

03.09.14

Влияние нейтронно-легированного изотопа фосфора на микротвердость монокристаллического кремния

© Ш. Махкамов¹, М.Ю. Ташметов¹, М.Н. Эрдонов¹, Н.Б. Исматов¹, Ш.А. Махмудов¹,
Ш.М. Назармаматов¹, Х.М. Холмедов²

¹ Институт ядерной физики АН РУз,
Ташкент, Узбекистан

² Ташкентский университет информационных технологий имени аль-Хорезми,
Ташкент, Узбекистан

E-mail: rdonov@inp.uzmuzaffarerdonov1978@yandex.ru, makhkamov@inp.uz

Поступила в Редакцию 15 ноября 2025 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2025 г.

Принята к публикации 2 декабря 2025 г.

Исследовано изменение микротвердости исходного кремния *n*- и *p*-типа, содержащего примеси фосфора или бора, при нейтронной трансмутации. Выявлено, что легирование кремния стабильным изотопом ³¹P независимо от содержания фосфора в исходном кристалле приводит к увеличению микротвердости *n*-Si(P). Для кремния *p*-типа, содержащего примеси бора, микротвердость определяется соотношением концентраций бора и изотопа ³¹P. Определено, что в *p*-Si(B) наблюдается повышение микротвердости нейтронно-трансмутационного кремния *p*-типа при соотношении концентраций $N_{31P}/N_B > 1$. Предложен механизм трансформации радиационных дефектных комплексов с участием изотопа ³¹P, ответственных за изменение микротвердости кремния *n*- и *p*-типа при нейтронной трансмутации.

Ключевые слова: монокристаллический кремний, примесь, нейтронно-трансмутационный кремний, легирование, изотоп ³¹P, концентрация, микротвердость.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62413.325-25

1. Введение

Микротвердость кристаллов характеризует качество и прочность полупроводниковых материалов и является одним из важных физико-механических свойств. Среди полупроводниковых кристаллов нейтронно-трансмутационный кремний является одним из базовых материалов для производства силовых полупроводниковых приборов, где основными требованиями являются высокая однородность распределения легирующей примеси по всему объему кристалла и минимальное радиальное изменение удельного сопротивления по пластине. Наличие зависимости степени трансмутационного легирования кристалла от времени облучения при постоянной плотности нейтронного потока позволяет регулировать концентрацию вводимой изотопной примеси ³¹P в широких пределах с высокой точностью и получать монокристаллический кремний с заданными электрофизическими параметрами. Особенности ядерного легирования элементарных полупроводников и полупроводниковых соединений приведены в [1], где рассмотрено влияние различных факторов на свойства ядерно-трансмутационных кристаллов.

На основе измерений микрораспределения удельного сопротивления (ρ) в ядерно-легированном кремнии с диаметром пластин $\simeq 40$ mm в работе [2] показано, что распределение изотопа ³¹P в объеме образца отличается высокой однородностью. Авторами [3,4] предложены способы получения нейтронно-трансмутационного

кремния с радиальной однородностью по удельному сопротивлению для слитков с диаметром 200 mm с отклонением значений ρ до 2 % по пластине. Однако в работах [2,5] выявлено, что наличие примесей кислорода и атомов фосфора в нейтронно-трансмутационном кремнии при отжиге приводит к перераспределению ³¹P в объеме кристалла. В работе [6] рассмотрено влияние термической обработки на электрические и термоэлектрические характеристики кристаллов кремния, легированных методом ядерной трансмутации. Показано, что оптимальное значение термоэлектрической добротности ядерно-легированного кремния достигается за счет выбора температуры и длительности отжига, а также скорости охлаждения после термоотжига.

