

Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников: наука и приложения

© И.С. Шлимак

Jack and Pearl Resnick Institute of Advanced Technology, Department of Physics, Bar-Ilan University, Ramat-Gan 52900, Israel

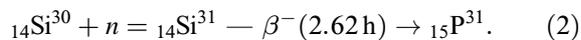
E-mail: issai@physnet.ph.biu.ac.il

Рассмотрены различные аспекты технологии нейтронного трансмутационного легирования (НТЛ) кремния (Si) и германия (Ge) причем особое внимание уделено вкладу в решение этих проблем ученых Физико-технического института им. А.Ф.Иоффе РАН. Обсуждаются вопросы фундаментальных исследований по определению сечений захвата тепловых нейтронов изотопами полупроводниковых материалов, отжига радиационных дефектов, вводимых быстрыми реакторными нейтронами, использования метода НТЛ для изучения структуры примесной зоны Ge. Обсуждаются проблемы получения НТЛ-Si в промышленных масштабах и применения НТЛ-Si и НТЛ-Ge в производстве мощных тиристоров, детекторов ядерных частиц, инфракрасного излучения, глубоко охлаждаемых термисторов и болометров. В заключение обсуждаются дальнейшие перспективные применения НТЛ-Si и НТЛ-Ge, основанные на использовании материалов с контролируемым искусственно-измененным изотопным составом.

Метод НТЛ полупроводников основан на ядерных превращениях изотопов полупроводниковых материалов при захвате ими медленных (тепловых) нейтронов [1,2]. Для проведения НТЛ образцы или целые слитки полупроводниковых кристаллов облучают потоком нейтронов в ядерных реакторах. При захвате нейтрона данный изотоп переходит в другой изотоп с массовым числом на один номер больше

$$\Phi \sigma_1 z N^A = z N^{A+1}. \quad (1)$$

Здесь Φ (см^{-2}) — интегральный поток (доза) тепловых нейтронов, σ_i (см^2) — сечение захвата теплового нейтрона данным изотопом, $z N^A$, $z N^{A+1}$ (см^{-3}) — концентрации исходного и конечного продуктов реакции соответственно, Z — заряд ядра, A — его массовое число. Если полученный изотоп $z N^{A+1}$ является стабильным, то такая ядерная реакция не приводит к легированию. Наибольший интерес представляет случай, когда полученный изотоп является нестабильным. Тогда, после определенного времени полураспада τ_i , он превращается в ядро нового элемента: на номер больше $z_{+1} N^{A+1}$ в случае β^- — распада или на номер меньше $z_{-1} N^{A+1}$ в случае электронного захвата K — capture). В качестве примера можно привести реакцию, приводящую к появлению в кремнии донорной примеси фосфора:

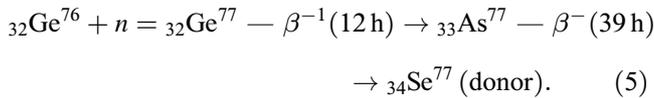
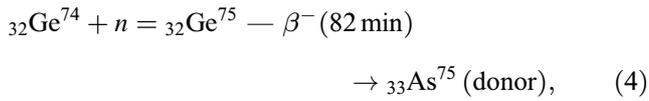
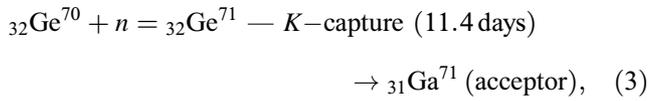


Интерес к НТЛ обусловлен двумя его основными преимуществами перед обычными металлургическими методами введения примесей. Это, во-первых, высокая точность легирования, поскольку концентрация введенных примесей при постоянном нейтронном потоке пропорциональна времени облучения, которое может быть проконтролировано с большой точностью. Во-вторых, это высокая однородность распределения примесей, что определяется случайным распределением изотопов, малыми сечениями захвата нейтронов σ_i и равномерностью

