

## Особенности электрофизических параметров НТЛ-Si при разных режимах термообработки

© Г.П. Гайдар\*, П.И. Баранский<sup>+</sup>

\* Институт ядерных исследований Национальной академии наук Украины, 03680 Киев, Украина

<sup>+</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

E-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

(Получена 24 ноября 2015 г. Принята к печати 30 ноября 2015 г.)

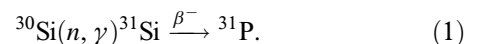
Исследовано влияние термоотжига в области температур  $800 \leq T_{\text{ann}} \leq 1200^\circ\text{C}$  и двух скоростей охлаждения ( $v_{\text{cl}} = 1$  и  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) на изменение концентрации носителей заряда в зоне проводимости, их подвижности, а также тензосопротивления в кристаллах *n*-Si как нейтронно-трансмутационно легированных, так и легированных примесью фосфора через расплав (в процессе выращивания методом Чохральского). Обнаружено, что после отжига при  $T_{\text{ann}} = 1050\text{--}1100^\circ\text{C}$  во всех кристаллах (независимо от способа легирования), происходит увеличение концентрации носителей заряда в 1.3–1.7 раза по сравнению с исходной. Выявлено специфическое влияние скорости охлаждения  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$  на свойства трансмутационно легированных кристаллов *n*-Si(P) в зависимости от температуры их отжига.

### 1. Введение

Полупроводниковые приборы широко используются в разнообразных областях науки и техники (ускорители заряженных частиц, ядерная и термоядерная энергетика, медицинское и космическое приборостроение и др.), а кремний продолжает оставаться базовым материалом для их изготовления. Одним из основных технологических приемов при создании приборов твердотельной электроники является легирование их необходимыми примесями до заданных значений концентраций. Обычные методы легирования, такие как введение примеси в расплав или газовую среду при получении кристаллов и пленок; диффузия примеси из поверхностных источников; внедрение примеси из пучка ускоренных ионов, не могут обеспечить требуемого уровня однородности распределения легирующей примеси в объеме кристалла, особенно при выращивании монокристаллов кремния больших размеров (от 150 до 200 мм в диаметре), которые пользуются сейчас наибольшим спросом на коммерческом рынке в мире. Поскольку повышение надежности полупроводниковых устройств является невозможным без обеспечения высокой однородности распределения примеси в легированных областях, то это накладывает существенные ограничения на использование металлургического легирования полупроводниковых материалов [1,2].

В связи с этим внимание исследователей было обращено на методы легирования полупроводников с помощью ядерных превращений [3] при их облучении  $\gamma$ -квантами (фотоядерное легирование) [4], нейтронами [5] или заряженными частицами [6], так как эти методы способны обеспечивать получение однородно легированных кристаллов на больших глубинах (при использовании нейтронов и  $\gamma$ -лучей) и по площади (для заряженных частиц) [5,7,8].

Метод нейтронно-трансмутационного легирования (НТЛ) позволяет получать высококачественный монокристаллический кремний, отвечающий современным требованиям силовой электроники и электроэнергетики по однородности, стабильности и воспроизводимости свойств [9–11]. Метод основан на ядерных превращениях, протекающих при захвате тепловых (медленных) нейтронов ядрами изотопа  $^{30}\text{Si}$  с последующим образованием в монокристалле кремния однородно распределенной легирующей примеси фосфора  $^{31}\text{P}$  [5]:



Период полураспада промежуточного продукта (т.е.  $\beta$ -радиоактивного изотопа  $^{31}\text{Si}$ ) равен 2.62 ч. Следует заметить, что реакция трансмутации ( $n, \gamma$ ) при взаимодействии тепловых нейтронов с кремнием реализуется для всех его природных изотопов:  $^{28}\text{Si}$  (92.18%),  $^{29}\text{Si}$  (4.70%) и  $^{30}\text{Si}$  (3.12%), однако только реакция (1) приводит к образованию примесных атомов фосфора.

Легированием с помощью тепловых нейтронов можно осуществить равномерное распределение примеси в пределах 1–5% вдоль пластин кремния большого диаметра, в то время как металлургическое легирование позволяет получить равномерность распределения примеси на порядок хуже — в пределах 10–15% [5,12].

