

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.042>

УДК 621.315.592

**Г.П. Гайдар**

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

E-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

## Особливості зміни структури й електрофізичних характеристик $n$ -Si під впливом різних режимів термообробки

Представлено академіком НАН України О.Є. Беляєвим

Досліджено кристали  $n$ -кремнію, леговані домішкою фосфору як традиційним металургійним способом (у процесі вирошування через розплав), так і методом ядерної трансмутації (перетворення ізотопів кремнію у процесі захоплення ними теплових нейтронів). Принципова відмінність трансмутаційного легування від металургійного способу легування полягає в тому, що легувальні домішки не вводяться у вихідний матеріал ззовні, а утворюються в процесі опромінення безпосередньо з атомів матеріалу, який легують. З метою відпалу радіаційних дефектів та активації атомів фосфору-31, які в об'ємі кремнію виявляють донорні властивості тільки у вузлах ґратки, трансмутаційно легований кремній попередньо піддавали технологічному відпалу за температури 850 °C протягом 2 год, а вже потім — термічним обробкам з подальшим охолодженням із різними швидкостями.

Виявлено вплив як тривалості термічного відпалу, так і швидкості охолодження від температури відпалу до кімнатної на зміну структури й електрофізичних характеристик кристалів  $n$ -Si ( $P$ ), легованих через розплав і методом ядерної трансмутації. Виявлено появу дислокацій у трансмутаційно легованих кристалах Si після високотемпературного відпалу протягом 2 год і подальшого швидкого охолодження. Встановлено, що високотемпературний відпал протягом 72 год зразків Si, незалежно від способу легування домішкою фосфору, сприяє генерації глибоких донорних центрів, як при повільному, так і при швидкому охолодженні, й істотно знижує концентрацію носіїв заряду.

**Ключові слова:** кремній, теплові нейтрони, ядерна трансмутація, термічний відпал, швидкість охолодження, мікроструктура, холлівські параметри.

Кремній протягом тривалого часу був і сьогодні залишається основним матеріалом для виробництва електронних приладів різного призначення [1, 2]. Кремній також широко використовується в таких галузях як наноелектроніка і мікропроцесорна техніка, бурхливий розвиток яких вимагає не тільки створення нових матеріалів, а й вдосконалення тих, які вже є. У зв'язку з цим необхідно постійно розширювати знання про властивості кремнію,

Цитування: Гайдар Г.П. Особливості зміни структури й електрофізичних характеристик  $n$ -Si під впливом різних режимів термообробки. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 5. С. 42–51. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.042>

досліджувати методи його обробки і легування, щоб отримувати в результаті кристали потрібного ступеня чистоти й однорідності.

Основна тенденція розвитку сучасної електроніки — безупинне збільшення ступеня інтеграції, при цьому властивості окремого елемента все більш визначаються локальними властивостями базового матеріалу [3]. Технології виготовлення напівпровідникових приладів висувають усе більш високі вимоги до просторової однорідності параметрів вихідних монокристалів кремнію [4]. Це викликано тим, що досконалість кристалів (однорідність властивостей за об'ємом) істотно впливає на робочі характеристики приладів і мікросхем на їх основі, визначає стійкість параметрів до деградації під впливом ефективних зовнішніх полів, обумовлює якісні функціональні можливості, а також сприяє значному розширенню сфери їх застосування.

Виробництво сучасних напівпровідникових приладів пов'язано з необхідністю використання різних високотемпературних відпалів пластин, на основі яких створюються згадані прилади [5, 6]. Ці відпали застосовують при окисленні напівпровідникових пластин у процесі фотолітографії, у разі дифузії легувальних атомів та за умови проведення деяких інших технологічних операцій. Такі відпали напівпровідникового матеріалу сильно впливають на його електрофізичні параметри, тому кристал, на основі якого зроблено прилад, істотно відрізняється за своїми параметрами від вихідного матеріалу. Слід також враховувати, що у разі розробки послідовності необхідних відпалів здебільшого увага приділяється вибору температур відпалу, за яких вони здійснюються, оскільки вплив високих температур часто призводить до необоротного погіршення властивостей кристалів. При цьому виборі оптимальних умов охолодження приділяється досить мало уваги, не дивлячись на те, що умови охолодження істотно впливають як на структуру напівпровідникового матеріалу, так і на характеристики приладів, що створюються на його основі.

Мета даної роботи полягала у вивченні електрофізичних параметрів і структури кристалів кремнію в залежності від умов їх термообробки й охолодження.

Досліджено кристали *n*-Si, леговані домішкою фосфору, як традиційним способом у процесі вирощування через розплав (називатимемо їх звичайними зразками кремнію  $n\text{-Si}^{3B}$ ), так і методом ядерної трансмутації (нейтронно трансмутаційно леговані зразки  $n\text{-Si}^{HTL}$ ). Метод ядерної трансмутації базується на перетвореннях ізотопів Si у процесі захоплення ними теплових нейтронів ( $E_n = 100$  кеВ) відповідно до реакції  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si} \xrightarrow{\beta^-} ^{31}\text{P}$  [7]. Принципова відмінність трансмутаційного легування від металургійного способу легування полягає в тому, що легувальні домішки не вводяться у вихідний матеріал ззовні, а утворюються в процесі опромінення безпосередньо з атомів матеріалу, який легують.