нейтронного потока. Учитывая, что значения σ_i лежат примерно в области $10^{-23} - 10^{-24} \text{ см}^2$, легко определить, что при максимальных потоках тепловых нейтронов в современных ядерных реакторах и разумных временах облучения, концентрация введенных примесей фосфора в Si не превысит нескольких единиц на 10^{15} см^{-3} , чего, однако, оказывается достаточно для целого ряда важных практических применений, особенно для производства высоковольтных мощных диодов и тиристоров [3]. Это обстоятельство привело к созданию в Европе и США промышленной технологии получения НТЛ-Si в объеме порядка сотен тонн в год на базе специально созданных материаловедческих исследовательских ядерных реакторов. В бывшем Советском Союзе была разработана оригинальная технология промышленного получения НТЛ-Si на базе уже существующего энергетического ядерного реактора большой мощности РБМК-1000 [4]. Это позволило отказаться от строительства специализированного реактора, что резко удешевило технологию и ускорило процесс создания промышленного производства НТЛ-Si. Большой вклад в эту работу внесли сотрудники ЛИЯФ им. Б.П. Константинова и ФТИ им. А.Ф. Иоффе во главе с академиком В.М. Тучкевичем.

Что касается германия, то благодаря большим значениям σ_1 и содержанию активных для НТЛ изотопов ${}_{32}\text{Ge}^{70}$, ${}_{32}\text{Ge}^{74}$ и ${}_{32}\text{Ge}^{76}$ его удастся пролегировать вплоть до перехода к металлической проводимости ($3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), что позволяет, с одной стороны, исследовать в НТЛ-Ge фундаментальные проблемы проводимости в примесной зоне [5,6] и перехода металл-изолятор [7], а с другой стороны, предложить ряд применений в качестве низкотемпературных термометров сопротивления (термисторов) и детекторов излучения [8,9]. Эти приборы широко использовались в нейтронной физике и проекте по обнаружению "скрытой массы Вселенной" [10,11]. Соответствующие реакции

для активных изотопов Ge приведены ниже



Основной особенностью процесса НТЛ в Ge является то, что в него вводятся как акцепторы (основная примесь), так и доноры (неосновная, компенсирующая примесь). В результате, получается Ge *p*-типа проводимости с величиной компенсации $K = 0.32\text{--}0.40$ [5,12–14]. Некоторая неопределенность в значении K обусловлена тем, что в трансмутационном легировании принимают также участие и "надтепловые" нейтроны, поэтому коэффициент легирования α для каждой примеси, связывающий концентрацию введенных примесей и дозу облучения $N = \alpha\Phi$, несколько отличается от значения $\alpha = \sigma_{iz}N^A$, рассчитанного на основе сечения захвата для тепловых нейтронов. В результате, величина α слегка варьируется в зависимости от конкретного энергетического спектра нейтронов в том реакторе, где производится облучение.

Процесс НТЛ, однако, не заканчивается облучением образцов или слитков в ядерном реакторе. Наличие в реакторном спектре так называемых "быстрых" нейтронов, обладающих высокой энергией, приводит к появлению в образце радиационных дефектов (РД) и даже целых "разупорядоченных областей". Отжиг РД является сложной технологической задачей, поскольку РД образуют комплексы с примесями, содержащимися в исходном материале, что приводит в результате к необходимости разработки различных режимов отжига (температуры, длительности, атмосферы) для различных полупроводниковых материалов и даже для одного и того же материала с различным содержанием некоторых глубоких остаточных примесей (кислород, углерод) [2].

Как уже отмечалось, одним из преимуществ метода НТЛ является точность легирования, обусловленная линейной зависимостью концентрации введенных примесей от дозы облучения. Такая зависимость, действительно, многократно наблюдалась на опыте. В качестве примера на рис. 1 показана приведенная в работе [15] зависимость измеренной по эффекту Холла концентрации введенной примеси фосфора при различных дозах облучения кремния потоком нейтронов в ядерном реакторе. Однако в случае больших доз возможны нелинейные эффекты. Так, в работе [16] было обнаружено, что при больших дозах облучения изотопно обогащенного Ge^{74} наблюдаются отклонения от линейного закона (1) в сторону насыщения, которые частично компенсировались более

длительным отжигом (рис. 2). Еще более удивительный эффект наблюдался при повторном облучении образцов Ge^{74} предварительно сильно легированных As методом НТЛ. Вместо ожидаемого увеличения концентрации свободных носителей (электронов) n наблюдалось уменьшение n , причем тем большее, чем сильнее был легирован образец НТЛ- Ge^{74} . Оба этих эффекта могут быть объяснены образованием комплексов РД и примесных атомов As, вводимых в Ge^{74} методом НТЛ. Разумеется, концентрация вводимых атомов As линейно растет с ростом дозы облучения, однако не все введенные атомы могут проявлять свойства доноров и поставлять свободные электроны. Если РД возник вблизи атома As,