Авторами [7] предложена установка для нейтронно-трансмутационного легирования (НТЛ) кремния диаметром 203 mm и длиной до 500 mm, позволяющая снизить неравномерность облучения слитков до 5 %, путем использования графитового отражателя и нейтронного фильтра тепловых нейтронов. Улучшение радиальной однородности НТЛ карбида кремния до 1 % достигнута в работе [8] вращением слитка во время облучения и оптимизацией размера щели выхода нейтронов. Для получения стабильной однородно распределенной примеси изотопа ³¹P с концентрацией 10^{14} cm⁻³ в тонких кремниевых пленках с толщиной 5 и 15 μ m авторами [9] проводилось облучение образцов на исследовательском реакторе ИВВ-2М при плотности потока нейтронов

$1.46 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение 168 h. В работе [10] показано, что настройкой спектра реактора с использованием нейтронных абсорбентов позволяет в большом диапазоне регулировать значение ρ и концентрации легирования ^{31}P кремния за один цикл облучения. Возможность использования легированного изотопа ^{31}P при НТЛ для определения абсолютных значений плотности тепловых нейтронов реактора в диапазоне флюенсов $10^{12} - 10^{18} \text{ см}^{-2}$ показана в работе [11]. Авторами [12] приведены результаты по уменьшению разброса удельного электрического сопротивления по объему слитка кремния (особенно по высоте) применением облучительного устройства с кадмиевым экраном при НТЛ кремния в ядерном реакторе.

В работе [13] авторами обнаружено немонотонное изменение микротвердости монокристаллического кремния при малых дозах облучения электронами.

Анализ литературных данных показывает, что основные результаты исследований посвящены изучению влияния режимов облучения и отжига на электрофизические параметры ядерно-трансмутационного кремния, тогда как информация о физико-механических свойствах НТЛ кремния в зависимости от исходного типа проводимости и содержания фосфора или бора в литературе практически не идентифицирован. Учитывая, что кремний является одним из важнейших конструкционных материалов в микроэлектронике и широкое применение ее при изготовлении различных гибридных полупроводниковых приборов и других изделий, помимо электрофизических параметров, предъявляются также требования к физико-механическим свойствам, в частности к микротвердости. Последняя определяется степенью однородности легирования, состоянием сформированных структурных и собственных дефектов, типом и содержанием примесей в кристалле, а также их взаимодействием при нейтронной трансмутации и отжиге облученных образцов.

Ранее нами изучено влияние электронного облучения на микротвердость кремния, легированного примесью кобальта в работе [14]. При этом обнаружено снижение микротвердости кремния с увеличением степени легирования кобальтом кремния *n*-типа. Показано, что облучение электронами с энергией 4 MeV образцов из Si(Co) приводит к увеличению микротвердости как исходного, так и легированного кремния. Однако эффективность повышения микротвердости в нелегированных образцах остается выше по сравнению с кремнием, легированным кобальтом. Аналогичные результаты были получены и при легировании кремния германием [15], где с ростом концентрации германия микротвердость монокристаллического кремния снижалась.

Цель настоящей работы — исследование изменений микротвердости монокристаллов кремния с различным содержанием исходной примеси фосфора или бора, легированных изотопом ^{31}P в результате нейтронной трансмутации.

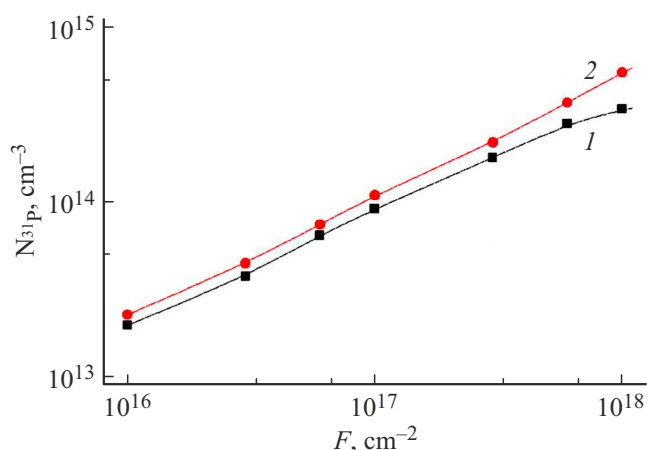


Рис. 1. Зависимость концентрации ^{31}P в кремнии *n*- и *p*-типа от флюенса нейтронного облучения после отжига при 800 °С: 1 — эксперимент, 2 — расчет.