Слід зазначити, що порівняно з традиційними металургійними методами введення домішки в напівпровідниковий матеріал, метод ядерної трансмутації характеризується істотними перевагами. Зокрема, таким способом легування можна отримувати високу однорідність розподілу домішок, що забезпечується випадковим розподілом ізотопів, рівномірністю нейтронного потоку і невеликими перерізами захоплення нейтронів, а також високу точність легування завдяки пропорційності концентрації введених домішок часу опромінення (у разі сталого нейтронного потоку). Типовий розкид за об'ємом трансмутаційно легованого зливка Si діаметром 80 мм і довжиною 600 мм знаходиться в межах 3–10 %, а за радіусом зливка не перевищує 1 %.

Оскільки опромінення Si тепловими нейтронами в процесі трансмутаційного легування (ТЛ) супроводжується також опроміненням швидкими нейтронами й  $\gamma$ -компонентою реакторного спектра, то в результаті отримують кристали кремнію, насичені всіма відомими на даний час радіаційними дефектами. Тому, незалежно від вихідного типу матеріалу і його параметрів, ТЛ Si безпосередньо після опромінення характеризується провідністю  $p$ -типу і дуже малим часом життя неосновних носіїв заряду. Крім цього, після опромінення Si нейтронами ядерного реактора атоми  $^{31}\text{Si}$  (які спонтанно переходять в  $^{31}\text{P}$ ) виявляються здебільшого в міжвузловому положенні, яке відповідає електрично-неактивному стану.

Таким чином, з метою відпалу радіаційних дефектів та активації атомів фосфору  $^{31}\text{P}$ , які в об'ємі Si виявляють донорні властивості тільки у вузлах ґратки, ТЛSi необхідно піддавати технологічному відпалу за температури  $850\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 год. У зв'язку з цим надалі під ТЛ вихідним кремнієм будемо мати на увазі Si, що пройшов (після опромінення нейтронами в ядерному реакторі) технологічний відпал. Саме такі кристали Si будуть піддаватися високотемпературному (ВТ) відпалу з подальшим охолодженням з різними швидкостями.

Першу стадію термообробки  $n$ -Si ( $\rho_{300\text{K}} \approx 79,5\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) становив ВТ відпал при  $T_{\text{відп}} \approx 1200\text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $t = 2$  і 72 год з наступним швидким (зі швидкістю  $v_{\text{охол}} \approx 1000\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) або повільним ( $v_{\text{охол}} \approx 1\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ ) охолодженням від температури відпалу до кімнатної. У разі повільного охолодження зразок охолоджували разом із пічкою, а в разі швидкого — відпалений зразок скидали в трансформаторне масло.

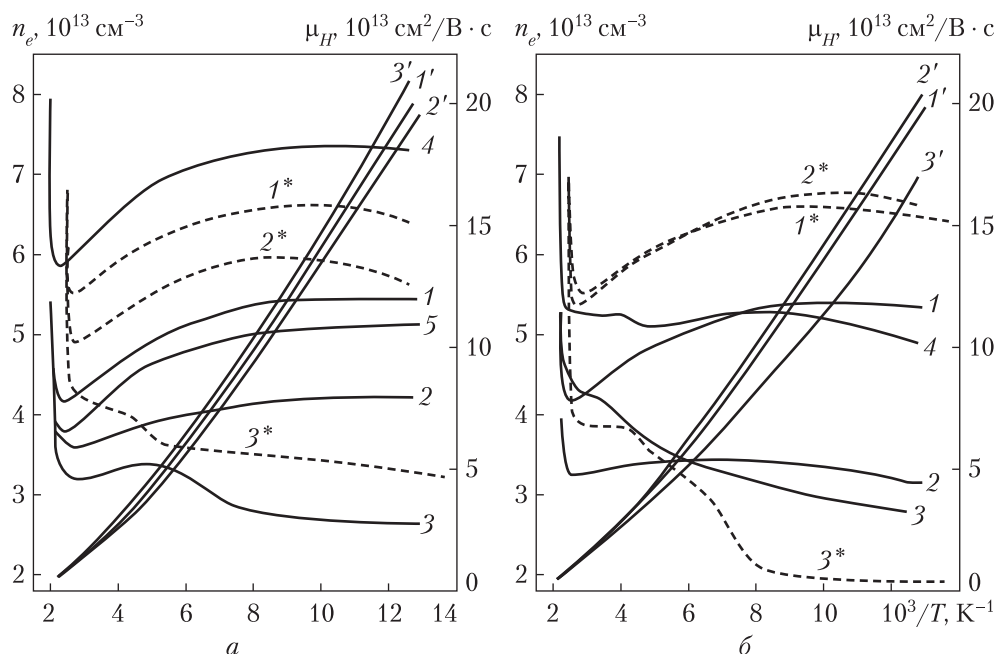
Друга стадія термообробки складалася з відпалу при  $430\text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $t = 8$  год з наступним охолодженням разом із пічкою (низькотемпературний відпал (НТ)).

Температурні залежності концентрації і рухливості носіїв заряду для повільно охолоджених зразків  $n$ -Si $^{3\text{В}}$  та  $n$ -Si $^{\text{НТЛ}}$  після ВТ відпалу, а також результати, до яких призводить наступний НТ відпал, зображено відповідними кривими на рис. 1, а. Для швидко охолоджених зразків аналогічні результати наведено на рис. 1, б.

З рис. 1, а, б (криві 1–3) видно, що досить тривалий (від 2 до 72 год) ВТ відпал кристалів  $n$ -Si $^{3\text{В}}$ , незалежно від умов охолодження, помітно знижує (приблизно в 1,5–2 рази) в області температур рідкого азоту (77 К) концентрацію носіїв заряду. Виявлені зміни не можна пояснити дифузією сторонньої домішки у процесі відпалу, оскільки відпал проводили за досить стерильних умов. Про це свідчать результати інших експериментів, в яких зміни концентрації і рухливості, залежно від передісторії зразків та складу фонових домішок, ніколи не виходили за межі 6–8 %.

Можна припускати, що зменшення концентрації носіїв заряду (яке виникає в результаті ВТ відпалу), супроводжується незначною зміною їх рухливості (рис. 1, криві 1'–3') і є наслідком розпаду при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  як звичайних [8], так і ВТ [9, 10] термодонорів, які з'явилися в зразку раніше. Лише в умовах кривої 3 (рис. 1, б), поряд з ефектом дисоціації термодонорів, певний внесок у зниження концентрації носіїв заряду, ймовірно, вносить термічна генерація акцепторів мілкового залягання. Такі акцептори підвищують рівень компенсації донорних центрів і помітно знижують в області низьких температур (рис. 1, б, крива 3') значення рухливості носіїв заряду.

Як видно з рис. 1, ВТ відпал тривалістю 72 год призводить до генерації глибоких донорних центрів, які виснажуються в повільно охолоджених зразках при 180 К (рис. 1, а, крива 3), а в швидко охолоджених зразках — при 280 К (рис. 1, б, крива 3).



**Рис. 1.** Залежності  $\mu_H = f(1/T)$  ( $1'-3'$ ) і  $n_e = f(1/T)$  ( $1-5$ ) для кристалів  $n\text{-Si}^{3B}$  та  $n_e = f(1/T)$  ( $1^*-3^*$ ) для кристалів  $n\text{-Si}^{\text{HTЛ}}$  після високотемпературної обробки й повільного ( $1\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) (*a*) або швидкого ( $1000\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) (*б*) охолодження:  $1, 1', 1^*$  – вихідні;  $2, 2', 2^*$  – ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 год);  $3, 3', 3^*$  – ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 год); а також після додаткового низькотемпературного відпалу:  $4$  – ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 год +  $430\text{ }^\circ\text{C}$ , 8 год);  $5$  – відпал ( $430\text{ }^\circ\text{C}$ , 8 год) вихідного кристала

Після ВТ відпалу, в залежності від швидкості охолодження, НТ відпал по-різному впливає на властивості зразків. У повільно охолоджених зразках у результаті НТ відпалу повністю відновлюється форма залежності  $n_e = f(1/T)$ , а концентрація носіїв стає навіть вищою в 1,35 рази, ніж у вихідних зразках (рис. 1, *a*, крива 4). У швидко охолоджених зразках НТ відпал тільки приблизно відновлює вихідну концентрацію носіїв при збереженні слідів присутності глибоких рівнів на залежності  $n_e = f(1/T)$ , що перешкоджає повному відновленню її форми (рис. 1, *б*, крива 4).

Порівняння кривих 4 на рис. 1, *a* і 1, *б* показує, що швидке охолодження зразків після ВТ відпалу (на відміну від повільного їх охолодження) істотно підвищує стійкість глибоких донорних центрів по відношенню до НТ відпалу, а також знижує ефективність генерації звичайних термодонорів в умовах НТ термообробки.

Слід зауважити, що не тільки повільне охолодження кристалів після ВТ відпалу, а й сам ВТ відпал є умовою підвищення ефективності утворення звичайних термодонорів при НТ відпалі. Такий висновок можна зробити, оскільки цей самий НТ відпал ( $430\text{ }^\circ\text{C}$ , 8 год) у вихідних кристалах, які не піддавали ВТ обробці, викликає зниження (рис. 1, *a*, крива 5), а не підвищення, концентрації носіїв заряду порівняно з вихідними (рис. 1, *a*, крива 1).

Для залежностей  $n_e = f(1/T)$ , вимірюваних на зразках у вихідному стані (рис. 1, *a* і 1, *б*, криві 1), характерним є зниження концентрації носіїв заряду зі зростанням температури (аж до власної провідності), що визначається температурною залежністю холл-фактора в цих кристалах. Деяке спрямлення зазначених кривих, що спостерігається вже після 2-х

годинного ВТ відпалу (див. рис. 1, а і 1, б, криві 2), може бути результатом прояву не тільки глибоких центрів, а й наслідком зміни анізотропії розсіяння носіїв заряду на дефектах. Однак ці причини в рамках наведених даних не розділяються, і тому питання щодо зміни анізотропії розсіяння в результаті ВТ відпалу залишається в даному розгляді відкритим.

Основні відомості про параметри зразків трансмутаційно легованого кремнію  $n\text{-Si}^{\text{HTЛ}}$ , вихідного й термічно оброблених у різних режимах (при  $T_{\text{відп}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 і 72 год), які охолоджували від температури відпалу до кімнатної з різними швидкостями ( $v_{\text{охол}} = 1$  і  $1000\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ), наведено в таблиці. На рис. 1 (криві 1\*–3\*) наведено температурні залежності концентрації носіїв заряду  $n_e = f(1/T)$ , отримані в експериментах із цими зразками.

З таблиці видно, що на відміну від рухливості, яка відносно слабко змінюється в результаті термообробки зразків, за певних умов відпалу (й охолодження) концентрація носіїв заряду  $n_e$  в їх об'ємі змінюється в 1,5–3,5 раза. На конкретних прикладах температурних залежностей величини  $n_e$  докладніше проаналізуємо ці зміни.

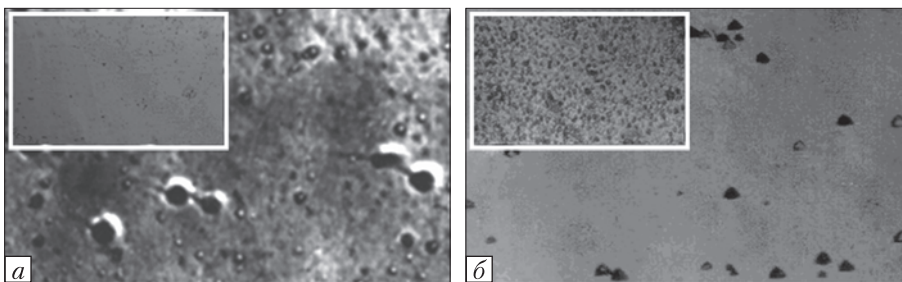
Візьмемо до уваги, що спадання кривих 1\* і 2\* (див. рис. 1) у разі підвищення температури (аж до настання власної провідності) цілком визначається температурною залежністю холл-фактора (тобто умовами розсіяння). Тоді загальну для кривих 2\* на рис. 1, а, б і дещо підвищену порівняно з вихідною кривою 1\* крутизну спаду концентрації носіїв зі зростанням температури (в області  $T > 155\text{ K}$ ) можна розглядати як результат зміни умов розсіяння носіїв, що виникають у разі відпалу ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 год) досліджуваних зразків з подальшими швидкостями їх охолодження 1 або  $1000\text{ }^\circ\text{C/хв}$ . Звернемо увагу на явно не концентраційний характер тих змін в умовах розсіяння, які виникають при ВТ відпалі й охолодженні з двома різними швидкостями, оскільки цей ефект не залежить від того, зростає (крива 2\*, див. рис. 1, б) чи зменшується (крива 2\*, див. рис. 1, а) концентрація носіїв заряду (вимірювана в області низьких температур) у результаті відповідної термообробки.

При відпалі ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 год) зразків  $n\text{-Si}^{\text{HTЛ}}$ , як видно з рис. 1 (криві 3\*), концентрація носіїв заряду зменшується (порівняно з вихідною) в разі як повільного, так і швидкого охолодження. Крім того, в обох випадках зменшення концентрації супроводжується появою в об'ємі термічно оброблених кристалів глибоких донорних центрів, як і в кристалах Si, легованих фосфором звичайним способом  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  (див. рис. 1, криві 3).

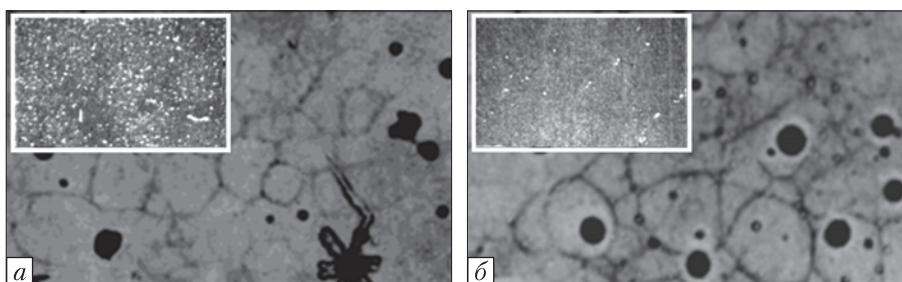
Поряд з електричними вимірюваннями проводили дослідження мікроструктури кристалів Si після різних режимів термообробки за допомогою вивчення 220-рентгенівських топограмм, знятих методом Ланга (з використанням  $K_{\alpha_1}$ -випромінювання молібдену) [4], а

#### Параметри вихідного й термічно оброблених у різних режимах зразків $n\text{-Si}^{\text{HTЛ}}$ , охолоджених після відпалу з різними швидкостями

Параметри	Умови термообробки й охолодження				Вихідний кристал
	$T_{\text{відп}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$				
$t$ , год	2	72	2	72	
$v_{\text{охол}}$ , $^\circ\text{C/хв}$	1	1	1000	1000	
$n_{e77\text{K}} \cdot 10^{-13}$ , $\text{см}^{-3}$	5,68	3,31	6,63	1,82	6,40
$\mu_{77\text{K}}$ , $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	20000	20840	20480	17260	21400
$\rho_{77\text{K}}$ , Ом·см	5,50	9,06	4,60	19,9	4,56



**Рис. 2.** Мікрофотографії поверхні ( $\times 200$ ) термооброблених ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 год) зразків кремнію, легованих різними способами: *a* –  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  ( $v_{\text{охол}} = 1$  і  $1000\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ); *б* –  $n\text{-Si}^{\text{HTЛ}}$  ( $1000\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ), після вибіркового хімічного травлення. На вставках – мікрофотографії поверхні ( $\times 200$ ) відповідних вихідних зразків



**Рис. 3.** Мікрофотографії поверхні ( $\times 200$ ) термооброблених ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 год) зразків  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  з подальшим повільним ( $1\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) (*a*) або швидким ( $1000\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ) (*б*) охолодженням після вибіркового хімічного травлення. На вставках – рентгенівські топограми ( $\times 5$ ) відповідних зразків

також за допомогою аналізу мікрознімків поверхні після вибіркового травлення зразків [11–13]. Для цього зразки вирізали паралельно площині (111) з одного зливка. Механічну й хімічну обробку всіх зразків проведено в однакових умовах.

У вихідних зразках  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  структурні дефекти не виявлено ні рентгенівським методом, ні методом вибіркового травлення (рис. 2, *a*, вставка), тоді як мікроструктурний аналіз  $n\text{-Si}^{\text{HTЛ}}$  показав, що в таких зразках є велике скупчення дефектів, імовірно, дрібних комплексів точкових дефектів (рис. 2, *б*, вставка).

У зразках  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$ , відпалених протягом 2 год при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (незалежно від швидкості їх подальшого охолодження), методом вибіркового травлення виявлено великі ямки травлення, що належать виходам дислокаційних петель на поверхню кристала з відносно рівномірною щільністю  $\sim 10^6\text{ см}^{-2}$ . Крім того, виявлено дрібні дуже неоднорідно розподілені горбки, що належать, імовірно, домішковим преципітатам (див. рис. 2, *a*). Рентгенівська топографія і в цих випадках структурних дефектів чітко не виявляла.

Мікроструктурний аналіз ТЛ Si показав, що в зразках  $n\text{-Si}^{\text{HTЛ}}$  після відпалу ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 год) у разі подальшого швидкого охолодження точкові дефекти і комплекси розчинилися, при цьому з'явилися дислокації (див. рис. 2, *б*).

Після відпалу ( $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , 72 год) швидко й повільно охолоджені зразки  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  проявляли себе по-різному. Структурні дефекти в швидко охолоджених зразках на топограмах виявлялися в невеликій кількості у вигляді окремих точок (рис. 3, *б*, вставка), тоді як вибірко-

ве травлення давало змогу виявити як дислокаційні петлі (тієї самої щільності  $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ ), так і домішкові преципітати зі щільністю  $\sim 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ , рівномірно розподілені за об'ємом (рис. 3, б). Розміри ямок, зумовлених дислокаційними петлями, були в цьому випадку в 1,5–1,7 раза більшими, ніж у разі відпалу ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2 год), що пов'язано з різною щільністю домішок, які оточують дислокації [14].

Після відпалу ( $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 72 год) у повільно охолоджених зразках  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  структурні дефекти добре виявлялися як рентгенівським методом (рис. 3, а, вставка), так і методом вибіркового травлення (рис. 3, а). Однак на поверхні зразків після вибіркового травлення було виявлено лише ямки дислокаційних петель з такою самою щільністю  $\sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ , а сліди домішкових преципітатів були майже відсутніми (рис. 3, а). Зате ямки, пов'язані з дислокаційними петлями, в повільно охолоджених зразках мали більш складну структуру і перевищували за розмірами аналогічні ямки в швидко охолоджених зразках, як видно з порівняння рис. 3, а і 3, б.

Наведені результати, а також врахування великих швидкостей міграції точкових дефектів (вакансій, дивакансій і міжвузлових атомів) за наявності слідів швидко дифундуючих домішок (типу заліза, міді й золота) в об'ємі слабо легованих кристалів Si, майже виключають можливість проведення коректного аналізу механізмів генерації і дисоціації електрично-активних киснево-домішкових комплексів без вивчення змін ступеня структурної досконалості кристалів, які піддаються тим чи іншим термообробкам. Дислокаційні петлі, що виникають у кристалах Si в процесі відпалів, є ефективними стоками для домішкових атомів і точкових дефектів. Дислокаційні петлі, як і домішкові преципітати, можуть істотно впливати на кінетику утворення й відпалу електрично-активних киснево-домішкових комплексів і, ймовірно, значною мірою визначають їх вплив на електрофізичні та деградаційні властивості цих кристалів.

Аналіз отриманих експериментальних даних вказує на те, що утворення дислокаційних петель і домішкових преципітатів у процесі ВТ відпалу кристалів  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  супроводжується генерацією невеликої кількості глибоких донорних центрів і добре вираженою дисоціацією (інактивацією) наявних термодонорів. Це проявляється в диференційному зростанні  $n_e$  з підвищенням температури і помітному зменшенні середньої концентрації носіїв у цих кристалах. Наведені результати ВТ відпалу можна пов'язати зі зміною ефективності процесів комплексоутворення в області підвищених температур, а також із частковим відходом домішкових атомів на ефективні стоки (дислокаційні петлі і зародки преципітатів). Прогресуюче зниження концентрації  $n_e$  зі зростанням тривалості ВТ обробки (від 2 до 72 год) зразків  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  корелює зі збільшенням (до  $5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ ) середньої щільності преципітатів.

Часова затримка підвищеної концентрації точкових дефектів в об'ємі кристала, яка досягається за рахунок швидкого охолодження зразків після тривалого ВТ відпалу, створює передумови для ефективної преципітації домішкових атомів (у тому числі й атомів кисню) в об'ємі  $n\text{-Si}^{3\text{B}}$  (див. рис. 3, б). Ця обставина ускладнює насичення коттреллівських атмосфер, що оточують дислокації, до того рівня, який міг би забезпечувати їх виявлення відносно слабо чутливим методом рентгенівської топографії. Саме тому на вставці рис. 3, б досить слабо проявляються сліди дислокацій, декорованих домішками. Зазначені експерименти вказують на те, що точкові дефекти, поряд з домішковими атомами вуглецю, можуть виступати в ролі ефективних зародків преципітації.

У разі повільного охолодження зразків, яке ефективно збіднює об'єм кристала зародками преципітації (через посилений відпал точкових дефектів), атоми кисню та інших домішок, розчинені в кремнії, спрямовуються дифузійними потоками підвищеної щільності на дислокаційні петлі, добре декоруючи їх (див. рис. 3, *a*, вставка), а також частково залишаються в об'ємі кристала в розчиненому вигляді. Остання обставина (на відміну від умов швидкого охолодження) сприяє підвищенню утворення термодонорів у разі НТ відпалу, який слідує за ВТ відпалом і повільним охолодженням, що добре видно з порівняння кривих 4 на рис. 1, *a* і 1, *б*.

**Висновки.** За одержаними результатами експериментів встановлено, що тривалий ВТ відпал (1200 °С, 72 год) зразків *n*-Si, незалежно від способу легування домішкою фосфору, сприяє генерації глибоких донорних центрів, у разі як повільного, так і швидкого охолодження, та істотно знижує концентрацію носіїв заряду. У зразках, легованих через розплав, концентрація зменшується в 1,5–2 рази, в трансмутаційно легованих — у 1,5–3,5 рази, причому в останньому випадку ефект сильніше виражений у разі швидкого охолодження.

Методом вибіркового хімічного травлення виявлено, що в ТЛ кристалах кремнію після ВТ відпалу тривалістю 2 год і подальшого швидкого охолодження замість сукупності точкових дефектів і їх комплексів з'являються дислокації. Встановлено, що відпал (1200 °С, 72 год) залежно від умов охолодження по-різному впливає на виділення домішок в об'ємі кристалів, легованих звичайним способом, а також на зміну їхніх властивостей у результаті НТ відпалу (430 °С, 8 год), який слідує за ВТ обробкою.

Показано, що після відпалу (1200 °С, 72 год) у швидко охолоджених зразках кремнію, легованих звичайним способом, розміри ямок травлення, зумовлених дислокаційними петлями, в 1,5–1,7 рази більші, ніж у разі 2-х годинного ВТ відпалу, що пов'язано з різною щільністю домішок навколо дислокацій. У повільно охолоджених зразках аналогічні ямки травлення мали не тільки великі розміри, а й більш складну структуру.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Bukowski A. Czochralski-grown silicon crystals for microelectronics. *Acta Physica Polonica A*. 2013. **124**, № 2. P. 235–238. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.235>
2. Червоний І.Ф., Куцова В.З., Пожуєв В.І., Швець Е.Я., Носко О.А., Єгоров С.Г., Воляр Р.М. Напівпровідниковий кремній: теорія і технологія виробництва. Запоріжжя: Запорізька держ. інж. академія, 2009. 488 с.
3. El-Kareh B. Silicon devices and process integration. Deep submicron and nano-scale technologies. New York: Springer Science+Business Media, LLC, 2009. 598 p.
4. Баранський П.І., Беляєв О.Є., Гайдар Г.П., Кладько В.П., Кучук А.В. Проблеми діагностики реальних напівпровідникових кристалів. Київ: Наук. думка, 2014. 462 с.
5. Murin L.I., Lindstrom J.L., Davies G., Markevich V.P. Evolution of radiation-induced carbon—oxygen-related defects in silicon upon annealing: LVM studies. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*. 2006. **253**, № 1–2. P. 210–213. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.10.029>
6. Меженный М.В., Мильвидский М.Г., Резник В.Я. Влияние быстрого термического отжига на особенности дефектообразования в пластинах кремния при создании эффективного внутреннего геттера. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009. № 8. С. 49–56.
7. Шлимак И.С. Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников: наука и приложения. *Физика твердого тела*. 1999. **41**, № 5. С. 794–798.
8. Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е.Ф. Кислород в монокристаллах кремния. Київ: Інтерпрес ЛТД, 1997. 240 с.



9. Pesola M., Lee Y.J., von Boehm J., Kaukonen M., Nieminen R.M. Structures of thermal double donors in silicon. *Phys. Rev. Lett.* 2000. **84**, № 23. P. 5343–5346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5343>
10. Emtsev V.V., Jr., Ammerlaan C.A.J., Emtsev V.V., Oganeyan G.A., Misiuk A., Surma B., Bukowski A., Londos C.A., Potsidi M.S. Oxygen agglomeration and formation of oxygen-related thermal donors in heat-treated silicon. *Cryst. Res. Technol.* 2003. **38**, № 3–5. P. 394–398. <https://doi.org/10.1002/crat.200310049>
11. Усенко А.Е., Юхневич А.В. Выявление микродефектов в совершенных монокристаллах кремния методом селективного растворения. *Изв. Выси. учеб. заведений. Материалы электронной техники.* 2009. № 2. С. 38–43.
12. Nijdam A.J., Gardeniers J.G.E., Gui C., Elwenspoek M. Etching pits and dislocations in Si {111}. *Sensors and Actuators A*. 2000. **86**, № 3. P. 238–247. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00458-1)
13. Усенко А.Е., Юхневич А.В. Особенности морфологии поверхности монокристаллов кремния при растворении в кислотных полирующих травителях. *Журн. общей химии.* 2007. **77**, № 3. С. 400–404.
14. Khorosheva M.A., Kveder V.V., Seibt M. On the nature of defects produced by motion of dislocations in silicon. *Phys. Status Solidi A*. 2015. **212**, № 8. P. 1695–1703. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532153>

Надійшло до редакції 11.02.2020

## REFERENCES

1. Bukowski, A. (2013). Czochralski-grown silicon crystals for microelectronics. *Acta Physica Polonica A*, 124, No. 2, pp. 235-238. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.124.235>
2. Chervonyi, I. F., Kutsova, V. Z., Pozhuiev, V. I., Shvets, E. Ia., Nosko, O. A., Yehorov, S. H. & Voliar, R. M. (2009). Semiconductor silicon: Theory and technology of production. Zaporozhye: Zaporizka derzhavna inzhenerna akademiia (in Ukrainian).
3. El-Kareh, B. (2009). Silicon devices and process integration. Deep submicron and nano-scale technologies. New York: Springer Science+Business Media, LLC.
4. Baranskii, P. I., Belyaev, O. E., Gaidar, G. P., Kladko, V. P. & Kuchuk, A. V. (2014). Problems of the diagnostics of real semiconductor crystals. Kyiv: Naukova Dumka (in Ukrainian).
5. Murin, L. I., Lindstrom, J. L., Davies, G. & Markevich, V. P. (2006). Evolution of radiation-induced carbon–oxygen-related defects in silicon upon annealing: LVM studies. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 253, No. 1-2, pp. 210-213. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.10.029>
6. Mezhenyiy, M. V., Milvidskiy, M. G. & Reznik, V. Ya. (2009). The effect of fast thermal annealing on the features of defect formation in silicon wafers while creating an efficient internal getter. *Poverhnost. Rentgenovskie, sinhrotronnyie i neytronnyie issledovaniya*, No. 8, pp. 49-56 (in Russian).
7. Shlimak, I. S. (1999). Neutron transmutation doping of semiconductors: science and applications. *Fizika tverdogo tela*, 41, No. 5, pp. 794-798 (in Russian).
8. Babich, V. M., Bletskan, N. I. & Venger, E. F. (1997). Oxygen in Silicon Single Crystals. Kyiv: Interpres LTD (in Russian).
9. Pesola, M., Lee, Y. J., von Boehm, J., Kaukonen, M. & Nieminen, R. M. (2000). Structures of thermal double donors in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 84, No. 23, pp. 5343-5346. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5343>
10. Emtsev, V. V., Jr., Ammerlaan, C. A. J., Emtsev, V. V., Oganeyan, G. A., Misiuk, A., Surma, B., Bukowski, A., Londos, C. A. & Potsidi, M. S. (2003). Oxygen agglomeration and formation of oxygen-related thermal donors in heat-treated silicon. *Cryst. Res. Technol.*, 38, No. 3-5, pp. 394-398. <https://doi.org/10.1002/crat.200310049>
11. Usenko, A. E. & Yuhnevich, A. V. (2009). Detection of microdefects in perfect single crystals of silicon by the method of selective dissolution. *Izvestiya Vysshih uchebnyih zavedeniy. Materialyi elektronnoy tehniki*, No. 2, pp. 38-43 (in Russian).
12. Nijdam, A. J., Gardeniers, J. G. E., Gui, C. & Elwenspoek, M. (2000). Etching pits and dislocations in Si {111}. *Sensors and Actuators A*, 86, No. 3, pp. 238-247. [https://doi.org/10.1016/S0924-4247\(00\)00458-1](https://doi.org/10.1016/S0924-4247(00)00458-1)
13. Usenko, A. E. & Yuhnevich, A. V. (2007). Features of the surface morphology of silicon single crystals when dissolved in acid polishing etchants. *Zhurnal obschey himii*, 77, No. 3, pp. 400-404 (in Russian).
14. Khorosheva, M. A., Kveder, V. V. & Seibt, M. (2015). On the nature of defects produced by motion of dislocations in silicon. *Phys. Status Solidi A*, 212, No. 8, pp. 1695-1703. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532153>

Received 11.02.2020

Г.П. Гайдар

Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев  
E-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

### ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК *n*-Si ПОД ВЛИЯНИЕМ РАЗНЫХ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ

Исследованы кристаллы *n*-кремния, легированные примесью фосфора как традиционным металлургическим способом (в процессе выращивания через расплав), так и методом ядерной трансмутации (превращение изотопов кремния в процессе захвата ими тепловых нейтронов). Принципиальное отличие трансмутационного легирования от металлургического способа легирования заключается в том, что легирующие примеси не вводятся в исходный материал извне, а образуются в процессе облучения непосредственно из атомов материала, который легируют. С целью отжига радиационных дефектов и активации атомов фосфора-31, которые в объеме кремния проявляют донорные свойства только в узлах решетки, трансмутационно легированный кремний предварительно подвергали технологическому отжигу при температуре 850 °C в течение 2 ч, а уже потом — термическим обработкам с последующим охлаждением с различными скоростями.

Выявлено влияние как длительности термического отжига, так и скорости охлаждения от температуры отжига до комнатной на изменение структуры и электрофизических характеристик кристаллов *n*-Si (P), легированных через расплав и методом ядерной трансмутации. Обнаружено появление дислокаций в трансмутационно легированных кристаллах Si после высокотемпературного отжига в течение 2 ч и последующего быстрого охлаждения. Установлено, что высокотемпературный отжиг в течение 72 ч образцов Si, независимо от способа легирования примесью фосфора, способствует генерации глубоких донорных центров, как при медленном, так и при быстром охлаждении, и существенно снижает концентрацию носителей заряда.

**Ключевые слова:** кремний, тепловые нейтроны, ядерная трансмутация, термический отжиг, скорость охлаждения, микроструктура, холловские параметры.

G.P. Gaidar

Institute for Nuclear Research of the NAS of Ukraine, Kyiv  
E-mail: gaydar@kinr.kiev.ua

### PECULIARITIES OF CHANGES IN THE STRUCTURE AND ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF *n*-Si UNDER THE EFFECT OF VARIOUS THERMAL TREATMENT REGIMES

Crystals of *n*-silicon doped with an impurity of phosphorus are studied both by the traditional metallurgical method (in the process of growth through a melt) and the nuclear transmutation method (conversion of silicon isotopes in the process of thermal neutron capture by them). The principal difference of the transmutation doping from the metallurgical doping method is that dopants are not introduced into the initial material from the outside, but are formed during the irradiation process directly from the atoms of the doped material. In order to anneal the radiation defects and activate the phosphorus-31 atoms, which exhibit donor properties only at lattice sites in the bulk of silicon, the transmutation-doped silicon was preliminarily subjected to the technological annealing at a temperature of 850 °C for 2 h, and then it was subjected to thermal treatments followed by the cooling with different rates.

The effect of both the duration of a thermal annealing and the cooling rate from the annealing temperature to room one on the changes in the structure and electrophysical characteristics of *n*-Si (P) crystals doped through the melt and by the nuclear transmutation method is revealed. The appearance of dislocations in transmutation-doped Si crystals after the high-temperature annealing for 2 h and a subsequent rapid cooling is found. It is established that the high-temperature annealing for 72 h of Si samples, regardless of the method of phosphorus doping, contributes to the generation of deep donor centers, both during the slow and fast coolings, and significantly reduces the charge carrier concentration.

**Keywords:** silicon, thermal neutrons, nuclear transmutation, thermal annealing, cooling rate, microstructure, Hall parameters.