0$; m_{\parallel} , m_{\perp} – рухливості носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Значення параметра анізотропії термоерс захоплення електронів фононами M визначали за формулою [21]

$$M = \frac{\alpha_{\parallel}^{\phi}}{\alpha_{\perp}^{\phi}} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha^e}{\alpha_{\infty} - \alpha^e} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^{\phi}}{\alpha_{\infty}^{\phi}} - 1}, \quad (3)$$

$$\alpha_0^{\phi} = \alpha_0 - \alpha^e, \quad (4)$$

$$\alpha_{\infty}^{\phi} = \alpha_{\infty} - \alpha^e, \quad (5)$$

де α_0^{ϕ} , α_{∞}^{ϕ} – фононні складові термоерс без тиску ($X = 0$) і в насиченні ($X \rightarrow \infty$), які дорівнюють дослідним даним (a_0 і a_{∞}) без електронної

(дифузійної)

складової

$$\alpha^e = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{n_0 h^3} \right] \quad (\text{формула})$$

Писаренка); n_0 – концентрація носіїв заряду; e – заряд електрона; k – постійна Больцмана; T – температура; h – стала Планка; $m^* = N^{2/3} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$ – ефективна маса густини станів; N – число ізоенергетичних еліпсоїдів, зокрема для *n*-Si $N = \begin{cases} 6 & \text{при } X = 0, \\ 2 & \text{при } X \geq 0,6 \text{ ГПа} \end{cases}$; m_{\parallel} , m_{\perp} – ефективні маси вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Використавши експериментально виміряні (при $T \approx 85$ К) значення термоерс у недеформованих (a_0) і деформованих (a_{∞}) звичайних і трансмутаційно легованих зразках *n*-Si (зі значеннями питомого опору при кімнатній температурі $r_{300K} \approx 200$ і 55 Ом·см), а також звільнивши ці дані, відповідно до (4) і (5), від внеску електронної (дифузійної) компоненти термоерс захоплення M , який характеризує фононну підсистему (див. табл. 4).

Результати порівняльних дослідів вказували на те, що при співпадаючих (у межах похибок вимірів) величинах K , значення параметра M у трансмутаційно легованих зразках суттєво нижчі (~ 5), ніж у кристалах, легованих тією ж домішкою фосфору, але через розплав ($\sim 6,5$) (див. табл. 4). Це наводило на думку, що в процесі стандартного технологічного відпалу після трансмутаційного легування (при ~ 800 °С протягом 2 год) радіаційні дефекти усуваються не повністю. І ці залишкові дефекти не виявляють помітного впливу на електронну підсистему, але суттєво змінюють ефекти, які протікають за участю довгохвильових фононів. Можна було припустити, що відпал трансмутаційно легованих кристалів при більш високих температурах з подальшим різким охолодженням зможе якщо не повністю, то хоча б частково, трансформувати ці залишкові дефекти в такі точкові дефекти, на яких фонони будуть розсіюватися менш ефективно. Такий процес мав би супроводжуватися зростанням параметра M , що і

Таблиця 5

Вплив високотемпературного відпалу і різних швидкостей охолодження на параметри анізотропії у кристалах *n*-Si ⟨P⟩ різного способу легування

Зразки <i>n</i> -Si		$n_{e77,4K} \cdot 10^{-13},$ см ⁻³	$m_{77,4K} \cdot 10^{-4},$ см ² /В·с	<i>K</i>	<i>M</i>	Спосіб легування
Вихідний		5,50	1,95	5,25	6,30	Cz
1200 °С, 2 год	1000 °С/хв	5,65	2,00	5,20	5,70	
	1 °С/хв	5,10	2,00	5,25	5,20	
Вихідний		5,72	2,14	5,25	5,40	Повільні нейтрони
1200 °С, 2 год	1000 °С/хв	5,92	2,05	5,55	7,60	
	1 °С/хв	5,10	2,00	5,50	7,20	

було підтверджено в дослідях при вивченні впливу високотемпературних відпалів і різних швидкостей охолодження на параметри анізотропії у зразках *n*-Si, легованих домішкою фосфору двома різними способами.