В настоящее время спрос на нейтронно-легируемый кремний постоянно увеличивается в связи с производством высокоточных приборов для транспортных средств, в том числе для гибридных автомобилей и автомобилей с электродвигателями.

Несмотря на то что температурная обработка является неотъемлемой частью современного производства кремниевых приборов [2,13,14], независимо от способа выращивания и легирования исходного материала, на сегодняшний день она представляет собой наименее

изученный и научно обоснованный элемент технологического процесса.

Трансмутационно легированные кристаллы  $n$ -Si подвергаются (после выращивания и облучения) по меньшей мере двум термическим обработкам: технологическому отжигу (при температуре отжига  $T_{\text{ann}} = 800\text{--}850^\circ\text{C}$  в течение  $t = 1\text{--}2$  ч), который необходим для восстановления основных электрических характеристик материала после облучения тепловыми нейтронами [5,7,9], а затем термоотжигу, определяемому требованиями технологии изготовления соответствующих приборов [15]. Поэтому знание механизмов влияния отжига на зонную структуру и другие электрофизические свойства полупроводников помогает выбирать оптимальные режимы термообработок, которые позволяют повысить качество полупроводниковых приборов, а также производить на основе одного и того же материала (прошедшего определенные термообработки) различные приборы с требуемыми параметрами.

Как следует из работы [16], в ряду скоростей охлаждения  $\nu_{\text{cl}} = 1, 15$  и  $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$  от температуры отжига  $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$  скорость  $\nu_{\text{cl}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  является особой, поскольку лишь при этой скорости охлаждения в объеме отжигаемых НТЛ кристаллов кремния образуются глубокие донорные уровни.

Цель данной работы состояла в выяснении, будет ли и после отжига образцов НТЛ-Si в интервале температур  $800 \leq T \leq 1200^\circ\text{C}$  эта же скорость  $\nu_{\text{cl}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  приводить к появлению глубоких донорных уровней, а также обуславливать иную специфику в поведении термически обработанных подобным образом кристаллов.

## 2. Результаты и обсуждение

Эксперименты проводились на НТЛ кристаллах  $n$ -Si с концентрацией примеси фосфора  $N_{\text{P}} = 5.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  и (для сравнения) на обычных кристаллах  $n$ -Si (легированных примесью фосфора в процессе их выращивания из расплава) с концентрацией  $N_{\text{P}} = 8.9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . После выведения ориентации (обеспечивающей в дальнейшем подготовку образцов с длинной осью в направлении [001]) все образцы проходили отжиг в тождественных условиях при температурах  $T_{\text{ann}} = 900, 1000, 1100, 1200^\circ\text{C}$  в атмосфере азота в течение 2 ч. От каждой температуры отжига образцы охлаждались до комнатной температуры с применением двух скоростей ( $\nu_{\text{cl}} = 1$  и  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). До проведения указанных термоотжигов трансмутационно легированные и обычные кристаллы  $n$ -Si(P) проходили технологический отжиг при  $T_{\text{ann}} = 800^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (в дальнейшем эти кристаллы будут называться „исходными“).

На всех исходных (НТЛ и обычных), а в дальнейшем и отжигавшихся по указанной программе, образцах методом эффекта Холла получены температурные зависимости концентрации носителей заряда (в интервале температур  $77 \leq T \leq 500 \text{ K}$ ). Изме-

