

03,08

## Определение растворимости кобальта в монокристаллическом кремнии методом нейтронно-активационного анализа

© М.Ю. Ташметов<sup>1</sup>, Ш. Махкамов<sup>1</sup>, Т.С. Тиллаев<sup>1</sup>, М.Н. Эрдонов<sup>1,¶</sup>, Х.М. Холмедов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт ядерной физики АН Узбекистана,  
Ташкент, Узбекистан

<sup>2</sup> Ташкентский университет информационных технологий им. аль-Хорезми,  
Ташкент, Узбекистан

¶ E-mail: erdonov@inp.uz, muzaffarerdonov1978@yandex.ru

Поступила в Редакцию 23 февраля 2023 г.

В окончательной редакции 23 февраля 2023 г.

Принята к публикации 24 февраля 2023 г.

Методом инструментального нейтронно-активационного анализа исследована растворимость в монокристаллическом кремнии примеси кобальта, легированного путем термодиффузии. Показано, что в *n*-Si в интервале температур диффузии 1000–1250°C общая растворимость примеси <sup>60</sup>Co изменяется в пределах концентрации  $2.8 \cdot 10^{14} - 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , а электрически активная концентрация увеличивается от  $10^{13}$  до  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Для уменьшения погрешности при определении концентрации <sup>60</sup>Co в легированных образцах Si, предложено использовать материнский стабильной изотоп, а не дочерний радионуклид кобальта в качестве лигатуры.

**Ключевые слова:** монокристаллический кремний, примесь кобальта, диффузия, нейтронно-активационный анализ, растворимость, облучение, радионуклид, концентрация.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55288.557

### 1. Введение

Одним из способов модификации свойств и параметров полупроводниковых материалов является легирование их примесями, создающими в запрещенной зоне кристалла глубокие энергетические уровни [1]. Введение таких примесей обычно проводится в процессе выращивания кристаллов из жидкой фазы, при ионной имплантации эпитаксиального слоя, методом ядерной трансмутации, диффузионным отжигом с нанесенным слоем легирующей примеси или из газовой среды.

Из перечисленных способов наиболее технологичным, управляемым и широко применяемым является термодиффузионный метод, технологическое преимущество которого заключается в регулировании концентрации и глубины залегания легирующей примеси в объеме образца путем изменения температуры и времени диффузии в широких пределах. К числу наиболее изученных легированных полупроводниковых кристаллов относится монокристаллический кремний. Большое число работ [1–4] посвящено исследованию растворимости, коэффициента диффузии, поведения различных примесей, создающих глубокие дефектные центры, и влияния их на электрофизические, рекомбинационные, фотоэлектрические и другие свойства кремния. Изменение указанных свойств, в основном, определяется концентрацией введенного элемента, а последнее зависит от его растворимости в кристалле. Анализ литературных данных по быстро диффундирующим примесям показывает, что в зависимости от типа легирующего химиче-

ского элемента его растворимость в кремнии в области температуры диффузии 800–1250°C изменяется в пределах  $5 \cdot 10^{13} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  [3–5]. Для ряда элементов при  $T_D > 1250^\circ\text{C}$  в зависимости от растворимости концентрации исследуемой примеси наблюдается ретроградный характер изменения [2,5]. Введенные в кремний примеси проявляют донорное, акцепторное или амфотерное свойство, изменяя электрофизические характеристики кристалла, такие как электропроводность, тип проводимости, концентрация и время жизни носителей тока [1,3]. Однако, как показывают полученные экспериментальные результаты, изменение указанных характеристик в значительной степени определяется содержанием легирующего элемента. Сопоставление полных концентраций растворенной примеси [5–8], например кобальта, при идентичных температурах диффузии показывает, что это различие доходит до полутора порядков и более, особенно в области температур диффузии  $T_D \geq 950^\circ\text{C}$  [3], что может быть связано с использованием авторами [5–8] различных методик без учета их особенностей и зависимости предела обнаружения от определяемой примеси [9].