Вивчалися дві групи зразків *n*-Si ⟨P⟩, леговані через розплав та методом ядерної трансмутації. Значення параметрів анізотропії *K* і *M* отримували як у вихідному стані, так і після високотемпературного відпалу при 1200 °С протягом 2 год (і при двох швидкостях охолодження від температури відпалу до кімнатної). Результати цих дослідів з наступним усередненням зведені в табл. 5.

З табл. 5 видно, що при майже незмінному параметрі анізотропії рухливості $K = 5.20 \div 5.55$ (при 77,4 К) у кристалах різного способу легування, параметр анізотропії термоерс *M* по-різному реагує на термовідпалі з наступним охолодженням, а саме: у зразках, легованих через розплав, параметр *M* проявляє деяку тенденцію до зниження на $\sim 10 \div 17\%$ (від 6.3 до $5.7 \div 5.2$), тоді як у трансмутаційно легованих величина цього параметра зростає на $30 \div 40\%$ (від 5.4 до $7.2 \div 7.6$). Таким чином, шляхом високотемпературної обробки трансмутаційно легованого *n*-Si розсіюючі центри для довгохвильових фононів усувалися, внаслідок чого ймовірність розсіяння фононів зменшувалася і тензотермоерс та анізотропія термоерс різко зростали.

Слід зазначити, що в експериментах з трансмутаційно легованими кристаллами аналогічна поведінка параметрів анізотропії *K* і *M* спостерігалася також і при високотемпературному відпалі більшої тривалості ($T_{відп} = 1200$ °С протягом 72 год).

Аналіз одержаних даних (див. табл. 5) показує, що в дослідях як зі звичайними, так і з трансмутаційно легованими зразками значення параметра анізотропії рухливості в межах точності вимірів при використаних термовідпалах і двох швидкостях охолодження практично не зазнають

помітних змін. Високотемпературний відпал кристалів *n*-Si, легованих фосфором через розплав, приводить до деякого зниження параметра анізотропії термоерс, причому ці зміни виявилися більш відчутними при повільному охолодженні. На відміну від звичайних кристалів, аналогічний відпал кристалів кремнію, легованих методом ядерної трансмутації, приводить до зростання величини параметра анізотропії термоерс приблизно в 1,5 рази, причому ефект сильніше був виражений при швидкому охолодженні. Знайдені відмінності в зміні параметра анізотропії термоерс для зразків різного способу легування можна пояснити наявністю в трансмутаційно легованих кристалах залишкових дефектів радіаційного походження, які, фактично, технологічний відпал повністю усунути не спроможний. У кристалах, легованих через розплав, подібні дефекти в принципі відсутні.

Більш детальне обговорення механізмів тих процесів, що можуть відбуватися при термовідпалах, на основі лише наведених результатів було б, напевне, мало обгрунтованим, оскільки у досліджуваних кристалах концентрації так званих малоактивних домішок (типу вуглецю або домішок інертних газів) не були відомими. А від наявності в об'ємі кристалів таких домішок приведені результати можуть бути в певній мірі залежними.

Висновки

У кристалах *n*-Si ⟨P⟩ різних способів вирощування (Cz, FZ) і легування (через розплав, ядерна трансмутація) досліджено особливості змін найбільш важливих електрофізичних і термоелектричних параметрів під впливом високотемпературних відпалів (1200 °С; 2 і 72 год) і кількох швидкостей охолодження ($u_{охол} \approx 1, 15, 1000$ °С/хв).

Виявлено, що у зразках Cz-Si, збагачених на домішку кисню, при термовідпалах з наступним охолодженням зі швидкостями 1 і 1000 °С/хв, на

відміну від тенденції до зниження концентрації носіїв заряду, характерної як для низькоомних ($\rho_{300\text{K}} = 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), так і для високоомних ($\rho_{300\text{K}} = 80 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) зразків, зміни значень рухливості протилежно направлені: рухливість у низькоомних зразках проявляє тенденцію до зростання, а у високоомних – до зниження. Імовірно, підвищення рухливості носіїв заряду зумовлене температурним "руйнуванням" термодонорів.