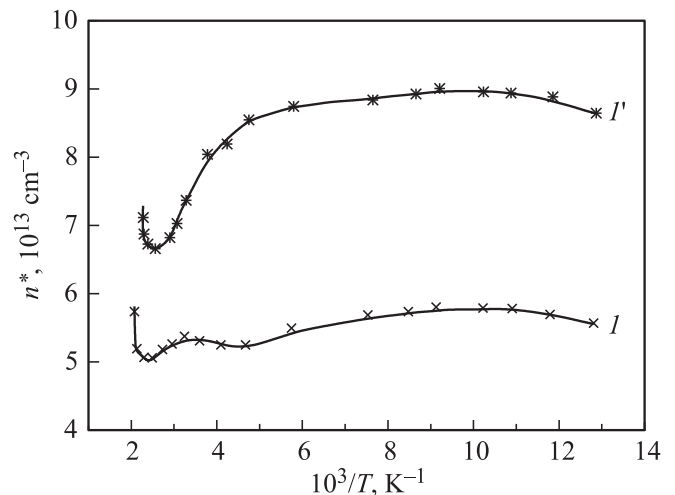


Рис. 1. Зависимости концентрации носителей заряда от обратной температуры  $n^* \equiv 1/eRc = f(10^3/T)$  для исходных кристаллов  $n$ -Si(P): I — НТЛ, I' — обычных.

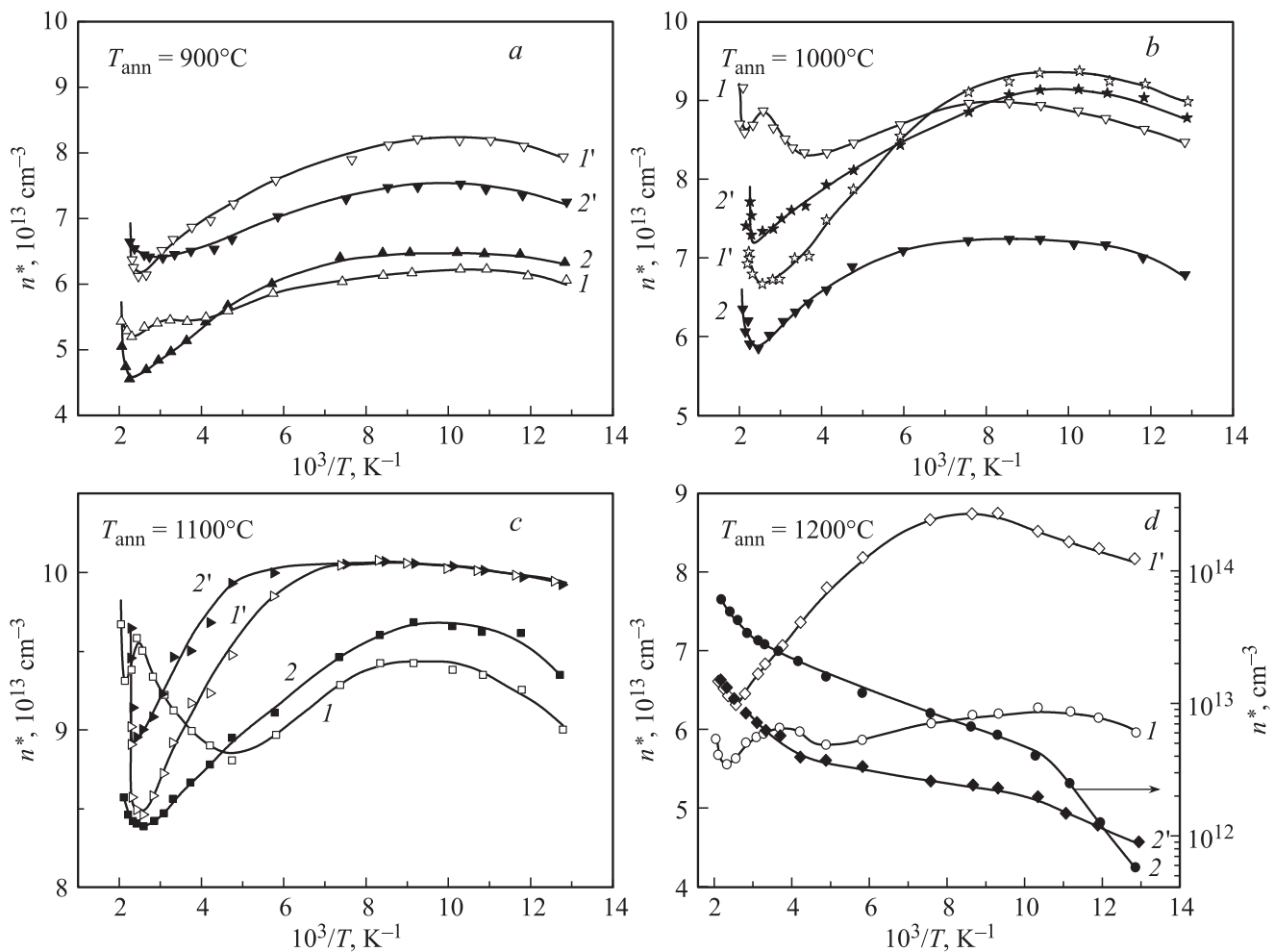
рения удельной электропроводности позволили получить подвижность носителей заряда. Тензосопротивление  $\rho_X/\rho_0$  измерялось при температуре жидкого азота ( $T = 77 \text{ K} = \text{const}$ ). Для направленной деформации кристалла использовалось механическое напряжение сжатия  $X$  ( $0 \leq X \leq 1.1 \text{ ГПа}$ ), приложенное в направлении тока  $J$  (при  $\mathbf{X} \parallel \mathbf{J} \parallel [001]$ ).

