

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВЫСОКООМНОГО КРЕМНИЯ *n*-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

В. М. Глазов, В. И. Пильдон, А. М. Зубков, В. Б. Кольцов

Московский институт электронной техники, 103498, Москва, Россия
(Получена 2 февраля 1993 г. Принята к печати 17 февраля 1993 г.)

В данной работе были исследованы электрофизические свойства (электропроводность и эффект Холла) монокристаллов высокоомного кремния в широком интервале температур (от комнатной до температуры 1300 К), полученные методом бестигельной зонной плавки; а также методом нейтронного трансмутационного легирования. На кривых температурной зависимости постоянной Холла в области температур ~ 1000 К (область собственной проводимости) был зафиксирован переход от *n*-типа проводимости к *p*-типу как для кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки, так и для кремния, полученного методом нейтронного трансмутационного легирования. Изменение знака эффекта Холла, наблюдаемое в высокочистых монокристаллах кремния, по нашему мнению, связано со структурными превращениями в кремнии, что подтверждается результатами исследования температурной зависимости относительного удлинения, коэффициента линейного расширения, а также данными дифференциально-термического и рентгеновского анализа. Вероятно, число участков новой фазы с другой кристаллической решеткой (предположительно гексагональной) для этого температурного интервала столь существенно, что приводит к возникновению большого числа положительно заряженных вакансий, наличие которых при определенной температуре и является причиной смены знака проводимости.

В настоящее время кремний, как известно, является базовым материалом электронной техники, широко применяющимся для изготовления приборов различных технических назначений. В связи с этим возникает повышенный интерес к изучению его электрофизических свойств в твердом состоянии в широком интервале температур, к способам управления этими свойствами для получения термостабильного материала с определенной степенью структурного совершенства и заданными свойствами.

В данной работе были исследованы монокристаллы высокоомного кремния *n*-типа проводимости, полученные методом бестигельной зонной плавки (БЗП), а также методом нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ). Эти монокристаллы отличаются высокой степенью химической чистоты и имеют максимальное удельное сопротивление более $30 \text{ КОМ} \cdot \text{см}$, что определяется присутствием бора не более $2 \cdot 10^{12} \text{ ат/см}^3$. Содержание же компенсирующих донорных примесей для лучших монокристаллов не превышает 10^{11} см^{-3} [1]. Исследования электрофизических свойств (электропроводности и коэффициента Холла) монокристаллов высокоомного кремния *n*-типа проводимости проводились в широком интервале температур (от комнатной до 1300 К). Измерение эффекта Холла проводилось широко известным методом переменного тока и переменного магнитного поля [2], а электропроводности — стандартным четырехзондовым методом [3]. Для проведения измерений была собрана специальная измерительная установка, позволяющая получать экспериментальные данные по постоянной Холла с погрешностью 6%, а по электропроводности — 2.5% [4]. При этом нужно отметить, что была решена задача создания электронной схемы для измерения постоянной Холла с надежным детектированием малого полезного сигнала (10^{-8}

