



УДК 621.315.592.3

П. І. Баранський, Г. П. Гайдар

Вплив високотемпературного відпалу на параметри анізотропії рухливості і анізотропії термо-ЕРС захоплення електронів фононами в n -Si

(Представлено членом-кореспондентом НАН України Є. Ф. Венгером)

У дослідях з кристалами n -Si, легованими домішкою фосфору через розплав і шляхом ядерної трансмутації, досліджено вплив високотемпературного відпалу (при $T = 1200$ °C протягом 2 год) на параметр анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ і параметр анізотропії термо-ЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\Phi}/\alpha_{\perp}^{\Phi}$. Показано, що в кристалах кремнію, легованих через розплав, термовідпал приводить до помітного зниження величини M , тоді як у трансмутаційно легованих зразках значення цього параметра збільшується в $\sim 1,5$ рази. Встановлено, що параметр анізотропії рухливості K в кристалах обох типів залишається практично незмінним. Запропоновано пояснення одержаних результатів.

Високотемпературний відпал (ВТВ) напівпровідникових кристалів при $T = 1200$ °C протягом 2 год може приводити до дифузійних процесів атомів легуючих і залишкових домішок, а також міжвузлових атомів і вакансій в об'ємі кристалів. Саме тому за об'єкти дослідження обрано кристали n -Si, близькі за рівнем концентрації легуючої і залишкових домішок з тією різницею, що в кристали, умовно віднесені до 1-го типу, легуюча домішка (фосфор) вводилася в їх об'єм через розплав ($\text{Si}^{3\text{B}}$), а в кристали 2-го типу легуючий фосфор вводився за рахунок ядерної трансмутації ($\text{Si}^{\text{TЛ}}$), тобто шляхом опромінення високочистих кристалів n -Si потоком повільних (теплових) нейтронів. Це приводило в об'ємі опромінюваних кристалів до перетворення атомів Si у вузлах кристалічної ґратки в атоми фосфору у відповідності з ядерною реакцією



та з урахуванням ізотопного складу кристалів кремнію в такому співвідношенні: ^{30}Si (3,12%); ^{28}Si (92,18%) і ^{29}Si (4,70%) [1, 2].

© П. І. Баранський, Г. П. Гайдар, 2014

Як джерела теплових нейтронів (з енергією $E_n \leq 100$ keV) використовуються дослідницькі атомні реактори або атомні реактори АЕС, які завжди характеризуються наявністю потоків теплових нейтронів високої густини. Опромінення кремнію тепловими нейтронами супроводжується також опроміненням швидкими нейтронами і γ -компонентою реакторного спектра. В результаті отримують монокристали кремнію, насичені всіма відомими на даний час радіаційними дефектами, чому сприяють надзвичайно інтенсивні інтегральні потоки нейтронів ($\sim 10^{18} \div 10^{19}$ н/см²) в каналах ядерних реакторів. Тому, незалежно від вихідного типу матеріалу і його параметрів, трансмутаційно легований (ТЛ) кремній безпосередньо після опромінення характеризується провідністю p -типу з питомим опором $\rho \approx 10^5 \div 10^6$ Ом · см і дуже малим часом життя неосновних носіїв заряду. Крім того, після опромінення кремнію нейтронами ядерного реактора атоми ^{31}Si (які спонтанно переходять у ^{31}P) виявляються, як правило, у міжвузловому положенні, яке, як відомо, відповідає електрично-неактивному стану. Таким чином, для відпалу радіаційних дефектів і для активації атомів ^{31}P , які в об'ємі кремнію проявляють донорні властивості лише у вузлах ґратки, ТЛ кремній необхідно піддавати термообробці.

Механізми виникнення радіаційних дефектів і специфіка їх термовідпалу, а також причини, що забезпечують їх термостійкість в опромінених кристалах, детально обговорювалися в спеціалізованій літературі [3–7] і в ряді книг довідкового характеру [8, 9].

Вважають, що ті дефекти, які виникають у трансмутаційно легованих кристалах Si при їх опроміненні тепловими нейтронами, можуть бути майже повністю усунені з об'єму кристала шляхом відпалу при $T = 800 \div 850$ °C протягом 1–2 год (так званий технологічний термовідпал).

Трансмутаційно леговані кристали Si за рахунок опромінення тепловими нейтронами відрізняються від звичайних (ЗВ) кристалів Si, легованих домішкою фосфору через розплав, не тільки підвищеною однорідністю в розподілі легуючої домішки по об'єму кристала [10–12], але також і більш високими значеннями рухливості μ за інших рівних умов.