2. Методика эксперимента

Для ядерно-трансмутационного легирования *n*-Si(P) и *p*-Si(B) был использован кремний, выращенный методом Чохральского с концентрацией исходного фосфора в пределах от $4 \cdot 10^{13}$ до $4.3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, бора от $1.2 \cdot 10^{14}$ до $2.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и кислорода $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и плотностью дислокации $\sim 10^4 \text{ см}^{-2}$. Нейтронное облучение пластин кремния диаметром $\approx 45 \text{ мм}$ проводилось при температуре не выше 60 °С в канале реактора ВВР-СМ в интервале флюенсов от 10^{16} до $4 \cdot 10^{18} \text{ н/см}^2$ с последующим изохронным отжигом НТЛ кремния при температуре 800 °С. Из указанных пластин *n*- и *p*-Si были изготовлены образцы размером $2 \times 4 \times 8 \text{ мм}$, содержащие разные исходные концентрации фосфора или бора. Изменение концентрации основных носителей тока образцов определялось по коэффициенту Холла при комнатной температуре, при этом отклонение значений радиальной однородности нейтронно-легированных (НЛ) пластин не превышало 1%. Параллельно с НЛ кремнием отжигу подвергались и необлученные образцы *n*- и *p*-Si. Измерение микротвердости (Н) проводилось с использованием цифрового микротвердомера HVS-1000 методом Виккерса на плоскости $\langle 111 \rangle$ при нагрузке на индентор 50 g и времени нагружения 20 секунд. Разрешение микрометра при измерении диагонали отпечатка индентора составляло 0.01 $\mu\text{м}$, измеренные значения микротвердости (HV) проводилось методом Виккерса и усреднялись по результатам 5 измерений. Затем по известной формуле

$$HV = 1.854 \cdot F/d^2$$

рассчитывали величину микротвердости, где F — приложенная нагрузка, d — среднеарифметическое диагоналей ромбического отпечатка.

3. Экспериментальные результаты и их анализ

Для контроля электрофизических параметров нейтронно-легированных образцов проводили измерения концентрации носителей тока в кремнии *n*- и *p*-типа до и после отжига при 800 °С в течение 2 h. Выявлено, что с возрастанием интегральной дозы нейтронного облучения концентрация носителей тока как в *n*-, так и в *p*-Si уменьшается. Это связано с образованием разупорядоченных областей и формированием ряда спектров, компенсирующих глубокие энергетические уровни радиационных дефектных центров и их комплексов: акцепторного типа в *n*-Si и донорного типа в *p*-Si. Эти центры располагаясь в верхней и нижней половине запрещенной зоны кремния на расстоянии 0.16 до 0.45 eV от дна зоны проводимости и потолка валентной зоны и являясь ловушками носителей тока, приводят к существенному возрастанию значения ρ . Анализ положения глубоких РД центров, сформированных в исходном и нейтронно-трансмутационном Si, легированного изотопом ^{31}P , при облучении гамма квантами ^{60}Co , быстрыми электронами и нейтронами показывает, что энергетические уровни основных РД центров имеют практически близкие значения, что подтверждает Холловские измерения НТЛ образцов до и после отжига. Нами в работе [16] показано, что как без нагрева так при сопряженном воздействии температуры и электронного облучения с энергией 4 MeV или гамма квантами ^{60}Co в кремнии *n*-типа формируются известные глубокие уровни с энергией: $E_c - 0.17 \text{ eV}$ (V + O), дивакансии (VV) $E_c - 0.23 \text{ eV}$ и $E_c - 0.39 \text{ eV}$, $E_c - 0.44 \text{ eV}$ (V + P), которые проявляют термостабильность от 160 °С до 320 °С. А при температурах облучение $\geq 350 \text{ °C}$ образуются дополнительные уровни с $E_c - 0.13 \text{ eV}$ и $E_c - 0.20 \text{ eV}$, которые авторы [17] связывают с формированием вакансионно-кислородных комплексов V_2O_2 и V_3O_2 с термостабильностью до 530 °С. А в кремнии *p*-типа образуется дополнительный уровень $E_v - 0.45 \text{ eV}$ (V + B) термостабильный до 220 °С. Однако, как показывают экспериментальные данные, при термообработке нейтронно облученных образцов Si при 800 °С в течение $\approx 2 \text{ h}$ происходит полный отжиг точенных и всех сформированных компенсирующих радиационных дефектов и их комплексов [1] и повышается концентрация основных носителей тока *n*-кремния в результате образования мелкого стабильного донорного уровня примеси ^{31}P с $E_c - 0.045 \text{ eV}$ т.е. отжиг является неотъемлемой частью технологического процесса нормализации параметров НТЛ кремния. Для *p*-Si изменение концентрации носителей тока определяется содержанием бора в необлученном кремнии и концентрацией изотопа ^{31}P , образующегося при нейтронной трансмутации. Сформированный мелкий донорный уровень в верхней половине запрещенной зоны, приводит к дополнительной компенсации *p*-Si(B). В результате тип проводимости и концентрация носителей тока после отжига нейтронно-легированного *p*-кремния зависят от