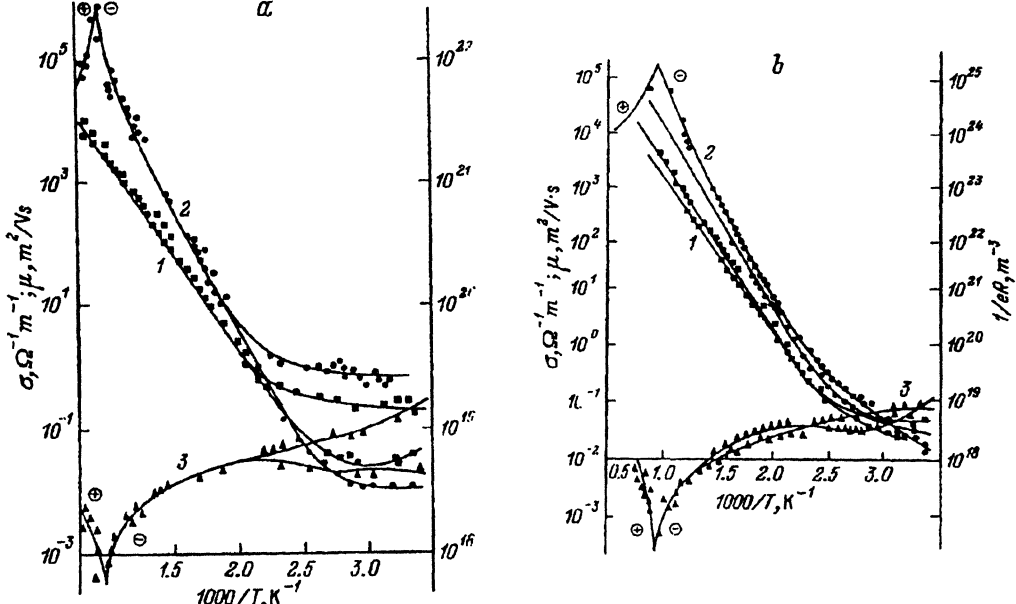


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности σ (1), холловской концентрации носителей заряда $1/eR$ (2) и подвижности μ (3) высокоомного кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки. *a* — I высокотемпературный отжиг, *b* — II высокотемпературный отжиг.

В), что очень важно при исследовании высокоомных полупроводников. Была разработана также конструкция высокотемпературного нагревателя для исследования электрофизических параметров полупроводников, позволяющая проводить систематические измерения от комнатной температуры до 2000 К [5]. Измерительная ячейка, применявшаяся для измерения эффекта Холла и электропроводности в образцах кремния, описана в работе [6]. Материалом для ячейки служила керамика марки ГМ (на основе Al_2O_3). В связи с тем что исследования электрофизических свойств кремния проводились контактным методом, возникла необходимость подбора контактного материала, который бы в процессе измерения не вступал в реакцию с исследуемым веществом и в то же время образовывал бы с ним омический контакт. В качестве контактного материала был использован дисилицид молибдена ($MoSi_2$), область температурной устойчивости которого достигает 1730 °С, а уровень электропроводности такой же, как у «хороших» металлов, термо-ЭДС этого материала близка к величине $-3 \cdot 10^{-6}$ В/К и практически не зависит от температуры [7].

На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости логарифма электропроводности, холловской концентрации и подвижности носителей заряда высокоомного кремния *n*-типа проводимости, полученного как методом бестигельной зонной плавки, так и методом нейтронного трансмутационного легирования.

Концентрацию носителей заряда и их подвижность мы вычисляли из измерений постоянной Холла и электропроводности на основе простых соотношений теории свободных электронов [8].

$$R = \frac{1}{en} \text{ и } \mu = R\sigma, \quad (1)$$

где R — постоянная Холла, σ — электропроводность, e — заряд носителей тока, n , μ — соответственно концентрация и подвижность носителей заряда. Отметим,

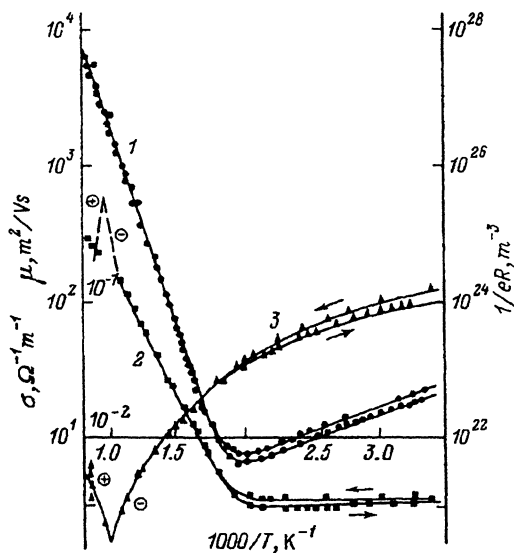


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности σ (1), холловской концентрации носителей заряда $1/eR$ (2) и подвижности μ (3) высокоомного кремния, полученного методом нейтронно-трансмутационного легирования.

что полученные зависимости $\lg \sigma \sim f(1000/T)$, $\lg n \sim f(1000/T)$ и $\lg \mu \sim f(1000/T)$ носят типично полупроводниковый характер. При комнатной температуре проявляется область примесной проводимости и наблюдается уменьшение электропроводности, связанное с уменьшением подвижности носителей заряда; в то же время их концентрация слабо растет или практически остается постоянной. При $T > T_{tr} \sim 500$ К наблюдается область собственной проводимости, в пределах которой электропроводность изменяется с ростом температуры по экспоненциальному закону

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{2RT} \right).$$

Из выражения (2) оценивали ширину запрещенной зоны исследуемых образцов кремния, которая составила величину 1.13 эВ при комнатной температуре. Эта величина совпадает со справочными значениями, что служит определенным доказательством достоверности полученных экспериментальных результатов. Если прямую (см. рис. 1) проэкстраполировать в область комнатных температур, то можно оценить σ_i или ρ_i при комнатной температуре. Мы получили величины $(2.3 \div 2.32) \cdot 10^5$ Ом·см как для кристаллов, полученных методом бестигельной зонной плавки, так и для монокристаллов, полученных методом нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ). Эта величина также совпадает со справочными значениями, что также служит определенным доказательством достоверности полученных экспериментальных данных. В этой области температур концентрация носителей заряда соответствует собственной, а их подвижность обусловлена рассеянием на оптических фонах решетки ($\mu \sim T^{-\alpha}$, где $\alpha = 1.5$) как для кремния БЗП, так и для кремния НТЛ (рис. 1, 2).

Следует отметить, что в области температур ~ 1000 К происходит смена знака эффекта Холла как для кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки, так и для кремния, полученного методом нейтронно-трансмутационного легирования (рис. 1, 2) (переход от n -типа проводимости к p -типу).

Основное внимание уделяется вопросам термостабильности исходных образцов. При измерениях образцы подвергались медленному нагреву (~ 5 град/мин) от комнатной температуры до температуры 1200 К. Из рис. 1, 2 видно, что образцы, полученные методом НТЛ, обладают более высокой термостабильностью, так как исходные электрофизические параметры практически не изменялись после высокотемпературных измерений. Напротив, на образцах, полученных методом бестигельной зонной плавки, после первого цикла высокотемпературных измерений на порядок уменьшается концентрация электронов и их подвижность. Проведение последующих циклов высокотемпературных измерений приводит к стабилизации исследуемых параметров.

Изменение знака постоянной Холла — широко известный эффект, наблюдающийся для примесных полупроводников p -типа проводимости в области перехода от примесной проводимости к собственной [9]. В данной работе наблюдается принципиально новый эффект, а именно изменение знака эффекта Холла непосредственно в области собственной проводимости, когда материал n -типа переходит в p -тип. Для кремния температура перехода к собственной проводимости равна 500 К, а данный эффект, как отмечалось ранее, наблюдается при температуре ~ 1000 К.

По-видимому, изменение знака проводимости, наблюдаемое в высокоочищенных монокристаллах кремния, связано со структурными превращениями протекающими при изменении температуры. Факт существования структурных превращений в кремнии подтверждается результатами исследования температурной зависимости относительного удлинения, коэффициента линейного расширения, а также данными дифференциально-термического и рентгеновского анализа, которые приведены в работах [10-14].

Анализ dilatометрических данных свидетельствует о наличии четырех температурных интервалов, которые фиксируются по температурной зависимости относительного удлинения от линейного характера. Границы указанных температурных интервалов и значение максимального удлинения образца представлены в таблице. Аномальный характер температурной зависимости линейных размеров образца свидетельствует о наличии различных фаз кремния в определенных интервалах температур, в связи с превращениями которых и наблюдаются указанные объемные изменения.

Обычно структурные превращения в твердом состоянии развиваются с большой скоростью. Однако последнее справедливо не по всему объему кристалла кремния, а по отношению к отдельным его участкам, как показали исследования различных физических свойств кремния в режиме нагрева и охлаждения со скоростью менее 5 град/мин. Объемная скорость превращения, определяемая размерами и числом участков новой фазы, образующейся в единицу времени в кремнии, очень мала хотя скорость образования самих участков, по-видимому, очень велика.

Необходимо отметить, что температура изменения знака коэффициента Холла (~ 1000 К), наблюдаемая в высокоочищенных монокристаллах кремния, лежит в конце температурного интервала и совпадает с температурой, при которой отмечены немонотонности других физических свойств, что служит определенным доказательством достоверности сделанного предложения о причине изменения знака проводимости. Вероятно, число участков образующейся фазы с другой кристаллической решеткой (предположительно гексагональной [14] для этого температурного интервала) будет столь существенным, что приведет к возникновению большого количества положительно заряженных вакансий, наличие которых при определенной температуре и будет причиной смены знака проводимости.

В работе [12] А. Р. Регель высказал предположение, что с ростом температуры в ковалентных кристаллах возможен постепенный переход от ковалентных к ковалентно-металлическим и, наконец, к плотно упакованным металлическим структурам. Данные прямых рентгенографических исследований и кор-

Характеристика материала	Температурные интервалы фазовых переходов, T, K								Удлинение, мкм
	A		I		II		III		
	T_s	T_f	T_s	T_f	T_s	T_f	T_s	T_f	
Бестигельная зонная плавка с содержанием примесей	527	683	789	1044	1223	1273	1310	1419	45

Примечание. $NO_2 \sim 4 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $N_C \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

релирующие с ними исследования электрофизических свойств со всей очевидностью подтверждают сделанное им заключение. Если это действительно так, то по мере повышения температуры и приближения к точке плавления, по-видимому, возможна не одна инверсия знака проводимости. В частности, по-видимому, структурными превращениями, протекающими в кремнии, можно объяснить и тот факт, описанный нами в работе [15], что в температурном интервале от 1514 К вплоть до точки плавления наблюдался большой разброс экспериментальных результатов, который делал измерения невозможными.

Протекающие в кремнии при нагревании структурные превращения и, как следствие, изменения его электрофизических параметров связаны с проблемой термостабильности исследуемых монокристаллов. Как видно на рис. 1, 2, образец, полученный методом нейтронного трансмутационного легирования, обладает значительно лучшей термостабильностью электрофизических параметров. Как мы отмечали ранее, его исходные характеристики практически не изменялись после проведения высокотемпературных исследований. Это и понятно, так как в процессе производства образцы, полученные методом нейтронно-трансмутационного легирования, проходят после облучения нейтронами дополнительный отжиг при температуре 1050 К с последующим медленным охлаждением в конце второго интервала немонотонности (см. таблицу).

Что же касается второго образца, полученного методом бестигельной зонной плавки, то его параметры также мало изменяются под действием температуры после двух-трех циклов высокотемпературных измерений, проводимых при скоростях нагрева (охлаждения) менее 5 град/мин.

Следовательно, учитывая вышеизложенное, для получения совершенных монокристаллов, обладающих хорошей термостабильностью по электрическим параметрам, необходимо, на наш взгляд, проводить циклическую термообработку пластин кремния с последующим медленным охлаждением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] В. С. Вавилов и др. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М. (1990).
- [2] В. П. Жузе, С. Н. Николаев. ЖТФ, 23, 913 (1953).
- [3] Л. П. Павлов. Методы определения основных параметров полупроводниковых материалов, 306. М. (1978).
- [4] В. М. Глазов, А. А. Айвазов, В. Б. Кольцов, ФТП, 14, 1532 (1980).
- [5] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, С. В. Сиротюк. Обзоры по электронной технике, сер. 6, «Материалы», в. 6 (1310) (1987).
- [6] Б. И. Казанджан, А. А. Лобанов, Ю. И. Селин, А. А. Цуриков. Труды МЭИ, в. 15, 166 (1970).
- [7] Г. А. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. Силициды. М. (1974).
- [8] А. Р. Регель, УФЖ, 7, 833 (1962).
- [9] Е. В. Кучис. Гальваномагнитные эффекты и методы исследования. М. (1990).
- [10] Ю. Н. Таран, В. З. Куцова, К. И. Узлов, Э. С. Фалькевич, Б. П. Шкляр. Высокочистые вещества, № 4, 5 (1989).

- [11] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова, А. Р. Регель, Ю. Н. Таран, Г. Г. Тимошина, К. И. Узлов, Э. С. Фалькович. Электронная техника, сер. 6, «Материаль» в. 2 (249), 53 (1990).
- [12] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова, А. Р. Регель, Ю. Н. Таран, Г. Г. Тимошина, К. И. Узлов, Э. С. Фалькевич, ФТП, 25, 588 (1991).
- [13] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. З. Куцова, А. Р. Регель, Ю. Н. Таран, Э. С. Фалькевич, С. В. Сиротюк. ФТП, 27, 1080 (1992).
- [14] P. Pirouz. Acta metallurgia, 38, 325 (1990).
- [15] В. М. Глазов, В. Б. Кольцов, В. А. Курбатов. ФТП, 21, 2159 (1987).

Редактор Т. А. Полянская