Из существующих методик определения концентрации растворенных элементов в кремнии наиболее чувствительным и информативным является контроль содержания примесей нейтронно-активационным анализом. Авторами [10], оптимизацией размера проб и параметров нейтронного пучка, времени облучения и условий анализа, для некоторых химических элементов достигнут предел обнаружения до  $10^{-14} \text{ mass\%}$ .

В работах [5–9] для изучения растворимости и состояния Co в решетке кремния был использован радиоактивный индикаторный метод или активационный анализ. При этом в зависимости от используемого метода определялась концентрация радионуклида  $^{56}\text{Co}$  после высокотемпературной диффузии примеси из нанесенного слоя раствора  $\text{CoCl}_2$ , содержащего  $^{56}\text{Co}$  [8], а в [5] проводился контроль радионуклида  $^{60}\text{Co}$  после нейтронного облучения легированного кремния. В первом случае  $^{56}\text{Co}$  был получен из железа по реакции  $^{56}\text{Fe}(p, 2n)^{56}\text{Co}$ , (после облучения протонами на циклотроне), а во втором случае  $^{60}\text{Co}$  возникал при нейтронном облучении после термодиффузионного легирования кремния из нанесенного металлического слоя естественного стабильного изотопа  $^{59}\text{Co}$ .

В обоих случаях контроль концентрации кобальта в кремнии проводился измерением содержания радионуклида  $^{56}\text{Co}$  или  $^{60}\text{Co}$ . Однако полученные экспериментальные результаты по растворимости кобальта в кремнии существенно различаются [3].

Целью настоящей работы является применение инструментального нейтронно-активационного анализа для определения полной растворимости примеси кобальта в термодиффузионном легированном кремнии, путем измерения содержания радионуклида  $^{60}\text{Co}$  после нейтронного облучения на атомном реакторе ВВР-СМ. Выбор  $^{59}\text{Co}$  для легирования кремния обусловлен его акцепторным свойством, что позволяет получить компенсированный  $n\text{-Si}$  с различным значением удельного сопротивления, а радионуклид  $^{60}\text{Co}$  в Si являясь источником гамма-излучения и может быть использован как низкоактивный эталонный изотоп.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследования были использованы образцы монокристаллического кремния  $n$ -типа, марки КЭФ с  $\rho \approx (2\text{--}10)\Omega \cdot \text{см}$ . Введение кобальта в кремний проводилось из напыленных в вакууме на очищенную поверхность образцов кремния металлического слоя  $^{59}\text{Co}$  термообработкой (диффузией  $^{59}\text{Co}$ ) в интервале температур  $950\text{--}1250^\circ\text{C}$  в течение  $0.5\text{--}10\text{ h}$ . После удаления с поверхности образцов металлического неоднородного слоя толщиной  $\geq 110\ \mu\text{m}$  из полученного легированного кристалла с равномерным распределением Co в объеме Si изготавливались образцы для измерения электрофизических параметров и концентрации кобальта. Контроль электрофизических параметров образцов проводился методом Холла, а содержания  $^{60}\text{Co}$  нейтронно-активационным анализом (НАА).

Экспериментальные данные распределения профилей концентрации  $N_{\text{Co}^{60}}$  для диффузионно-легированных образцов  $\text{Si}(^{59}\text{Co})$  при  $T_D = 1050$  и  $1250^\circ\text{C}$  в течение  $10\text{ h}$ , после последовательного удаления слоя с толщиной шага  $50\ \mu\text{m}$  по глубине образцов приведены на рис 1.