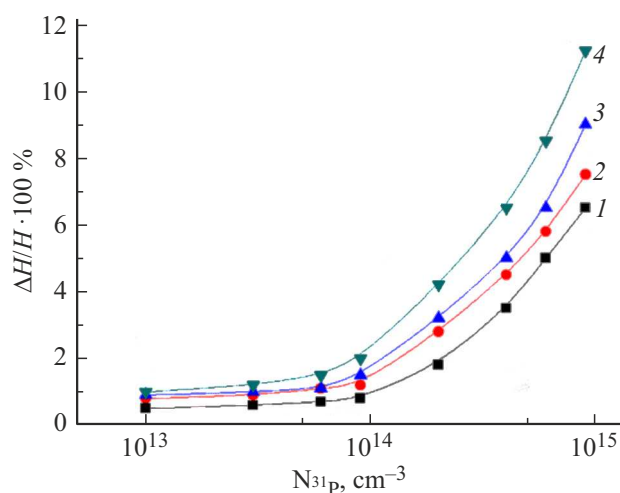


Рис. 2. Относительное изменение микротвердости нейтронно-легированного кремния *n*-типа в зависимости от концентрации изотопа ^{31}P : после облучения (1, 3) и после термообработки при 800 °С (2, 4). Содержание фосфора в исходном *n*-Si; см^{-3} : 1, 2 — $4 \cdot 10^{13}$; 3, 4 — $4.3 \cdot 10^{14}$.

соотношения концентраций исходного бора и изотопа ^{31}P . Следует отметить, что при нейтронном облучении кремния один из трех естественных стабильных изотопов — ^{30}Si при взаимодействии с тепловыми нейтронами по реакции $^{30}\text{Si} (n, \gamma) ^{31}\text{Si} \xrightarrow{\beta^-} ^{31}\text{P}$, превращается в донорный стабильный изотоп ^{31}P , а возбужденные ядра ^{31}Si переходят в стационарное состояние, испуская β -частицы и гамма кванты, энергии которых достаточны для образования радиационных дефектов т.е. при воздействии тепловых нейтронов на Si не зависимо от исходного типа проводимости кристалла образуются как изотоп ^{31}P так и вышеприведенные термически нестабильные радиационные дефектные центры.

Изменение концентрации ^{31}P в кремнии *n*- и *p*-типа в зависимости от флюенса нейтронного облучения до $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ после отжига при 800 °С в течение 2 h показано на рис. 1 (кривая 1). Как видно, концентрация образованного изотопа ^{31}P увеличивается с ростом дозы нейтронного облучения и не зависит от исходного типа кремния. Для сопоставления полученных экспериментальных данных с учетом режимов облучения и доли медленных нейтронов в общем потоке реакторных нейтронов проведен расчет концентрации введенного ^{31}P (рис. 1, кривая 2) по формуле:

$$N(^{31}\text{P}) = N \cdot K \sigma \varphi t,$$

где N — число атомов кремния в 1 см^{-3} , K — относительное содержание изотопа ^{30}Si в естественной смеси, σ — эффективное сечение радиационного захвата тепловых нейтронов в ^{30}Si , φ — плотность потока медленных нейтронов, t — время облучения.