Виникало питання, чи знаходять свій прояв у ТЛ кристалах Si подібні переваги (порівняно із ЗВ кристалами) і тоді, коли як пробні будуть використані явища, пов'язані з розсіянням фононів, а не електронів. Такий підхід (у разі його дієвості) буде еквівалентним, в принципі, розширенню можливостей методики, оскільки де-бройлівська довжина хвиль фононів λ_f задовольняє нерівність $\lambda_f < \lambda_e$.

Дійсно, коли мова йде про розсіяння певних квазічастинок, наприклад, електронів або фононів, то оцінювати перешкоди для їх руху в кристалі зручно шляхом порівняння розмірів цих перешкод з довжиною хвиль де Бройля, що характеризують відповідні об'єкти. У зв'язку з цим потрібно зазначити, що технологічний термовідпал, який проходять трансмутаційно леговані кристали $n\text{-Si}\langle P \rangle$, усуває з об'єму кристала радіаційні дефекти, порівнянні за своїми розмірами з електронною хвилею де Бройля, і рухливість носіїв струму в таких відпалених кристалах істотно зростає. Але це зовсім не означає, що при такому (технологічному) відпалі усуваються абсолютно всі радіаційні дефекти: набагато менші за розміром дефекти можуть залишатися, а електронна хвиля де Бройля при своєму поширенні в кристалі їх буде просто “не помічати”, легко огинаючи. Для виявлення менших за розмірами дефектів необхідно скористатися набагато коротшими хвилями. Якщо електронна хвиля де Бройля в кристалі перекриває сотню або декілька сотень міжатомних відстаней, то фонони, які відповідальні за формування термо-ЕРС захоплення електронів фононами (в інтервалі температур $T \approx 20 \div 80$ К у випадку Si і Ge), мають довжину хвилі на 1,5–2 порядки меншу за електронну хвилю де Бройля.

Дані робіт [13–15] свідчать про те, що при заданій поляризації довгохвильових фононів (l або t) захоплення електронів фононами в напрямку довгої (головної) осі ізоенергетичного еліпсоїда є визначальним, тобто $\alpha_{\parallel}^{(l,t)} \gg \alpha_{\perp}^{(l,t)}$, а при заданому напрямку по відношенню до осей еліпсоїда переважаюча роль у захопленні електронів фононами належить фононам поздовжньої поляризації, тобто $\alpha_{\parallel,\perp}^{(l)} \gg \alpha_{\parallel,\perp}^{(t)}$. Внаслідок цього зіставлення термоелектричних властивостей різних зразків (легованих, наприклад, різними способами) потрібно проводити саме за компонентою $\alpha_{\parallel}^{(l)}$, і тому, відповідно до результатів, одержаних у [13], $\alpha_{\parallel}^{(l)\text{ЗВ}}/\alpha_{\parallel}^{(l)\text{ТЛ}} \approx 1,7$. Звідси випливає, що поздовжні фонони (якими переважно визначається фононна складова термо-ЕРС захоплення електронів фононами вздовж довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда $\alpha_{\parallel}^{\Phi} \sim \alpha_{\parallel}^{(l)}$) ефективніше розсіюються в ТЛ (що пройшли лише технологічний відпал) кристалах, ніж у ЗВ кристалах кремнію, легованих домішкою фосфору у тій же концентрації через розплав.

Метою даної роботи було вивчення впливу високотемпературного відпалу (при $T = 1200$ °С протягом 2 год) та різних швидкостей охолодження ($v_{\text{охол}}$) на параметри анізотропії рухливості K і анізотропії термо-ЕРС захоплення електронів фононами M у кристалах n -Si двох типів: звичайних (легованих домішкою фосфору через розплав) і трансмутаційно легованих (легованих фосфором шляхом ядерної трансмутації).