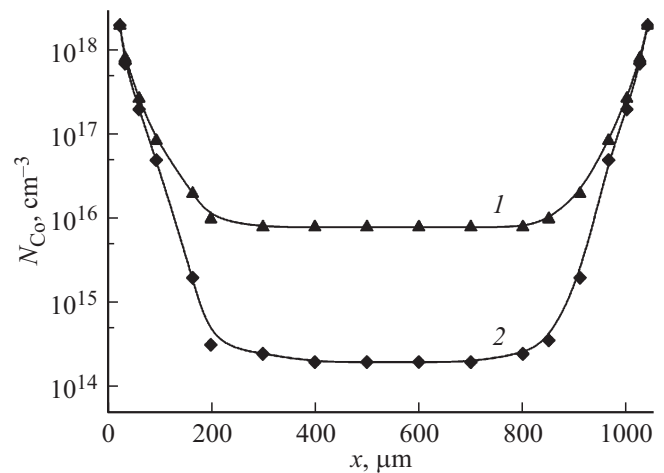
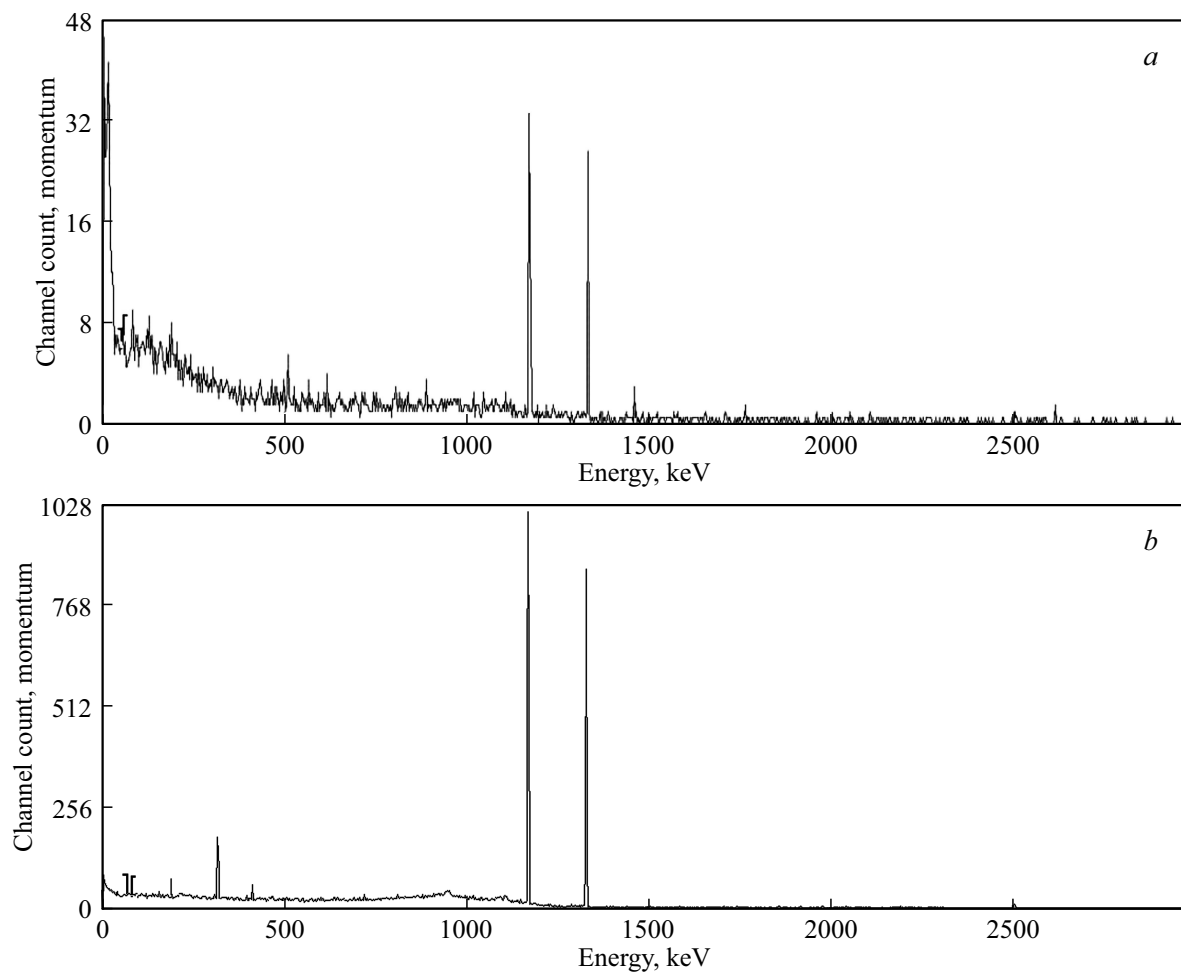


Рис. 1. Распределение полной концентрации кобальта по глубине легированного кремния после диффузии при  $T_D = 1250$  (1) и  $1050^\circ\text{C}$  (2) в течение  $10\text{ h}$ .