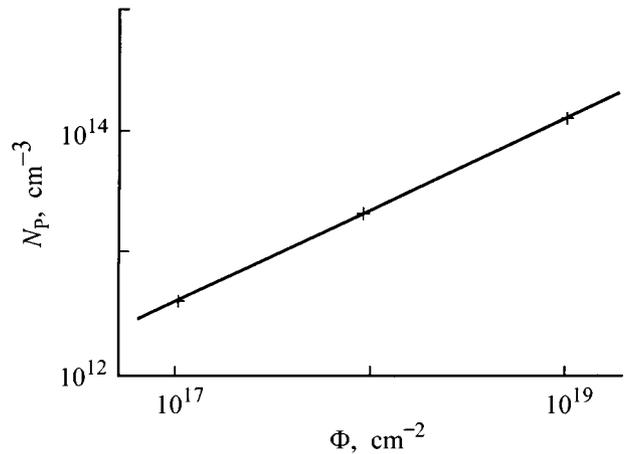


Рис. 1. Зависимость измеренной по эффекту Холла концентрации атомов фосфора после облучения кристаллов кремния различными дозами нейтронов и последующего отжига при 800°C в течение 1 часа (по данным [14]).

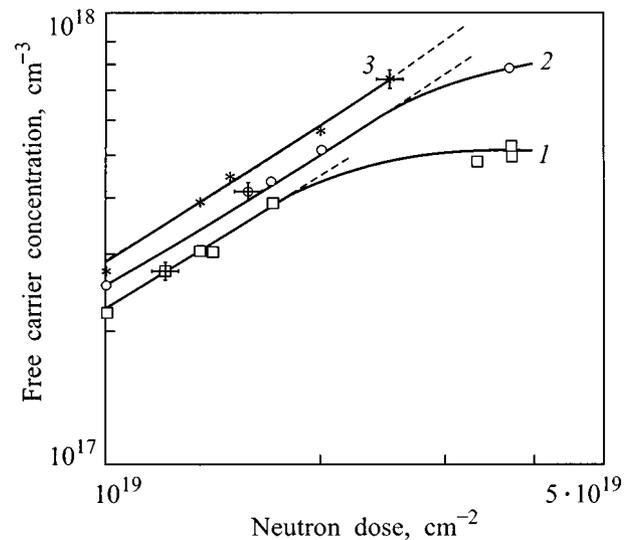


Рис. 2. Зависимость концентрации свободных электронов в НТЛ- Ge^{74} от дозы облучения тепловыми нейтронами и последующего отжига при 460°C в течение 24 (1), 50 (2) и 100 часов (3) (по данным [15]).

то может образоваться трудно отжигаемый комплекс РД-As, при этом атом As перестанет быть донором, что понизит n , кроме того, такой комплекс проявляет акцепторные свойства [17], что приводит к компенсации и дополнительному уменьшению n . В процессе длительного облучения концентрации РД и атомов As велики, поэтому велика и вероятность того, что они образуют комплексы. При малых дозах облучения этим эффектом можно пренебречь, поскольку РД и атомы As находятся далеко друг от друга.

Другим важным преимуществом НТЛ является высокая однородность распределения примесей. В обычных металлургических методах легирования полупроводников, когда примесь вводится в расплав с последующим ростом кристалла, трудности получения однородного распределения примесей носят принципиальный характер. Они связаны с неустойчивостью фронта кристаллизации легированных кристаллов, неизбежным градиентом температуры в растущем слитке между его центром и периферией. Эти трудности особенно резко возрастают при увеличении диаметра слитков. В методе НТЛ однородность легирования обуславливается случайным распределением изотопов в кристаллической решетке, однородностью нейтронного потока (для этого образцы в процессе облучения вращают вокруг своей оси и одновременно "протягивают" через активную зону реактора), а также малой величиной $\sigma_i N_i$. Произведение $\sigma_i N_i$, суммированное по всем стабильным изотопам данного полупроводника, определяет коэффициент линейного поглощения нейтронов γ , т.е. величину "блок-эффекта" — экранирования внутренних частей слитка внешними. Знание величины γ позволяет рассчитать максимальный размер кристалла, который можно пролегировать методом НТЛ с заданной однородностью. Так, для Si эта величина составляет $\gamma = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, что позволяет обеспечить макрооднородность легирования не хуже 10% даже для крупногабаритного слитка диаметром 200 mm. Явное преимущество метода НТЛ демонстрирует и при измене-