Експериментальні дослідження проводилися на зразках кремнію, які мали необхідну кристалографічну орієнтацію (довжина їх збігалася з напрямком [100]), що дозволяло проводити виміри (при 77 К) змін питомого опору ρ з тиском X , виводячи функцію $\rho(X)$ на насичення ($\lim_{X \rightarrow \infty} \rho(X) = \rho_{\infty}$), яке досягалося за умов $T = 77$ К і $X \geq (0,6 \div 1,0)$ ГПа і забезпечувало отримання параметра анізотропії рухливості електронів у рамках окремо взятого ізоенергетичного еліпсоїда за формулою

$$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (2)$$

де ρ_0 — питомий опір при $X = 0$; $\mu_{\parallel}$, $\mu_{\perp}$ — рухливості носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Значення параметра анізотропії термо-ЕРС захоплення електронів фононами визначали за формулою

$$M = \frac{\alpha_{\parallel}^{\Phi}}{\alpha_{\perp}^{\Phi}} = \frac{2K}{(2K + 1) \frac{\alpha_0^{\Phi}}{\alpha_{\infty}^{\Phi}} - 1}, \quad (3)$$

$$\alpha_0^{\Phi} = \alpha_0 - \alpha^e, \quad (4)$$

$$\alpha_{\infty}^{\Phi} = \alpha_{\infty} - \alpha^e, \quad (5)$$

де α_0^{Φ} , α_{∞}^{Φ} — фононні складові термо-ЕРС без тиску ($X = 0$) і в насиченні ($X \rightarrow \infty$), які дорівнюють дослідним даним (α_0 і α_{∞}) без електронної (дифузійної) складової $\alpha^e = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{n_0 h^3} \right]$ (формула Писаренка); n_0 — концентрація носіїв заряду; e — заряд електрона; k — постійна Больцмана; T — температура; h — стала Планка; $m^* = N^{2/3} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$ — ефективна маса густини станів; N — число ізоенергетичних еліпсоїдів,

зокрема для n -Si $N = \begin{cases} 6 & \text{при } X = 0, \\ 2 & \text{при } X \geq 0,6 \text{ ГПа;} \end{cases}$ $m_{\parallel}, m_{\perp}$ — ефективні маси вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

На двох групах (по три зразки в кожній) звичайних і двох групах трансмутаційно легованих зразків n -Si шляхом вимірів величин, що знаходяться в правій частині виразів (2) і (3), були отримані значення $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ і $M = \alpha_{\parallel}^{\Phi}/\alpha_{\perp}^{\Phi}$ як у вихідному стані, так і після високотемпературного відпалу при 1200 °С протягом 2 год (і при двох швидкостях охолодження від температури ВТВ до кімнатної). Результати цих дослідів наведені в табл. 1.

Аналіз одержаних даних (див. табл. 1) показує, що:

як у досліді зі звичайними, так і з трансмутаційно легованими зразками, значення параметра $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ в межах точності вимірів при використаних термовідпалах практично не зазнають помітних змін, проявляючи лише деяку тенденцію до зниження;

на відміну від K , значення параметра $M = \alpha_{\parallel}^{\Phi}/\alpha_{\perp}^{\Phi}$ при тих же термовідпалах зазнають помітних змін: якщо у звичайних кристалах значення M (після термовідпалу при 1200 °С протягом 2 год і незалежно від швидкості їх охолодження) виявилися за своєю величиною лише спадними, то у випадку трансмутаційно легованих кристалів ці зміни параметра M в результаті термовідпалу зростали приблизно у 1,49 раза, хоча рухливість носіїв заряду μ_{77K}^{TL} при цьому тільки знижувалася.

Характерно, що тенденції до зниження K і μ_{77K}^{TL} після термовідпалів (і охолоджень) були практично малопомітними порівняно зі змінами параметра M , які в досліді зі звичайними і трансмутаційно легованими кристалами були якісно протилежними за знаком.

Знайдені відмінності в зміні M для двох типів зразків (ЗВ і ТЛ) можна пояснити наявністю в трансмутаційно легованих кристалах залишкових дефектів радіаційного походження, які, фактично, технологічний відпал повністю усунути не спроможний. У кристалах, легованих через розплав, подібні дефекти в принципі відсутні.

Підсумовуючи все вищезазначене, можна зробити такі висновки.