Встановлено у кристалах кремнію ($\rho_{300\text{K}} \approx 15 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), легованих звичайним способом (через розплав) і шляхом ядерної трансмутації, протилежно направлені тенденції у зміні рухливості після термовідпалів: у звичайних кристалах проявляється тенденція до спаду, тоді як у трансмутаційно легованих – до зростання. Підвищення рухливості після високотемпературного відпалу, імовірно, пов'язане з більш повним відпалом тих дефектів, які не були повністю усунені в процесі стандартного технологічного відпалу після нейтронного трансмутаційного легування.

Встановлено, що при співпадаючих (у межах похибок вимірів) значеннях параметра анізотропії рухливості в кристалах кремнію обох способів легування, величини параметра анізотропії термоерс в трансмутаційно легованих кристалах істотно нижчі, ніж у звичайних кристалах. При цьому залишкові (не повністю видалені в процесі технологічного відпалу) дефекти в трансмутаційно легованих кристалах

кремнію не знижують значень рухливості носіїв заряду.

З'ясовано, що високотемпературний відпал у звичайних кристалах кремнію призводить до деякого зниження величини параметра анізотропії термоерс, більш чітко вираженого при повільному охолодженні зразків, тоді як у трансмутаційно легованих кристалах значення цього параметра зростають приблизно у півтора рази і ефект сильніше виражений при швидкому охолодженні. Виявлено, що при використаних термообробках параметр анізотропії рухливості в кристалах обох способів легування залишається практично незмінним.

Встановлено найбільш значний вплив охолодження при проміжному значенні швидкості охолодження ($15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$) після високотемпературного відпалу на питомий опір, концентрації та рухливості носіїв заряду трансмутаційно легованих кристалів кремнію, що свідчить про немонотонний характер протікання процесів міждефектної взаємодії у кристалах при монотонному їх охолодженні і зумовлює наявність екстремуму в зміні холлівських параметрів.

Гайдар Г.П. - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу радіаційної фізики.

- [1] A.I. Belous, V.A. Solodukha, S.V. Shvedov, *Kosmicheskaya elektronika. V 2-kh knigakh (Space Electronics. In 2 books)* (Tekhnosfera, Moscow, 2015) (in Russian).
- [2] J. Vanhellemont, E. Simoen, *J. Electrochem. Soc.* 154 (7), H572 (2007).
- [3] O.V. Tretyak, V.V. Il'chenko, *Fizychni osnovy napivprovodnykovoyi elektroniky (Physical Principles of Semiconductor Electronics)* (VPTs "Kyivs'kyi universytet", Kyiv, 2011) (in Ukrainian).
- [4] A.V. Naumov, *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya* (4), 32 (2007) (in Russian).
- [5] Yu.M. Smirnov, I.A. Kaplunov, *Materialovedenie* (5), 48 (2004) (in Russian).
- [6] I.A. Kaplunov, Yu.M. Smirnov, A.I. Kolesnikov, *Opticheskiy zhurnal (Journal of Optical Technology)* 72 (2), 61 (2005) (in Russian).
- [7] N.N. Gerasimenko, Yu.N. Parkhomenko, *Kremniy – material nanoelektroniki (Silicon – Material for Nanoelectronics)* (Tekhnosfera, Moscow, 2007) (in Russian).
- [8] G.I. Zebrev, *Fizicheskie osnovy kremnievoy nanoelektroniki (Physical Bases of Silicon Nanoelectronics)* (BINOM. LZ, Moscow, 2012) (in Russian).
- [9] V.A. Gurtov, *Tverdotel'naya elektronika (Solid State Electronics)* (Tekhnosfera, Moscow, 2008) (in Russian).
- [10] B.I. Shklovskii, A.L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer Science & Business Media, Berlin-Heidelberg, 2013). ISBN: 3662024039.
- [11] B.V. Zeghbroeck, *Principles of Semiconductor Devices* (Boulder, 2011), <http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/>.
- [12] V.A. Gurtov, R.N. Osaulenko, *Fizika tverdogo tela dlya inzhenerov (Solid State Physics for Engineers)* (Tekhnosfera, Moscow, 2007) (in Russian).
- [13] S.M. Sze, M.-K. Lee, *Semiconductor Devices. Physics and Technology. 3rd edition* (John Wiley & Sons Inc., New York, 2016).
- [14] B.I. Boltaks, *Diffuziya i tochechnye defekty v poluprovodnikakh (Diffusion and Point Defects in Semiconductors)* (Nauka, Leningrad, 1972) (in Russian).
- [15] V.S. Vavilov, A.R. Chelyadinskiy, *Uspekhi fizicheskikh nauk* 165 (3), 347 (1995) (in Russian).
- [16] S.S. Gorelik, M.Ya. Dashevskiy, *Materialovedenie poluprovodnikov i dielektrikov (Material Science of Semiconductors and Dielectrics)* (MISIS, Moscow, 2003) (in Russian).
- [17] P.I. Barans'kyy, O.Ye. Byelyayev, G.P. Gaidar, V.P. Klad'ko, A.V. Kuchuk, *Problemy diahnostryky real'nykh napivprovodnykovykh krystaliv (Problems of Real Semiconductor Crystals Diagnostics)* (Naukova dumka, Kyiv, 2014) (in Ukrainian).

- [18] R. Triboulet, *Crystal Research and Technology* 38 (3-5), 215 (2003).
- [19] I.S. Shlimak, *Fizika tverdogo tela* 41 (5), 794 (1999) (in Russian).
- [20] M. Schnöller, Neutron transmutation doping (NTD) of silicon. In book: *Silicon. Evolution and Future of a Technology*. Eds. P. Siffert and E.F. Krimmel (Springer, Berlin-Heidelberg, 2004). Part V. P. 231–241.
- [21] G.P. Gaidar, P.I. Baranskii, *Physica B: Condensed Matter* 441, 80 (2014).
- [22] W.E. Haas, M.S. Schnöller, *J. Electron. Mater.* 5 (1), 57 (1976).
- [23] H. Bender, *phys. stat. sol. (a)* 86 (1), 245 (1984).
- [24] V.M. Babich, N.I. Bletska, E.F. Venger, *Kislород v monokristallakh kremniya (Oxygen in the Silicon Single Crystals)* (Interpress LTD, Kiev, 1997) (in Russian).
- [25] C. Herring, *J. Appl. Phys.* 31 (11), 1939 (1960).
- [26] G.P. Gaidar, *Fizyka i khimiya tverdogo tila (Physics and Chemistry of Solid State)* 18 (1), 34 (2017) (in Ukrainian).

G.P. Gaidar

Effect of Thermal Annealings and Cooling Methods on Electrophysical Parameters of n-Si Doped with Phosphorus Impurity Via the Melt and by Nuclear Transmutation Technique

Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine, 47, prospect Nauky, 03680 Kyiv, Ukraine, e-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

The effect of the different regimes of heat treatment on the kinetics of electronic processes in silicon crystals doped with phosphorus impurity via the melt and by nuclear transmutation technique. The most significant influence of cooling under intermediate value of cooling rate ($u_{cl} \approx 15$ °C/min) after high-temperature annealing on the main electrophysical parameters of the transmutation-doped n-Si ⟨P⟩ crystals was established. Features of changes of the anisotropy parameters of mobility and thermal electromotive force measured on silicon crystals of different doping techniques both in the initial state, and after high-temperature annealing when using different cooling rates, were found and explained.

Keywords: electrophysical parameters, n-silicon, doping techniques, anisotropy parameters, thermal annealing, cooling rate.