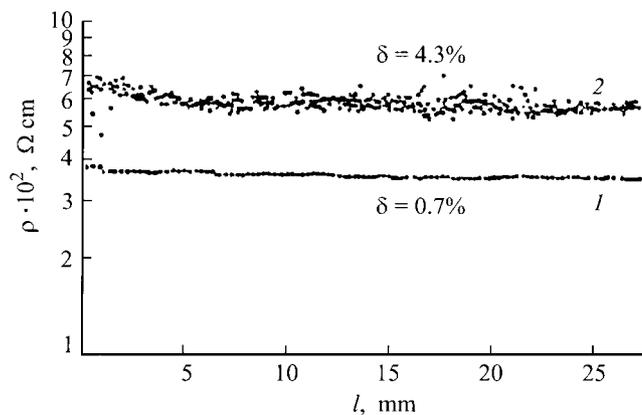


Рис. 3. Микрораспределение величины удельного сопротивления образцовых сопротивлений, изготовленных из германия, легированного методом НТЛ (1) и "металлургическим" методом (2) (по данным [17]).

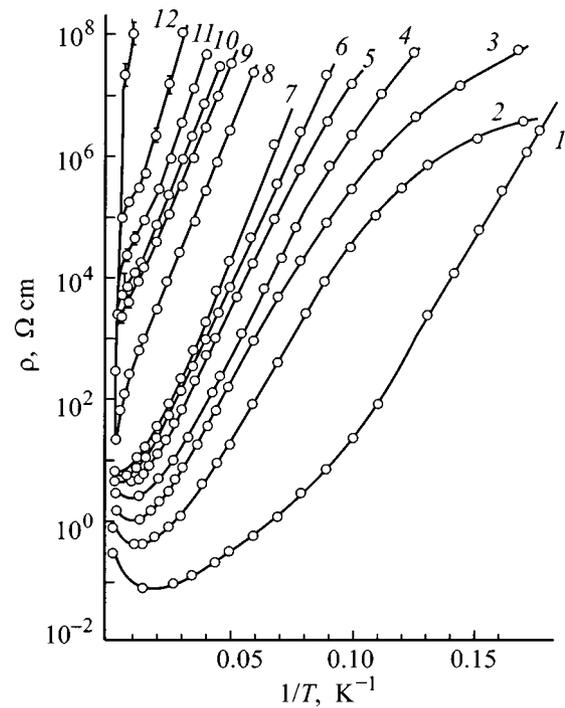


Рис. 4. Температурная зависимость удельного сопротивления n -Ge(As) при разных степенях компенсации (по данным [19]): 1 — исходный образец ($N_D = 1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $K = 0$); 2–4 — компенсация путем увеличения акцепторной примеси галлия, появляющейся в образце в результате ядерных трансмутаций Ge^{70} на 15, 27 и 51 день после облучения нейтронами в ядерном реакторе дозой $\Phi = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 5–12 — дальнейшая компенсация гамма-облучением. K : 2 — 0.67, 3 — 0.82, 4 — 0.90, 5 — 0.944, 6 — 0.956. При дальнейшем росте компенсации определение величины K по эффекту Холла становится невозможным из-за неоднородности образцов.

нии микрораспределения удельного сопротивления даже в сравнении с образцовыми сопротивлениями, изготовленными "металлургическим" методом (рис. 3, [18]). Именно высокая макро- и микрооднородность легирования обусловили широкое применение НТЛ-Si, в том числе и полученного на реакторе РБМК-1000, в производстве мощных высоковольтных преобразователей [19].