Проведенные измерения коэффициента Холла и расчет концентрации ^{31}P в образцах кремния, отожженных

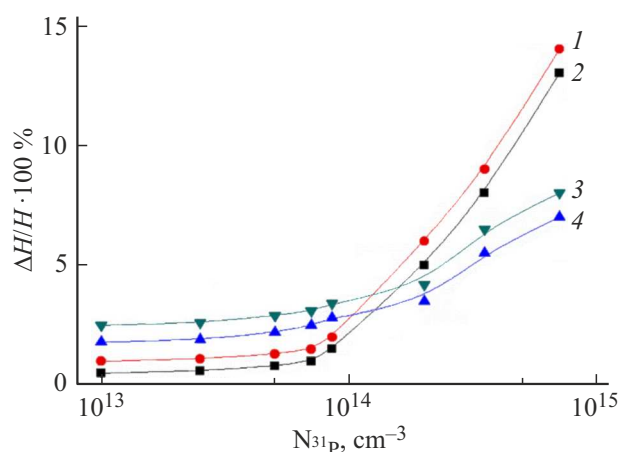


Рис. 3. Относительное изменение микротвердости в нейтронно-легированном кремнии *p*-типа в зависимости от концентрации изотопа ^{31}P : после облучения (2, 4) и после термообработки при 800°C — (1, 3); содержание бора в исходном *p*-Si; cm^{-3} : 1, 2 — $1.2 \cdot 10^{14}$; 3, 4 — $2.5 \cdot 10^{15}$.

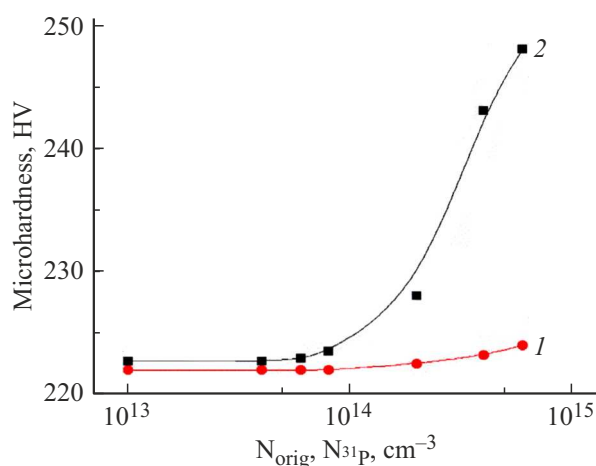


Рис. 4. Зависимость микротвердости *n*-Si от концентрации фосфора и изотопа ^{31}P после отжига 800°C : 1 — без изотопа ^{31}P ; 2 — легированный изотопом ^{31}P .

при 800°C после нейтронного облучения в диапазоне флюенсов от 10^{16} до $2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ показали, что экспериментальные и расчетные значения $N(^{31}\text{P})$ находятся в хорошем согласии.

Зависимости микротвердости (H) кремния *n*- и *p*-типа, содержащих различные концентрации фосфора (N_{P}) или бора (N_{B}) в необлученных кристаллах, после облучения нейтронами и последующего отжига приведены на рис. 2 и 3. Полученные результаты показали, что в *n*-Si с ростом концентрации изотопа ^{31}P микротвердость НЛ образцов возрастает, при этом на эффективность изменения значения H влияет содержание фосфора в необлученных образцах (рис. 2). Повышение концентрации фосфора в необлученном кристалле от $4 \cdot 10^{13}$ до $4.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ после отжига нейтронно-легированных

образцов приводит к увеличению H от 7% до 12% соответственно (рис. 2, кривые 2, 4).