Из полученных данных видно, что изменение профиля полной концентрации кобальта  $N(x)$  в исследованных образцах  $n\text{-Si}$  имеет U-образный вид и в однородной области значение  $N(x)$  в пределе указанной температур изменяется от  $2.8 \cdot 10^{14}$  до  $9 \cdot 10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ . Измерение температурной зависимости концентрации носителей тока в легированных образцах  $n\text{-Si}(^{59}\text{Co})$  посредством эффекта Холла показало, что кобальт проявляет акцепторные свойства, образуя глубокие центры с энергией ионизации  $E_c - 0.41\ \text{eV}$  и  $E_c - 0.53\ \text{eV}$  в верхней половине запрещенной зоны кремния, что хорошо согласуется с данными [3]. Установлено, что указанные центры в  $n\text{-Si}$  приводят к захвату основных носителей тока и повышению удельного сопротивления исходных образцов.

Измерение электрофизических параметров образцов после диффузионного легирования кремния ( $\text{Si}(^{59}\text{Co})$ ) в интервале температур  $950\text{--}1250^\circ\text{C}$  показало, что значение удельного сопротивления ( $\rho$ ) повышается и при  $T_D = 1250^\circ\text{C}$  достигает величины  $\sim 120\ \Omega \cdot \text{см}$ , а в нелегированных образцах после отжига при указанной  $T_D$  значение  $\rho$  практически не изменяется. Это показывает, что примесь кобальта в кремнии в основном проявляет акцепторное свойство, а не амфотерное, как показано в [8], и приводит к уменьшению концентрации электронов в  $n\text{-Si}$ . Проявление акцепторного свойства Co в Si отмечено и в работах [3–8], где изменение электрофизических параметров кремния связывают с захватом электронов глубокими уровнями, расположенными в верхней половине запрещенной зоны Si, с энергией ионизации  $E_c - 0.41 \pm 0.02\ \text{eV}$  и  $E_c - 0.53 \pm 0.02\ \text{eV}$ . Однако по некоторым данным [4,6] примесь Co в Si может формировать и донорный центр с  $E_c - 0.21 \pm 0.02\ \text{eV}$  в зависимости от скорости охлаждения образцов после термодиффузии примеси. При этом выявлено, что общая концентрация электрически активных центров Co в Si не



**Рис. 2.** Спектры образцов кремния *n*-типа, легированного  $^{59}\text{Co}$ , после облучения нейтронами флюенсом  $1.03 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ , температура легирования —  $1000^\circ\text{C}$  (а),  $1250^\circ\text{C}$  (б).

превышает 0.02% от полной растворимости примеси в кремнии.

Исследование полной растворимости Co в кремнии методом инструментального нейтронно-активационного анализа проводилось после облучения на канале реактора до флюенса нейтронов  $2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ . Для облучения были изготовлены 4 партии образцов Si(Co), легированных в интервале температур  $1000\text{--}1250^\circ\text{C}$  с шагом  $100^\circ\text{C}$ , и эталонные образцы сплава Al:Co с содержанием 0.01 металлического кобальта по массе. Размеры облученных образцов Si(Co) составляли  $12 \times 4 \times 0.8 \text{ mm}$ , а плотность потока тепловых нейтронов  $8.8 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^{-2} \cdot \text{s}$ . Температура образцов при облучении не превышала  $60^\circ\text{C}$ . Измерения интенсивности гамма-линии облученных образцов проводили полупроводниковым гамма-спектрометром с детектором ДГДК-100 АУП-1 К8 „Аспект“, обеспеченным программой „Angamma“, позволяющим прямое сравнение со спектром параллельно облученной эталонной мишени. Время измерения гамма-спектра составляло 300 s. Известно, что наличие примеси  $^{59}\text{Co}$  в образцах кремния и в эталонной мишени при облучении приводит к