На рис. 1 представлены температурные зависимости величины  $1/eRc \equiv n^*$  ( $e$  — заряд электрона,  $R$  — коэффициент Холла,  $c$  — скорость света), пропорциональной концентрации носителей заряда  $n_e$  в объеме исследуемых образцов, для исходных трансмутационно легированных (кривая I) и обычных (кривая I') кристаллов кремния.

На рис. 2 представлены зависимости величины  $n^* = f(10^3/T)$  для трансмутационно легированных и обычных кристаллов кремния, прошедших соответствующие термообработки. Светлые значки соответствуют скорости охлаждения образцов от  $T_{\text{ann}}$  до комнатной  $\nu_{\text{cl}} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ , а темные —  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Из представленных на рис. 1 данных следует, что в исходных трансмутационно легированных кристаллах  $n$ -Si (в отличие от обычных кристаллов) имеются глубокие донорные уровни, ионизируемые лишь вблизи перехода к собственной проводимости (см. кривые I и I'). Эти уровни проявляются также и в экспериментах по тензосопротивлению: именно ими определяется отклонение функции  $\rho_X/\rho_0 = f(X)$  от насыщения в той области значений  $X$ , где в отсутствие глубоких уровней эта функция насыщается (рис. 3, кривая I).

Отсутствие насыщения зависимости  $\rho_X/\rho_0 = f(X)$  (исходных и прошедших термообработку при разных температурах отжига) в трансмутационно легированных кристаллах кремния, охлаждаемых от  $T_{\text{ann}}$  со скоростью  $\nu_{\text{cl}} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ , связано с некоторым уменьшением



**Рис. 2.** Зависимости  $n^* = f(10^3/T)$  для кристаллов  $n$ -Si(P) НТЛ (1, 2) и обычных (1', 2'), прошедших отжиг при  $T_{\text{ann}}, ^\circ\text{C}$ : а — 900, б — 1000, с — 1100, д — 1200. Скорость охлаждения от температуры отжига  $v_{\text{cl}}, ^\circ\text{C}/\text{мин}$ : (1, 1') — 1; (2, 2') — 15.

энергии ионизации не полностью ионизированных (при  $T = 77 \text{ K}$ ) донорных центров с ростом механического напряжения  $\mathbf{X} \parallel [001] \parallel \mathbf{J}$ , обеспечивающим повышение общей концентрации носителей заряда в зоне проводимости [17].