Отметим, что слабое повышение микротвердости в нейтронно-легированных образцах *n*-Si(P) было обнаружено и до проведения отжига, что может быть связано с трансформацией междоузельных собственных дефектов ^{30}Si , приводящих к увеличению энергии межатомных связей кристаллической решетки кремния. [А Вклад исходной концентрации $\text{P}(N_{\text{исх}})$ и содержания изотопов $^{31}\text{P}(N_{31\text{P}})$ с учетом их суммарной концентрации ($N_{\text{исх}} + N_{31\text{P}}$) в изменение микротвердости нейтронно-легированного кремния представлен на рис. 4. Как видно из сопоставления микротвердости облученных и необлученных образцов *n*-Si с идентичной общей концентрацией фосфора при условии ($N_{\text{P}} = N_{\text{исх}} + N_{31\text{P}}$), увеличение N_{P} в необлученном кремнии в пределах концентрации от 10^{13} cm^{-3} до $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ практически не влияет на значение микротвердости (рис. 4, кривая 1). Однако повышение суммарной концентрации фосфоров ($N_{\text{исх}} + N_{31\text{P}}$) в НЛ кремния до значений, характерных для необлученных образцов, приводит к увеличению микротвердости до 14%, для *n*-Si с $N_{\text{исх}} \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Изменение микротвердости нейтронно-легированного *p*-Si(B) (рис. 3) отличается от поведения *n*-Si(P). При исследовании микротвердости исходного кремния, легированного бором ($\text{Si}(\text{B})$), в зависимости от концентрации бора в диапазоне $1.2 \cdot 10^{14} - 2.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ обнаружено незначительное изменение микротвердости H . Облучение этих образцов нейтронами показало, что изменение микротвердости (рис. 3, кривая 1–4 в *p*-Si(B)) зависит от содержания бора (N_{B}) в необлученном кремнии и определяется соотношением концентраций N_{B} и $N_{31\text{P}}$ изотопа ^{31}P , образующегося при нейтронной трансмутации. Установлено, что при соотношении $N_{31\text{P}}/N_{\text{B}} < 1$ наблюдается незначительное снижение микротвердости по сравнению с необлученным *p*-Si(B), с выходом на плато при $N_{\text{B}} \approx N_{31\text{P}}$. При дальнейшем увеличении соотношения $N_{31\text{P}}/N_{\text{B}} > 1$, с ростом концентрации ^{31}P , микротвердость начинает возрастать и определяется дозой нейтронного облучения кремния. Отжиг облученных образцов при 800°C в течение 2 h приводит к дополнительному повышению микротвердости *p*-Si(B) до 12% с концентрацией $N_{\text{B}} = 1.2 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ (рис. 3 кривая 1). Такое поведение микротвердости в *p*-Si(B) и *n*-Si(P) может быть связано с уменьшением концентрации точечных и радиационных дефектных комплексов вследствие их аннигиляции на дислокациях в процессе отжига, а также со снижением величины внутренних упругих напряжений при увеличении концентрации ^{31}P в *n*-Si(P). В случае *p*-Si(B) рост микротвердости может быть связан со снижением параметра решетки кремния вследствие уменьшения длины ковалентной связи в Si(B) при введении изотопа фосфора.

Отметим, что изохронный отжиг необлученного исходного кремния *n*- и *p*-типа при 800°C в течение 2 h не привело к заметному изменению микротвердости образцов.

Таким образом, установлено, что эффективность изменения микротвердости нейтронно-легированного n -Si(P) и p -Si(B) определяется содержанием фосфора или бора в исходном кремнии и концентрацией трансмутационного ^{31}P . Увеличение содержания N_P и $N_{^{31}\text{P}}$ в n -Si приводит к возрастанию микротвердости, тогда как увеличение содержания N_B в p -Si, в области малых концентраций ^{31}P т.е. $N_{^{31}\text{P}} < N_B$ способствует ее снижению при нейтронном легировании.