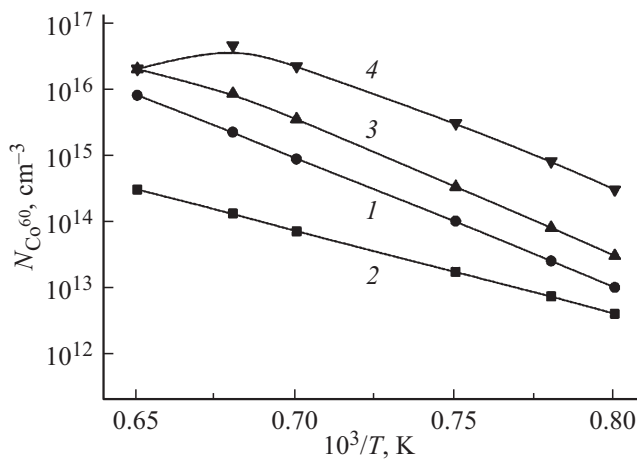
образованию радионуклида  $^{60}\text{Co}$  по реакции  $^{59}\text{Co}(n, \gamma)$  с периодом полураспада  $T_{1/2} = 5.24$  года и сечением захвата тепловых нейтронов  $34.8 \text{ barn}$ .

Спектры гамма-линий двух нейтронно-облученных образцов с различным содержанием  $^{59}\text{Co}$  в легированном Si представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что после нейтронного облучения в спектре наблюдаются две гамма-линии  $^{60}\text{Co}$  в области 1173 и 1332 keV, при этом амплитуда гамма-линии определяется содержанием образованного радионуклида  $^{60}\text{Co}$  в образцах Si( $^{59}\text{Co}$ ).

Из сопоставления гамма-линий образцов Si( $^{60}\text{Co}$ ) со спектром эталонной мишени с учетом их размеров и массы, плотности потока нейтронов, времени облучения и сечения протекания ядерной реакции  $^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}$  было определено содержание кобальта в нейтронно-облученных образцах из выражения [11], связанного с наведенной активностью  $I$

$$I = m_x \frac{0.6f\sigma}{M} (1 - e^{-\lambda t}) e^{-\lambda \tau},$$

где  $m_x$  — искомое содержание элемента,  $\sigma$  — сечение ядерной реакции для данного стабильного изотопа,  $f$  —



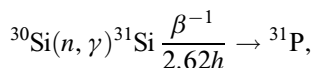
**Рис. 3.** Температурная зависимость содержания примеси кобальта в *n*-Si: 1 — полная концентрация кобальта; 2 — электрически активная концентрация кобальта; литературные данные 3 — [5], 4 — [8].

плотность потока нейтронов;  $\lambda = \frac{0.693}{T}$  — постоянная распада получаемого радиоактивного изотопа;  $t, T, \tau$  — время облучения, период полураспада и время остывания соответственно,  $M$  — атомный вес облучаемого стабильного изотопа.

Результаты полной растворимости и концентрации электроактивной примеси кобальта в кремнии *n*-типа в интервале температур диффузии 1000–1250°C, полученные на основе инструментального нейтронно-активационного анализа и эффекта Холла, приведены на рис. 3 (прямая 1 и 2 соответственно). Как видно, полная концентрация радионуклида  $^{60}\text{Co}$  (зависимость 1) в насыщенных термодиффузией образцах *n*-Si(Co) в указанном интервале температур изменяется в пределах от  $2.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  до  $9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , и описывается соотношением

$$N_{\text{Co}^{60}} = 2.76 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{2.78 \pm 0.04}{kT}\right),$$

а электрически активная концентрация (зависимость 2) меняется от  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , что гораздо ниже и не соответствует данным [5,8]. Отметим, что при определении электрически активной составляющей примеси кобальта в контрольных и облученных образцах Si учитывалась эффективность образования при нейтронной трансмутации стабильного изотопа  $^{31}\text{P}$  в  $\text{Si}(^{60}\text{Co})$  по реакции



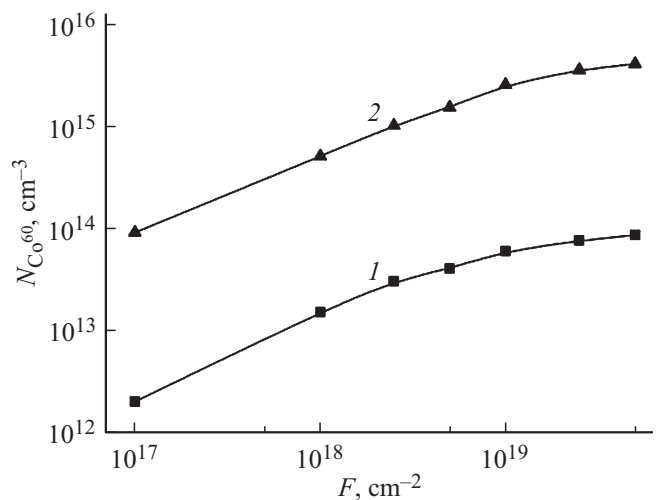
которая является в кремнии донорной примесью и приводит к изменению концентрации носителей тока образцов [12].

Сопоставление полученных нами результатов по растворимости с литературными данными [5,6,8] при идентичной температуре диффузии (1250°C) показывает, что

полная концентрация кобальта различается в 2–4 раза, а концентрация электрически активного кобальта составляет 0.04% от полной концентрации кобальта. Такая небольшая концентрация электроактивного состояния кобальта в образцах Si(Co) по сравнению с полной может быть обусловлена формированием различных, пассивных низкоразмерных дефектных комплексов в объеме кремния с участием собственных структурных неоднородностей и сопутствующих технологических примесей, таких как кислород и углерод [3].

Необходимо отметить, что для уменьшения погрешности определения полной растворимости кобальта в Si были использованы диффузионно-насыщенные образцы  $\text{Si}(^{59}\text{Co})$ , которые впоследствии подвергались нейтронному облучению, а доза нейтронного облучения предварительно рассчитывалась с учетом плотности нейтронного потока, концентрации, степени насыщения примесью  $^{59}\text{Co}$  образца Si при термодиффузии и сечения захвата тепловых нейтронов кобальтом. Расчеты изменения концентрации радионуклида  $^{60}\text{Co}$  от флюенса нейтронного облучения при ограниченном содержании  $^{59}\text{Co}$  в Si приведены на рис. 4. Как видно, с повышением содержания  $^{59}\text{Co}$  в легированных образцах концентрация радионуклида  $^{60}\text{Co}$  с ростом флюенса облучения изменяется не прямолинейно, (кривые 1, 2), это данные позволяют выбрать необходимое время облучения с учетом плотности потока нейтронов при наличии в легированных образцах кремния  $^{59}\text{Co}$  с различной концентрацией.

При определении концентрации  $^{60}\text{Co}$  погрешность измерения гамма-линий полупроводниковым спектрометром не превышала 2–4% и корректировалась длительностью времени измерения облученных образцов  $\text{Si}(^{59}\text{Co})$ . Таким образом, обнаруженное различие полной растворимости кобальта в кремнии в работе [8] от наших дан-



**Рис. 4.** Расчетная зависимость концентрации радионуклида  $^{60}\text{Co}$  в легированном кремнии от флюенса нейтронного облучения при содержании  $^{59}\text{Co}$  в Si: 1 —  $1.70 \cdot 10^{-4}\%$ ; 2 —  $3.35 \cdot 10^{-4}\%$ .

ных составляет 2–4 раза (рис. 3) и может быть связано с неудачным выбором авторами для термодиффузии радионуклида  $^{56}\text{Co}$ . Известно, что радионуклид  $^{56}\text{Co}$  получают при облучении на циклотроне высокоэнергетичными протонами по реакциям  $^{56}\text{Fe}(p, n)^{56}\text{Co}$  и  $^{57}\text{Fe}(p, 2n)^{56}\text{Co}$  с периодом полураспада  $^{56}\text{Co}$  77.2 суток [13], который впоследствии превращается в стабильный материнский изотоп железа, т.е. наличие различия в значении растворимости примеси кобальта в *n*-Si позволяет предположить, что с большой вероятностью растворимость кобальта, определенная в [8], относится не к примеси Co, а к материнскому изотопу  $^{56}\text{Fe}$  или  $^{57}\text{Fe}$ , из которого был выделен радионуклид  $^{56}\text{Co}$  и получена хлоридная соль  $\text{CoCl}_2$  и её раствор для диффузии.