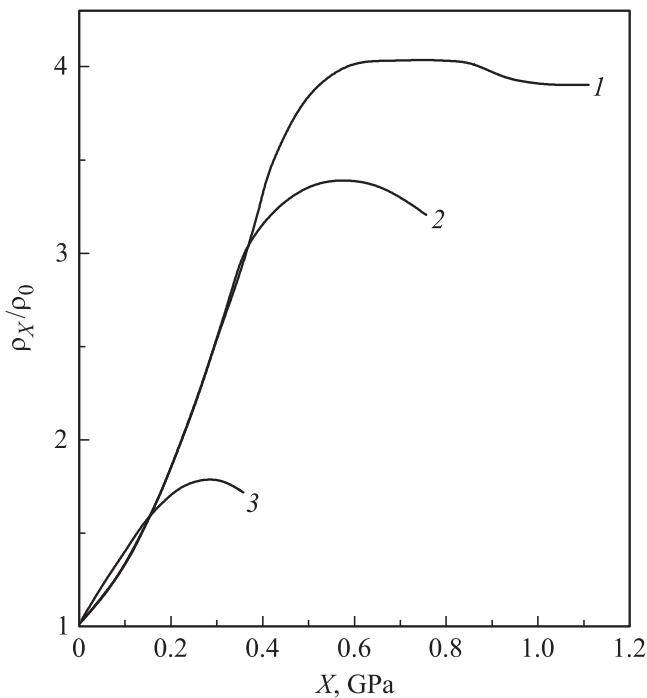
Как следует из рис. 2, а-с (кривые 1, 2), в НТЛ кристаллах кремния скорость охлаждения  $v_{\text{cl}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  (кривые 2) (в отличие от  $v_{\text{cl}} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ , кривые 1) при температурах отжига 900, 1000 и 1100 $^\circ\text{C}$  приводит к удалению глубоких уровней. В обычных кристаллах кремния, как следует из общего вида соответствующих зависимостей (рис. 2, а-с, кривые 1', 2'), при аналогичных температурах отжига скорость охлаждения 15 $^\circ\text{C}/\text{мин}$  (кривые 2') приводит лишь к незначительному изменению концентрации носителей в зоне проводимости и некоторому изменению условий их рассеяния.

Однако в случае отжига при температуре  $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$  обычных кристаллов кремния (рис. 2, д, кривые 1, 2'), подобно случаю трансмутационно легированных кристаллов  $n$ -Si (рис. 2, д, кривые 1, 2), скорость охлаждения  $v_{\text{cl}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  (кривая 2')

приводит к появлению в объеме кристаллов глубоких донорных уровней (с концентрацией  $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ), о чем свидетельствует общий вид кривой 2'. Как видно из рис. 2, д (кривая 1'), скорость охлаждения  $v_{\text{cl}} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$  не приводит к появлению глубоких уровней в объеме кристаллов.

Зависимости величин концентраций носителей заряда  $n^*$ , а также их подвижностей  $\mu$ , от условий термообработки и охлаждения, определяемые вертикальными „разрезами“ кривых рис. 1, 2 при  $T = 77 \text{ K} = \text{const}$ , представлены соответствующими кривыми на рис. 4, а, б.

Зависимости  $n^* = f(T_{\text{ann}})$  (рис. 4, а) как для НТЛ (кривые 1, 2), так и для легированных через расплав кристаллов кремния (кривые 1', 2'), характеризуются наличием надежно проявляющегося максимума в области  $T_{\text{ann}} \approx 1100^\circ\text{C}$  при обоих скоростях охлаждения. Возрастание величин  $n^*$  (совпадающих с точностью до холл-фактора с концентрацией носителей заряда  $n_e$  в объеме кристаллов) при  $T_{\text{ann}} \approx 1100^\circ\text{C}$  следует, вероятно, рассматривать как проявление высокотемпературных термодоноров, на существование которых указывалось в