1. Досліджено зв'язок параметрів M з K для температури 77 К з використанням аналітичного виразу, який пов'язує між собою параметр анізотропії термо-ЕРС захоплення електронів фононами в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді $M = \alpha_{\parallel}^{\Phi}/\alpha_{\perp}^{\Phi}$ з пара-

Таблиця 1. Вплив високотемпературних відпалів і різних швидкостей охолодження на значення параметрів $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ і $M = \alpha_{\parallel}^{\Phi}/\alpha_{\perp}^{\Phi}$ у кристалах n -Si, легованих через розплав і шляхом ядерної трансмутації

Зразки n -Si	$n_e, \text{ см}^{-3}$	$\mu_{77K}, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}}$	$M = \frac{\alpha_{\parallel}^{\Phi}}{\alpha_{\perp}^{\Phi}}$	Тип легування
Вихідний Si ^{ЗВ}	$1,90 \cdot 10^{13}$	$1,98 \cdot 10^4$	5,40	6,62	через розплав
ВТВ 1200 °С, 2 год $v_{\text{охол}} 1000 \text{ °С/хв}$	$1,98 \cdot 10^{13}$	$2,03 \cdot 10^4$	5,40	6,41	
$v_{\text{охол}} 1 \text{ °С/хв}$	$2,06 \cdot 10^{13}$	$2,00 \cdot 10^4$	5,30	5,62	
Вихідний Si ^{ЗВ}	$5,50 \cdot 10^{13}$	$1,96 \cdot 10^4$	5,23	6,30	транс-мутаційне
ВТВ 1200 °С, 2 год $v_{\text{охол}} 1000 \text{ °С/хв}$	$5,65 \cdot 10^{13}$	$2,01 \cdot 10^4$	5,20	5,70	
$v_{\text{охол}} 1 \text{ °С/хв}$	$5,10 \cdot 10^{13}$	$1,99 \cdot 10^4$	5,23	5,20	
Вихідний Si ^{ТЛ}	$5,73 \cdot 10^{13}$	$2,14 \cdot 10^4$	5,25	5,40	
ВТВ 1200 °С, 2 год $v_{\text{охол}} 1000 \text{ °С/хв}$	$5,93 \cdot 10^{13}$	$2,05 \cdot 10^4$	5,56	7,50	
$v_{\text{охол}} 1 \text{ °С/хв}$	$5,10 \cdot 10^{13}$	$2,00 \cdot 10^4$	5,50	7,20	
Вихідний Si ^{ТЛ}	$5,72 \cdot 10^{13}$	$2,14 \cdot 10^4$	5,23	5,40	
ВТВ 1200 °С, 2 год $v_{\text{охол}} 1000 \text{ °С/хв}$	$5,92 \cdot 10^{13}$	$2,06 \cdot 10^4$	5,56	7,60	
$v_{\text{охол}} 1 \text{ °С/хв}$	$5,10 \cdot 10^{13}$	$2,00 \cdot 10^4$	5,50	7,20	

метром анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ і відношенням фононної складової термо-ЕРС захоплення електронів фононами в недеформованому (шестидолинному) і сильно деформованому (дводолинному) кристалах n -Si. Експерименти проведено на двох типах зразків кремнію: легованих домішкою фосфору через розплав (звичайні кристали) і легованих цією ж домішкою за рахунок ядерної трансмутації (трансмутаційно леговані кристали).

2. З'ясовано, що параметр анізотропії рухливості K при високотемпературних відпалах ($T = 1200$ °C, $t = 2$ год) і подальшому охолодженні з різними швидкостями ($v_{\text{охол}} = 1000$ і 1 °C/хв) в кристалах обох типів (ЗВ і ТЛ) залишається практично незмінним.

3. Встановлено, що параметр анізотропії термо-ЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\Phi}/\alpha_{\perp}^{\Phi}$ помітно змінюється при високотемпературному відпалі й охолодженні, причому виявлені зміни M якісно різні для двох типів кристалів n -Si: у легованих через розплав кристалах значення параметра M зменшуються, тоді як у трансмутаційно легованих зразках зростають приблизно у півтора раза. Фактично шляхом високотемпературної обробки трансмутаційно легованого n -Si розсіюючі центри для довгохвильових фононів усуваються, внаслідок чого ймовірність розсіяння фононів зменшується й анізотропія термо-ЕРС різко зростає.