Различие значений растворимости кобальта, полученных в работе [5], составляет (1.5–2) раза от наших результатов, что возможно связано с неудачным выбором времени диффузии и недостаточным удалением металлического слоя  $^{59}\text{Co}$  с поверхности легированных образцов после термодиффузии, т.е. содержание  $^{60}\text{Co}$  измерена в неоднородно распределенной области образцов.

### 3. Заключение

На основе проведенных исследований растворимости кобальта в легированном монокристаллическом кремнии выявлена возможность использования реакторного нейтронно-активационного анализа для определения концентрации введенной примеси кобальта в твердом растворе  $\text{Si}(\text{}^{59}\text{Co})$  в пределах  $10^{-12}$  mass%.

Определены основные требования к исследуемым образцам, обусловленные выбором легирующего естественного изотопа, температуры, времени диффузии, и однородно насыщенного слоя в легированных пробах. Показано, что в интервале температур диффузии 1000–1250°C общая растворимость примеси  $^{60}\text{Co}$  в *n*-Si изменяется в пределах концентрации  $2.8 \cdot 10^{14}$ – $9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , а электрически активная концентрация от  $10^{13}$  до  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , и составляет 0.04% от полной растворимости, при этом кобальт в *n*-Si проявляет акцепторное свойство, образуя в основном глубокие центры с уровнями  $E_c - 0.41 \text{ eV}$ , и  $E_c - 0.55 \text{ eV}$  в верхней половине запрещенной зоны кремния.

Предложено, что для определения абсолютной растворимости примесей в легированных полупроводниках реакторным нейтронно-активационным анализом, необходимо использовать в качестве лигатуры материнский стабильный изотоп, образующий после облучения дочерний радионуклид с длительным периодом полураспада, а не радионуклид инородного химического элемента.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А. Милнс. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. Мир, М. (1977). 562 с.
- [2] С. Зи. Физика полупроводниковых приборов / Пер. под ред. Р.А. Сурица. Мир, М. (1984). Кн. 1. 456 с.
- [3] В.И. Фистуль. Атомы легирующих примесей в полупроводниках (состояние и поведение). Физматлит, М. (2004). 432 с.
- [4] М.К. Бахадирханов, И.К. Ортиков. Малый энциклопедический справочник по полупроводниковым материалам. Ташкент (2006). 199 с.
- [5] N. Wiehl, V. Herpers, E. Weber. J. Radioanal. Chem. **72**, 1, 69 (1982).
- [6] H. Kitagawa, H. Nakashima, K. Hashimoto. Memoirs of the Kyushu University. Faculty of Eng. **46**, 119 (1986).
- [7] H. Kitagawa, H. Nakashima, K. Hashimoto. Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 3, 373 (1985).
- [8] М.К. Бахадирханов, Б.И. Болтакс, Т.С. Куликов. ФТТ **12**, 1, 181 (1970).
- [9] И.Р. Шелпакова, А.В. Шаверина. Аналитика и контроль **15**, 2, 141 (2011).
- [10] T. Takeuchi, Y. Nakano, T. Fukuda, L. Hikai, A. Osawa, N. Toyokura. J. Radioanal. Nuclear Chem. **168**, 2, 367 (1993).
- [11] И.А. Маслов, В.А. Лукницкий. Справочник по нейтронному активационному анализу. Наука, Л. (1971). С. 37.
- [12] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л.С. Смирнова. Наука, Новосибирск (1980). 296 с.
- [13] S. Mukhammedov, A. Vasidov, M.N.H. Comsan. Nuclear Data for proton Activation Analysis. ENPA, Cairo, Egypt (2001). 194 p.

Редактор Т.Н. Василевская