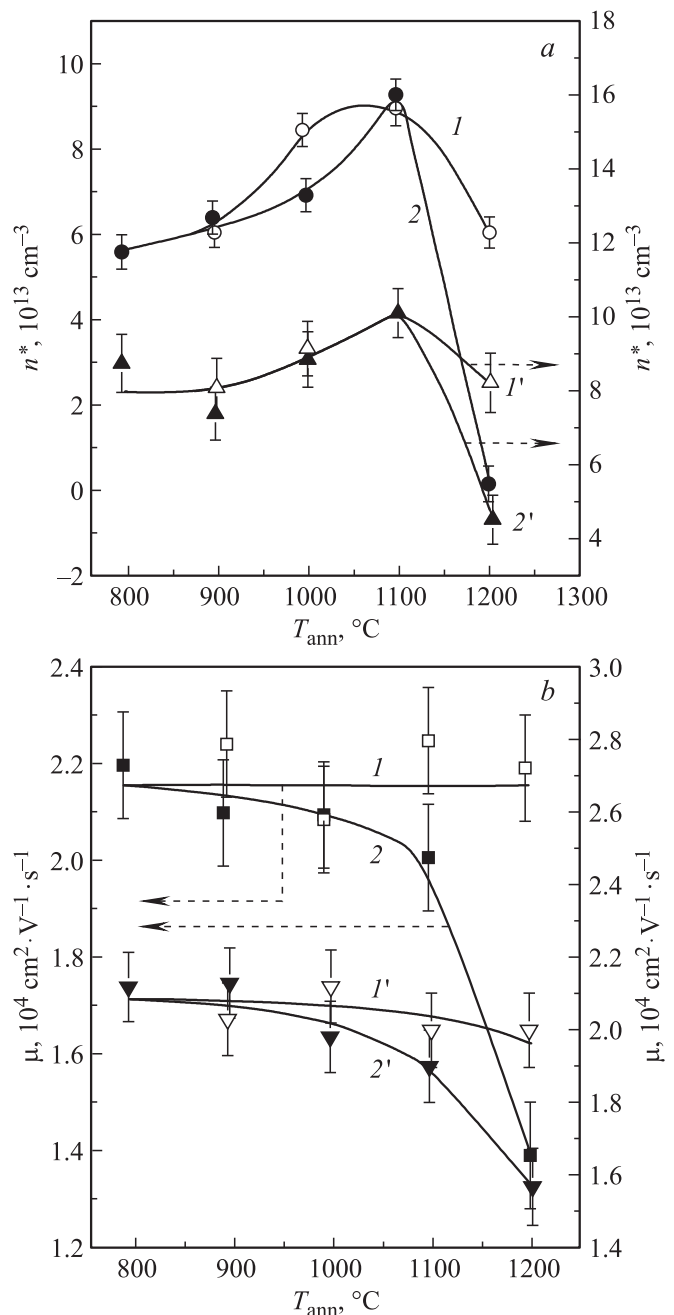
**Рис. 3.** Характерные зависимости тензосопротивления  $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ , измеренные при  $T = 77$  К в условиях  $\mathbf{X} \parallel \mathbf{J} \parallel [001]$  на кристаллах  $n\text{-Si(P)}$ : 1 — НТЛ при наличии глубоких донорных уровней; при охлаждении со скоростью  $v_{cl} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  от  $T_{ann} = 1200^\circ\text{C}$  обычных (2) и НТЛ кристаллов (3).

работе [18]. Авторы этой работы измеряли изменение концентрации носителей тока в зависимости от времени отжига  $n\text{-Si}$  при  $T_{ann} = 1150^\circ\text{C}$ . Максимальное повышение концентрации высокотемпературных термодоноров достигалось (согласно данным работы [18]) при временах отжига  $t = 3\text{--}5$  ч, причем их природа оставалась неизвестной.

Как видно из рис. 4, *b*, во всех кристаллах, за исключением охлаждавшихся со скоростью  $v_{cl} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  от  $T_{ann} = 1200^\circ\text{C}$ , в зависимости от  $T_{ann}$  подвижность носителей тока остается практически неизменной или же проявляет слабую тенденцию к снижению. Это указывает на то, что при максимально высоких значениях  $T_{ann} = 1200^\circ\text{C}$ , наряду с термодонорами могут возникать и акцепторные центры, обеспечивающие удаление электронов из зоны проводимости при одновременном снижении подвижности носителей, остающихся в зоне проводимости.

В настоящее время исследователи многих лабораторий мира уделяют большое внимание изучению двух типов термодоноров [19–22]: так называемых термодоноров-I (возникающих в кислородосодержащем кремнии при его отжиге в области  $450^\circ\text{C}$ ) [23–25] и термодоноров-II, которые тоже возникают в кислородосодержащем кремнии при  $600\text{--}800^\circ\text{C}$  и отжигаются при  $T > 900^\circ\text{C}$  [26,27].