4. Заключение

В результате проведенных исследований микротвердости нейтронно-трансмутационного кремния, содержащего примеси фосфора или бора, установлено, что эффективность повышения микротвердости при идентичных концентрациях N_P , N_B и режимах нейтронного легирования в n -Si(P) выше, чем в n -Si(B), и определяется концентрацией радионуклида ^{31}P . Обнаружено, что в нейтронно-легированном кремнии p -типа, содержащем примеси бора, увеличение микротвердости наблюдается при соотношении концентраций $N_{^{31}\text{P}}/N_B > 1$.

Финансирование работы

Работа финансируется за счет средств государственного бюджета Республики Узбекистан.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Вопросы радиационной технологии полупроводников / Под ред. Л.С. Смирнова, Новосибирск: „Наука“. (1980). 296 с.
- [2] W.E. Has, M.C. Schnoller. Silicon Doping by Nuclear Transmutation // *Electronic materials*. **5**, 1, 57 (1978).
- [3] Artur Wilson Carbonari. Proceedings of the 4 Brailian meeting on Nuclear Applications, **2**, 71 (1997).
- [4] L. Anders, M. Græsvænge, C. Hindrichsen. *J. Cryst.* **512**, 65 (2019). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2019.02.017
- [5] И.М. Гресъков, С.П. Соловьев, В.А. Харченко. *ФТП* **11**, 8, 1598 (1977).
- [6] Г.П. Гайдар. *Электронная обработка материалов*, **56**, 6, 61 (2020)
- [7] I.I. Lebedev, D.E. Zolotikh, A.G. Naymushin, N.V. Smolnikov, M.N. Anikin, V.A. Varlachev. *Atom Indonesia* **47**, 1, 39–44 (2021). DOI: <https://doi.org/10.17146/aij.2021.1005>
- [8] Do Hyun Kim, Han Rim Lee, Jiseok Kim, Myong-Seop Kim, Byung Gun Park. *Journal of the Korean Physical Society* **79**, 12–18 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40042-021-00178-z>
- [9] Andrey Isakov, Sergey Khvostov, Evgeny Kinev, Michael Laptev, Anastasia Khudorozhkova, Olga Grishenkova, Vladimir Rychkov and Yurii Zaikov. *Journal of The Electrochemical Society* **167**, 8, (2020). <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab933c>.
- [10] J. Van de Pitte, J. Wagemans, A. Gusarov, I. Uytendhouwen, C. Detavernier, J. Lauwaert. *NUCLEAR TECHNOLOGY* 2020. American Nuclear Society <https://doi.org/10.1080/00295450.2019.1697172>
- [11] V.A. Varlacheva, E.G. Emetsa, Yu. Mua, E.A. Bondarenkoa, V.A. Govorukhina. *Instruments and Experimental Techniques* **65**, 6, 887–890 (2022).
- [12] А.А. Шаймерденов, Н.К. Романова, Д.С. Сайранбаев, Ш.Х. Гизатулин. *Вестник НЯЦ РК* **3**, 9–14 (2021).
- [13] Ю.И. Головин, А.А. Дмитриевский, И.А. Пушкин, Н.Ю. Сучкова. *ФТТ* **46**, 10, 1790 (2004).
- [14] M.Yu. Tashmetov, Sh. Makhkamov, M.N. Erdonov, R.P. Saidov, N.T. Sulaymanov, T.S. Tillaev, Kh.M. Kholmedov. *AIP Conf. Proc.* **3020**, 040006 (2024).
- [15] С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич. Д.И. Бринкевич. *Вестник полоцкого государственного Университета. Серия С. Фундаментальные науки* **3**, 109 (2010).
- [16] Ш. Махкамов, М.Ю. Ташметов, М.Н. Эрдонов, Р.П. Саидов, Х.М. Холмедо. XIII международной научной школы-конференции по радиационной физике, посвященная 90-летию А.А. Алыбакова — основателя физики твердого тела в Кыргызской Республике. 31 июля–6 августа. С. 15–18 (2023)
- [17] Е.А. Толкачева, В.П. Маркевич, Л.И. Мурин. *ФТП* **52**, 9, 973 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская