

06

## Нейтронно-трансмутационное легирование фосфором моноизотопа кремния $^{30}\text{Si}$

© А.Н. Ионов, П.Г. Баранов, Б.Я. Бер, А.Д. Буланов, О.Н. Годисов, А.В. Гусев, В.Ю. Давыдов, И.В. Ильин, А.К. Калитеевский, М.А. Калитеевский, А.Ю. Сафронов, И.М. Лазебник, Н.-J. Pohl, H. Riemann, N.V. Abrosimov, П.С. Копьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург, Россия  
E-mail: ionov@tuch.ioffe.rssi.ru

НТЦ „Центротех“, С.-Петербург, Россия

Институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН,

Лен. обл., Гатчина, Россия

VITCON Projectconsult GmbH, D-07745 Jena, Germany

Leibniz Institute of Crystal Growth, Berlin, Germany

Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород, Россия

Поступило в Редакцию 7 декабря 2005 г.

Впервые получены нейтронно-трансмутационно-легированные образцы моноизотопа  $^{30}\text{Si}$  с высокооднородным распределением фосфора по кристаллу с концентрацией  $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

PACS: 61.72.-y, 81.05.-t

Известно, что качество полупроводниковых приборов в интегральной технологии, а также тиристоров большой мощности в значительной степени зависит от качества полупроводниковых материалов. При изготовлении легированных монокристаллических слитков кремния, особенно большого диаметра (более 150 mm), методами Чохральского или бестигельной зонной плавки возникает проблема получения слитков с высокооднородным, радиальным распределением примесей. Эта проблема может быть решена, если использовать метод нейтронно-трансмутационного легирования (НТЛ) [1]. В этом случае получается кремний с электронным типом проводимости и с высокооднородным распределением примесей фосфора в объеме. Концентрация введенной

примеси при методе НТЛ определяется следующим образом [2]:

$$N = (\sqrt{\pi}/2) \varphi t \sum_i N_i \sigma_0^i. \quad (1)$$

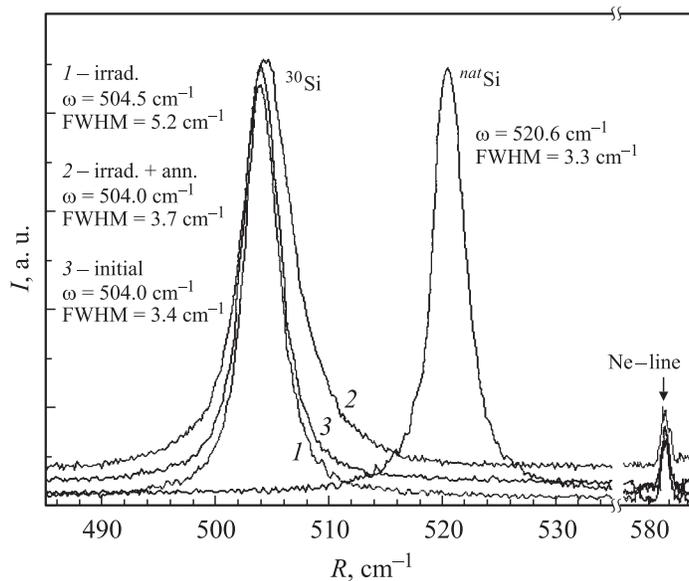
Здесь  $N_i$  — концентрация изотопа, участвующего в ядерной трансмутации;  $\sigma_0^i$  — соответствующее для него сечение поглощения теплового нейтрона;  $\varphi$  — плотность потока нейтронов,  $t$  — время облучения; множитель  $\sqrt{\pi}/2$  получается из усреднения по спектру Максвелла нейтронного потока [3]. Теоретически методом НТЛ можно получить любую, в том числе и очень высокую степень легирования, что, согласно (1), определяется только временем облучения. Однако на практике методом НТЛ легируют до уровня не более  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Дело в том, что природный кремний содержит три стабильных изотопа:  $^{28}\text{Si}$  ( $C_{28} = 0.922297$ ),  $^{29}\text{Si}$  ( $C_{29} = 0.046832$ ) и  $^{30}\text{Si}$  ( $C_{30} = 0.030872$ ) с разным его содержанием  $C_i$  [4]. Ядерное легирование атомами фосфора происходит только за счет изотопа  $^{30}\text{Si}$ , содержание которого в природном кремнии мало. Захватив медленный нейтрон, изотоп кремния  $^{30}\text{Si}$  трансмутируется в фосфор по следующей схеме:  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si} \rightarrow ^{31}\text{P} + \beta^-$  с периодом полураспада 2.62 h. Концентрация изотопа, участвующего в ядерной трансмутации в природном кремнии, равна:  $N_{30} = N_{\text{Si}} C_{30} = 1.542 \cdot 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ , здесь  $N_{\text{Si}}$  — число атомов кремния в  $\text{cm}^3$ , которое определяется как  $N_{\text{Si}} = N_A \rho (N_{28}/A_{28} + N_{29}/A_{29} + N_{30}/A_{30})$  и равно  $4.996 \cdot 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ ,  $\rho$  — плотность материала; для кремния  $\rho = 2.33 \text{ g/cm}^3$ ;  $A_i$  — атомные массы изотопов, точные значения которых для  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  равны соответственно 27.9769, 28.9765 и 29.9737 [5]. Концентрацию введенного фосфора мы получим из (1), если учтем сечение поглощения медленных нейтронов  $\sigma^{30}$ , равное  $0.107 \text{ b}^1$  [6], время облучения и мощность нейтронного потока  $\varphi$ , которая для большинства исследовательских ядерных реакторов порядка  $10^{13} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . В этом случае, чтобы получить концентрацию фосфора  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , надо облучать природный кремний 190 h, т.е. более 7 дней. Концентрация  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  будет достигнута только через 79 дней непрерывного облучения. Однако при этом необходимо принять во внимание то, что, кроме тепловых нейтронов, за счет которых в основном и происходит нейтронное легирование, в нейтронном энергетическом спектре любого реактора присутствует большое количество быстрых нейтронов, которые разрушают порядок расположения атомов кремния кристаллической решетки, создавая обширные объемные области радиационных дефектов.

<sup>1</sup> 1 барн =  $10^{-24} \text{ cm}^2$ .

Если время облучения небольшое, что соответствует слабой степени легирования, то тогда радиационные дефекты могут полностью исчезнуть при тепловом отжиге в температурном интервале 650–750°C. Однако при большом времени легирования возможно образование комплексов: дефект — примесь фосфора, устойчивых к температурному отжигу. При этом часть примеси фосфора в таких комплексах может потерять свою электрическую активность и желаемая степень легирования не будет достигнута при расчете времени облучения по (1), как это наблюдалось для НТЛ германия [7], где при больших дозах облучения наблюдалась сублинейная зависимость концентрации примеси от времени облучения. Таким образом, длительное по времени облучение может значительно ухудшить электрические характеристики кремниевого материала. Очевидно, что решением этой проблемы может быть увеличение процентного содержания изотопа  $^{30}\text{Si}$  в кремнии, что позволит существенно уменьшить время облучения для получения желаемого уровня легирования. В настоящем сообщении будут впервые рассмотрены некоторые электрофизические свойства нейтронно-трансмутационно легированного монокристаллического кремния  $^{30}\text{Si}$  с концентрацией фосфора больше, чем  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

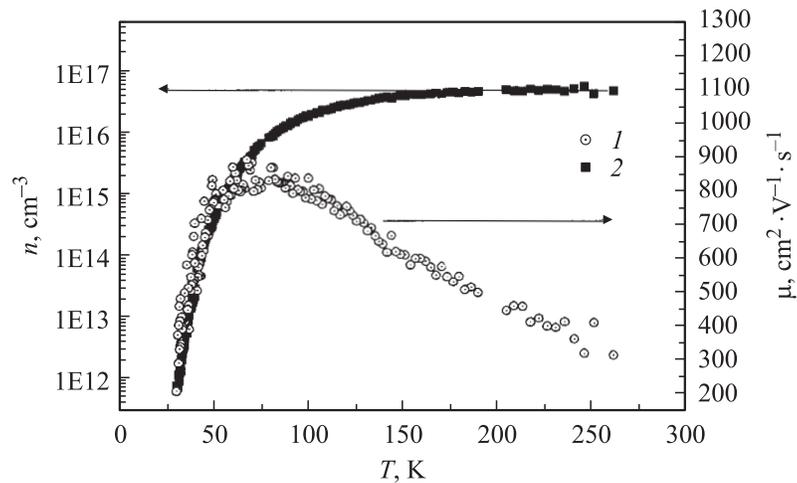
В качестве исходного материала использовался порошок поликристаллического кремния следующего изотопического состава:  $^{28}\text{Si}$  0.5%,  $^{29}\text{Si}$  0.5%,  $^{30}\text{Si}$  99%. Изотопический состав определялся квадрупольным масс-спектрометром типа ISP MS VG Plasma Quad. Монокристалл  $^{30}\text{Si}$  был выращен методом Чохральского с последующей очисткой от примесей методом зонной плавки, так что исходная концентрация электрически активной примеси была менее чем  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Изотопический состав кремния после выращивания монокристалла не определялся. Образцы  $^{30}\text{Si}$  были легированы фосфором методом НТЛ, для этого они облучались дозой  $1.2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$  тепловых нейтронов в мокром канале ядерного реактора ВВРМ. Отношение между тепловыми и быстрыми нейтронами в потоке было близко к 3. Перед облучением образцы были запаяны в ампулу из оптического кварца. Ожидаемая концентрация фосфора, рассчитанная по (1), равнялась  $5.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . После облучения образцы были отожжены на воздухе в кварцевых ампулах в течение 30 min при температуре 700°C для удаления радиационных дефектов.

На рис. 1 показаны спектры рамановского рассеяния для природного кремния ( $^{nat}\text{Si}$ ) и  $^{30}\text{Si}$ , полученные до НТЛ-процесса (1), после НТЛ без отжига (2) и после отжига радиационных дефектов (3). Спектры были



**Рис. 1.** Спектры рамановского рассеяния: 1 — исходного монокристалла  $^{30}\text{Si}$ ; 2 — после нейтронно-трансмутационного легирования, но без отжига радиационных дефектов; 3 — после отжига радиационных дефектов. Для сравнения приведен рамановский спектр кремния с природным составом изотопов ( $^{nat}\text{Si}$ ).

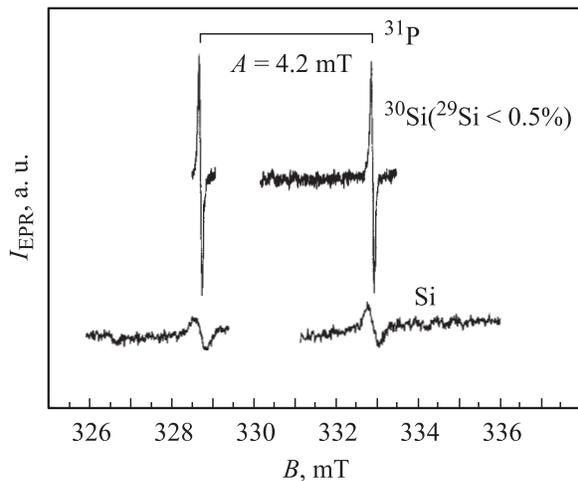
сняты при комнатной температуре на спектрометрической установке, сделанной на базе двойного решеточного монохроматора ДФС-24, на котором ранее исследовались гранулированные кристаллические порошки  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{30}\text{Si}$  [8]. Спектральная ширина щели составляла  $1.7 \text{ cm}^{-1}$ . Возбуждение спектров осуществлялось аргоновым лазером ( $\lambda = 488 \text{ nm}$ ). Мощность возбуждающего излучения на образце составляла  $20 \text{ mW}$  в пятне  $50 \mu\text{m}$ . Для калибровки в спектре показана линия Ne-лампы. Как видно из рисунка, максимум спектральной линии для  $^{30}\text{Si}$  сдвинут в сторону меньших частот ( $\omega = 504 \text{ cm}^{-1}$ ) относительно  $^{nat}\text{Si}$  ( $\omega = 520.6 \text{ cm}^{-1}$ ). Полученная величина  $\omega = 504 \text{ cm}^{-1}$  близка к той, что получена ранее для поликристаллических образцов  $^{30}\text{Si}$  [8]. Из рис. 1 также видно, что после НТЛ-процесса без отжига наблюдается уширение спектра относительно необлученного образца  $^{30}\text{Si}$ , что может быть связано с появлением радиационных дефектов после НТЛ-процесса.



**Рис. 2.** Температурные зависимости холловской подвижности (1) и концентрации электронов (2) нейтронно-трансмутационно-легированного моноизотопа  $^{30}\text{Si}$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости для холловской подвижности и концентрации электронов. Измерение эффекта Холла при низких температурах проводилось в магнитном поле  $H = 55.8 \text{ мТ}$ . Из рисунка видно, что при комнатной температуре холловская концентрация электронов  $n = N_D - N_A = 5.0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  близка к ожидаемой концентрации фосфора  $N_P = 5.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (здесь  $N_D$  — концентрация нейтронно-трансмутированных атомов фосфора;  $N_A$  — концентрация акцепторов). Небольшое отличие может быть связано с не полностью отоженными радиационными дефектами, которые, как известно, в кремнии образуют глубокие уровни, проявляющие акцепторные свойства [9]. На это также указывает и величина холловской подвижности, которая при комнатной температуре оказалась примерно в 3 раза меньше, чем у лучших бездефектных кристаллов кремния с такой же концентрацией фосфора. Дальнейшее улучшение технологии отжига, возможно, может улучшить свойства НТЛ кремния [10].

Были также исследованы спектры ЭПР  $^{30}\text{Si}$  до НТЛ и после. Эксперименты проводились на серийном спектрометре ЭПР Jeol на частоте  $9.3 \text{ GHz}$  ( $X$ -диапазон) с использованием проточного гелиевого криостата в температурном диапазоне  $4\text{--}300 \text{ К}$ . В нелегированных обогащенных



**Рис. 3.** Спектры ЭПР мелких доноров фосфора, зарегистрированные в  $^{30}\text{Si}$  при температуре 4.2 К на частоте 9.3 GHz при межзонном световом возбуждении (верхний спектр) и в природном кремнии (нижний спектр).

$^{30}\text{Si}$  кристаллах наблюдались сравнительно слабые сигналы ЭПР мелких доноров P и примерно в десять раз менее интенсивные сигналы мелких доноров As. Спектр ЭПР мелких доноров P в  $^{30}\text{Si}$  показан на рис. 3. Там же для сравнения приводится спектр ЭПР мелких доноров P в Si с природным содержанием изотопов. Анализ сигналов ЭПР показал, что исходные образцы являются образцами *n*-типа и фосфор и мышьяк вошли в образцы в виде неконтролируемых примесей с концентрацией менее чем  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  для фосфора и менее чем  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  для мышьяка. В  $^{30}\text{Si}$  ширины линий ЭПР примерно в пять раз меньше, чем в  $^{nat}\text{Si}$  с природным содержанием изотопов. Этот эффект обусловлен уменьшением содержания изотопа  $^{29}\text{Si}$  в кристалле, обогащенном изотопом  $^{30}\text{Si}$ , поскольку ширина линии определяется взаимодействием не спаренного электрона мелкого донора с ядерными магнитными моментами (сверхтонкое взаимодействие  $A$ ) единственного изотопа кремния, имеющего ядерный магнитный момент  $^{29}\text{Si}$ . Из рисунка видно, что в кристалле с пониженным содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}$ , имеющего ядерный магнитный момент, ширина линии, равная 0.06 mT, резко сужается по сравнению с шириной линии в кристалле с природным содержанием кремния, равной

0.26 мТ. Согласно расчету, отношение ширины линий ЭПР для мелких доноров в кристалле кремния с уменьшенным содержанием изотопа  $^{29}\text{Si}$ , к тому же в кристалле с нормальным содержанием изотопа, равно корню квадратному из отношения процентных содержаний этих изотопов. Таким образом, сужение линии ЭПР для Р в кремнии  $^{30}\text{Si}$  в наших экспериментах в 4.3 раза соответствует уменьшению содержания  $^{29}\text{Si}$  почти в 20 раз, т.е. такое сужение соответствует содержанию изотопа  $^{29}\text{Si}$ , равному  $\sim 0.25\%$  и примерно в два раза меньшему, чем приведено выше, а именно  $^{29}\text{Si}$  — 0.496%. На основе измерения относительных интенсивностей сигналов ЭПР изолированных доноров Р и обменно-связанных комплексов из пар, троек и т.п. доноров Р в области концентраций от  $10^{16}$  до  $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , при которых в спектрах ЭПР наблюдается сверхтонкая структура, была определена концентрация фосфора после НТЛ-процесса для нашего случая, которая оказалась равной  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , что согласуется с концентрацией, полученной из измерения эффекта Холла. Более подробно спектры ЭПР НТЛ  $^{30}\text{Si}$  и их анализ будут рассмотрены в отдельной публикации.

В настоящей работе были впервые получены нейтронно-трансмутационно-легированные образцы  $^{30}\text{Si}$  с высокооднородным распределением фосфора по кристаллу и с концентрацией  $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , что близко к расчетной. С помощью ЭПР, методом сравнительного анализа форм линий ЭПР у естественного кремния и  $^{30}\text{Si}$ , была определена концентрация  $^{29}\text{Si}$ , которая оказалась примерно в два раза меньше величины, определенной с помощью масс-спектрометра у поликристаллического порошка  $^{30}\text{Si}$ .

Авторы выражают благодарность Д.С. Полоскину за помощь в измерении холловской подвижности электронов и их концентрации.

Работа была выполнена в рамках проекта МНТЦ (проект № 2630), а также частично поддержана РФФИ (грант 03-02-17516).

## Список литературы

- [1] Cleland J.W., Lark-Horovitz K., Pigg J.C. // Phys. Rev. 1950. V. 78. P. 814–815.
- [2] Meese J.M. (Ed.) Neutron Transmutation Doping in Semiconductors. New York: Plenum, 1979. (Пер.: Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. М.: Мир, 1982. С. 264).
- [3] Галанин А.Д. Введение в теорию ядерных реакторов на тепловых нейтронах. М.: Энергоатомиздат, 1990. Гл. 2.4. С. 95.

- [4] *Report for the International Union of Pure and Applied Chemistry. Prepared by K.J.R. Rosman and P.D.P. Taylor // Isotopic Compositions of the Elements. 1997. Pure and Applied Chemistry. 1998. V. 70. P. 217–235.*
- [5] *Mills I., Cvitas T., Homann K., Kallay N., Kuchitsu K. // Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK, 1988.*
- [6] *Neutron News. 1992. V. 3. N 3. P. 29–37.*
- [7] *Shlimak I., Ionov A.N., Rentzsch R., Lazebnik J.M. // Semicond. Sci. Technol. 1996. V. 11. P. 1826–1829.*
- [8] *Годисов О.Н., Калитеевский А.К., Королев В.И. и др. // ФТП. 2001. Т. 35. С. 913.*
- [9] *Srouf J.R. // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2003. V. 50. N 3. P. 653.*
- [10] *Grun J., Manka C.K., Hoffman C.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78. P. 1584–1587.*