Данные, представленные на рис. 4, *a*, свидетельствуют о том, что в исследованных кристаллах  $n\text{-Si(P)}$  (как трансмутационно легированных, так и легированных через расплав) высокотемпературный отжиг в области  $T_{ann} = 1050\text{--}1100^\circ\text{C}$  (с последующим охлаждением со скоростями 1 и  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) приводит к возникновению высокотемпературных термодоноров, повышающих концентрацию носителей заряда  $n_e$  в 1.3–1.7 раза по сравнению с исходной. Однако отсутствие надежной ин-



**Рис. 4.** Зависимости  $n^* = f(T_{ann})$  (*a*) и  $\mu = f(T_{ann})$  (*b*) для кристаллов  $n\text{-Si(P)}$  НТЛ (1, 2) и обычных (1', 2') при  $T = 77$  К. Светлые значки — для  $v_{cl} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$  (1, 1'); темные — для  $v_{cl} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  (2, 2').

формации о сопутствующих примесях в исследованных кристаллах практически исключает возможность высказать определенные сведения о природе обнаруженных термодоноров и причастности к ним фоновой примеси кислорода.

Кроме того, в работе показано, что охлаждение НТЛ кристаллов  $n$ -Si от всех исследованных температур отжига (кроме  $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$ ) со скоростью  $v_{\text{cl}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  приводит к удалению глубоких донорных уровней, характерных для трансмутационно легированных кристаллов, тогда как этот же вид охлаждения (с той же скоростью  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) от  $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$  приводит к генерации глубоких донорных уровней во всех кристаллах (независимо от того, каким способом они легированы). Энергия ионизации этих уровней при упругом деформировании кристаллов в направлении  $[001]$  заметно уменьшается. Последнее обстоятельство находит свое проявление в том, что зависимости удельного сопротивления от величины одноосного механического напряжения сжатия  $\rho_X/\rho_0 = f(X)$  имеют в этом случае вид кривых с максимумом (рис. 3, кривые 2, 3).

### 3. Заключение

Показано, что отжиг как НТЛ, так и легированных примесью фосфора через расплав кристаллов  $n$ -Si при температурах  $T_{\text{ann}} = 1050\text{--}1100^\circ\text{C}$  приводит к увеличению концентрации носителей заряда  $n_e$  в 1.3–1.7 раза по сравнению с исходной за счет появления высоко-температурных термодоноров в результате указанного отжига.

Установлено, что скорость  $v_{\text{cl}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$  при охлаждении от  $T_{\text{ann}} = 1100^\circ\text{C}$  (и более низких  $T_{\text{ann}}$ ) приводит к удалению глубоких донорных уровней, характерных для НТЛ кристаллов  $n$ -Si(P), тогда как эта же скорость охлаждения от  $T_{\text{ann}} = 1200^\circ\text{C}$  приводит к генерации глубоких уровней во всех исследованных кристаллах, независимо от способа их легирования.