1. Tanenbaum M., Mills A. D. Preparation of uniform resistivity n -type silicon by nuclear transmutation // J. Electrochemical Soc. – 1961. – **108**, No 2. – P. 171–176.
2. Баранский П. И., Бугай А. А., Гирий В. А. и др. Трансмутационное легирование кремния: получение, физические свойства, применение. – Киев: Ин-т физики АН УССР, 1984. – 60 с. – (Препринт / АН УССР, Ин-т физики; № 28).
3. Вавилов В. С., Ухин Н. А. Радиационные эффекты в полупроводниках и полупроводниковых приборах. – Москва: Атомиздат, 1969. – 312 с.
4. Конозенко И. Д., Семенюк А. К., Хиврич В. И. Радиационные эффекты в кремнии. – Киев: Наук. думка, 1974. – 199 с.
5. Смирнов Л. С., Соловьев С. П., Стась В. Ф., Харченко В. А. Легирование полупроводников методом ядерных реакций / Под ред. Л. С. Смирнова. – Новосибирск: Наука, 1981. – 181 с.
6. Вавилов В. С., Кекелидзе Н. П., Смирнов Л. С. Действие излучений на полупроводники. – Москва: Наука, 1988. – 192 с.
7. Гроза А. А., Литовченко П. Г., Старчик М. І. Ефекти радіації в інфрачервоному поглинанні та структурі кремнію. – Київ: Наук. думка, 2006. – 124 с.
8. Баранский П. И., Клочков В. П., Потыкевич И. В. Полупроводниковая электроника. Справочник. – Киев: Наук. думка, 1975. – 704 с.
9. Физика твердого тела. Энциклопедический словарь. Т. II. / Под ред. В. Г. Барьяхтара. – Киев: Наук. думка, 1998. – 645 с.
10. Herrmann H. A., Herzer H. Doping of silicon by neutron irradiation // J. Electrochem. Soc. – 1975. – **122**, No 11. – P. 1568–1569.
11. Миз Дж. Процессы нейтронного трансмутационного легирования – новая реакторная технология // Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. Новости физики твердого тела. Вып. 11 / Под ред. Дж. Миза. (Пер. с англ. под ред. В. Н. Мордковича). – Москва: Мир, 1982. – 264 с.
12. Смит. Т. Нейтронное легирование на исследовательских реакторах в Харруэлле // Там же. – Москва: Мир, 1982. – 264 с.
13. Баранский П. И., Савяк В. В., Щербина Л. А. Исследование фонон-фононной релаксации в нейтронно-легированных и обычных кристаллах кремния // Физика и техника полупроводников. – 1980. – **14**, № 2. – С. 302–305.
14. Баранский П. И., Буда И. С., Колomoец В. В. и др. Фонон-фононная релаксация при эффектах увлечения в n -Ge // Там же. – 1975. – **9**, № 9. – С. 1680–1684.

15. Баранский П. И., Савяк В. В., Щербина Л. А. Исследование фундаментальных параметров, определяющих фонон-фононную релаксацию в n -Si // Там же. – 1980. – 14, № 2. – С. 393–396.

Інститут фізики напівпровідників

ім. В. Є. Лашкарьова НАН України, Київ

Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ

Надійшло до редакції 15.01.2014

П. И. Баранский, Г. П. Гайдар

Влияние высокотемпературного отжига на параметры анизотропии подвижности и анизотропии термо-ЭДС увлечения электронов фононами в n -Si

В опытах с кристаллами n -Si, легированными примесью фосфора через расплав и путем ядерной трансмутации, исследовано влияние высокотемпературного отжига (при $T = 1200$ °C в течение 2 ч) на параметр анизотропии подвижности $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ и параметр анизотропии термо-ЭДС увлечения электронов фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\Phi}/\alpha_{\perp}^{\Phi}$. Показано, что в кристаллах кремния, легированных через расплав, термоотжиг приводит к заметному снижению величины M , тогда как в трансмутационно легированных образцах значение этого параметра увеличивается в $\sim 1,5$ раза. Установлено, что параметр анизотропии подвижности K в кристаллах обоих типов остается практически неизменным. Предложено объяснение полученных результатов.

P. I. Baranskii, G. P. Gaidar

Influence of the high-temperature annealing on the anisotropy parameters of mobility and the anisotropy of the thermoelectromotive-drag of electrons by phonons in n -Si

In the experiments with crystals of n -Si doped with impurities of phosphorus through the melt and by the nuclear transmutation, the influence of the high-temperature annealing (at $T = 1200$ °C during 2 h) on the anisotropy parameter of mobility $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ and on the anisotropy parameter of the thermoelectromotive-drag of electrons by phonons $M = \alpha_{\parallel}^{ph}/\alpha_{\perp}^{ph}$ is investigated. It is shown that, in silicon crystals doped through the melt, the thermoannealing leads to a marked reduction in the value of M , whereas the value of this parameter increases by about 1.5 times in transmutation-doped samples. It is found that the anisotropy parameter of mobility K in the crystals of both types remains almost unchanged. The explanation of the results obtained is proposed.