### Список литературы

- [1] В.Г. Гусев, Ю.М. Гусев. *Электроника* (М., Высш. шк., 1991).
- [2] З.Ю. Готра. *Технология микроэлектронных устройств*. Справочник (М., Радио и связь, 1991).
- [3] *Легирование полупроводников методом ядерных реакций*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1981).
- [4] N.A. Bickford, R.F. Fleming. *Proc. 2th Int. Conf. (Columbia, Missouri, April 23–25, 1978) [Neutron Transmutation Doping in Semiconductors, ed. by J.M. Meese (N. Y.–London, Plenum Press, 1979) p. 165]*.
- [5] *Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников*, под ред. Дж. Миза (М., Мир, 1982) [Пер. с англ.: *Neutron Transmutation Doping in Semiconductors, ed. by J.M. Meese (N. Y.–London, Plenum Press, 1979)*].
- [6] В.В. Козловский. *Модифицирование полупроводников пучками протонов* (СПб., Наука, 2003).
- [7] *Вопросы радиационной технологии полупроводников*, под ред. Л.С. Смирнова (Новосибирск, Наука, 1980).
- [8] Е.Ф. Уваров. *Радиационные эффекты в широкозонных полупроводниках  $A^{III}$  и  $B^V$*  (М., ЦНИИ „Электроника“, 1978) (Обзоры по электрон. техн. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. Вып. 13 (584)).
- [9] *Neutron Transmutation Doping of Silicon at Research Reactors*. IAEA-TECDOC-1681 (International Atomic Energy Agency, Vienna, 2012).
- [10] П.И. Баранский, А.А. Бугай, В.А. Гирий, Э.С. Фалькевич, В.И. Шаховцов. Препринт № 28 Ин-та физики АН УССР, Киев (1984).
- [11] I.S. Shlimak. *Phys. Solid State*, **41** (5), 716 (1999).
- [12] К. Ларк-Горовиц. В кн.: *Полупроводниковые материалы*, под ред. В.М. Тучкевича (М., ИЛ, 1954) с. 62.
- [13] Л.А. Коледов. *Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок* (М., Радио и связь, 1989).
- [14] Л.А. Коледов. *Конструирование и технология микросхем* (М., Высш. шк., 1984).
- [15] А.И. Курносов, В.В. Юдин. *Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем* (М., Высш. шк., 1986).
- [16] G.P. Gaidar, P.I. Baranskii. *Physica B*, **441**, 80 (2014).
- [17] П.И. Баранский, В.В. Коломоец, А.В. Федосов, В.П. Шаповалов. *ФТП*, **15** (5), 864 (1981).
- [18] P. Capper, A.W. Jones, E.J. Wallhouse, J.G. Wilkes. *J. Appl. Phys.*, **48** (4), 1646 (1977).
- [19] M. Suezawa, K. Sumino. *Phys. Status Solidi A*, **82** (1), 235 (1984).
- [20] B.J. Heijmink Liesert, T. Gregorkiewicz, C.A.J. Ammerlaan. *Phys. Rev. B*, **46** (4), 2034 (1992).
- [21] S.I. Budzulyak, Yu.P. Dotsenko, V.M. Ermakov, V.V. Kolo-moets, E.F. Venger. *Physica B*, **308–310**, 325 (2001).
- [22] В.М. Бабич, Н.И. Блещкан, Е.Ф. Венгер. *Кислород в монокристаллах кремния* (Киев, Интерпресс ЛТД, 1997).
- [23] R.C. Newman. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **18** (30), L967 (1985).
- [24] U. Gösele, T.Y. Tan. *Appl. Phys. A*, **28** (2), 79 (1982).
- [25] E.P. Neustroev, I.V. Antonova, V.P. Popov, D.V. Kilanov, A. Misiuk. *Physica B*, **293** (1–2), 44 (2000).
- [26] A. Kanamori, M. Kanamori. *J. Appl. Phys.*, **50** (12), 8095 (1979).
- [27] P.I. Baranskii, V.M. Babich, N.P. Baran, Yu.P. Dotsenko, V.B. Kovalchuk, V.A. Shershel. *Phys. Status Solidi A*, **78** (2), 733 (1983).

Редактор А.Н. Смирнов

## Features of electrophysical parameters in NTD-Si at the different heat treatment regimes

G.P. Gaidar\*, P.I. Baranskii<sup>+</sup>

\* Institute for Nuclear Research,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03680 Kyiv, Ukraine

<sup>+</sup> V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03028 Kyiv, Ukraine

**Abstract** The influence of the thermal annealing at  $800 \leq T_{\text{ann}} \leq 1200^\circ\text{C}$  and two cooling rates ( $\nu_{\text{cl}} = 1$  and  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ ) on the change of charge carrier concentration in the conduction band, their mobility, as well as tensorsistance in *n*-Si crystals both the neutron-transmutation-doped and the doped with phosphorus through the melt (in the crystal growth process by the Czochralski method) was investigated. Increasing of the charge carrier concentration in 1.3–1.7 times compared with the initial ones was found after annealing at  $T_{\text{ann}} = 1050\text{--}1100^\circ\text{C}$  in all the crystals (regardless of the doping method). The specific influence of the cooling rate of  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  on the properties of *n*-Si(P) transmutation-doped crystals depending to the annealing temperature was detected.