Особенностью НТЛ германия является также большое время полураспада (11 дней) изотопа Ge^{71} , дающего акцепторную примесь Ga. Это приводит, с одной стороны, к неудобству, связанному с большим временем выдержки после облучения, которое необходимо чтобы закончились все ядерные реакции и снизилась радиоактивность образцов. С другой стороны, это дает возможность исследовать один и тот же образец в процессе распада при разных концентрациях "появляющейся" акцепторной примеси галлия как функции времени, прошедшего после облучения. Если облучить германий n -типа, то это дает возможность наблюдать образец при все возрастающей степени компенсации вплоть до конверсии в p -тип проводимости. На рис. 4

показано влияние увеличения компенсации на электропроводность исходного образца n -Ge [20]. Из рис. 4 видно, что энергия активации проводимости с ростом K непрерывно растет, что соответствует смещению уровня Ферми к середине запрещенной зоны. В свою очередь, это явление позволило осуществить своеобразную "спектроскопию" запрещенной зоны, определять энергии и зарядовые состояния глубоких примесей в германии [21]. Определение точного момента конверсии из n - в p -тип позволило также уточнить значение σ_i для Ge⁷⁴ [12].

В последнее время получили развитие работы по НТЛ германия с искусственно измененным изотопным составом. Основная идея состоит в получении НТЛ-Ge разного типа проводимости и с разной степенью компенсации при сохранении однородного распределения примесей. Особенно это важно для случая полной компенсации, которая в предположении случайного пространственного распределения примесей должна приводить к сильным флуктуациям электростатического потенциала. Получить такую систему при "металлургическом" легировании практически невозможно: в расплаве противоположно заряженные примесные ионы являются подвижными, что приводит к их коррелированному распределению — образованию донорно-акцепторных пар. В отличие от этого процесс НТЛ проходит при низкой (комнатной) температуре. Даже неизбежный отжиг РД проводится при температуре существенно ниже температуры плавления, когда примеси мало подвижны. Это позволяет надеяться на получение сильно компенсированных образцов со случайным распределением примесей.

Первые измерения изотопно обогащенного Ge⁷⁴, легированного методом НТЛ, были проведены в 1983 году в ФТИ [22]. В результате НТЛ была получена серия образцов n -типа проводимости с малой компенсацией $K = 0.026–0.056$ в зависимости от степени обогащения изотопом Ge⁷⁴ и остаточных следов изотопа Ge⁷⁰, дающего в результате НТЛ акцепторную примесь галлия Ga⁷¹. Высокая стоимость и малые количества изотопно обогащенной двуокиси германия, предоставленной Изотопным Фондом института атомной энергии им. И.В. Курчатова, обусловили необходимость разработки технологии выращивания и очистки миниатюрных кристаллов Ge массой в несколько граммов, что потребовало преодоления серьезных технических трудностей. В дальнейшем, смешивание изотопно обогащенного Ge⁷⁴ с естественным германием позволило получить и исследовать серии образцов n -типа с величинами компенсации $K = 0.12, 0.38$ и 0.54 [23]. Получены также серии с $K > 0.8–0.9$.

Другим центром, где проводятся аналогичные работы, является Лаборатория Лоуренса Беркли в Калифорнии. В работах этой группы сообщается о выращивании миниатюрных кристаллов из обогащенных Ge⁷⁰ и Ge⁷⁴ (полученных из того же Изотопного Фонда ИАЭ им. И.В. Курчатова) и смеси этих изотопов, что позволило получить серии образцов НТЛ-Ge p -типа со значениями K , лежащими в области $0–0.76$ [24,25].

В кремнии возможности изотопной инженерии ограничены тем, что ядерное легирование осуществляется только одним изотопом Si³⁰. Правда, его содержание всего 3.1%, так что обогащение естественного Si этим изотопом привело бы к увеличению до 30 раз предельной концентрации фосфора, введенной методом НИЛ, однако экономическая целесообразность такого проекта вызывает сомнения. В литературе обсуждается также возможность обогащения Si изотопом Si²⁸ [25]. Это должно привести к увеличению теплопроводности Si, что важно для разработчиков интегральных схем.

В заключение обсудим ближайшие перспективы работ в этом направлении, которые, как нам представляется, связаны с созданием многослойных структур, основанных на чередовании изотопов Ge⁷⁰ и Ge⁷⁴ в гетеропереходах Si/Si_{1-x}Ge_x или трех изотопов Ge⁷⁰, Ge⁷² и Ge⁷⁴ в чисто германиевой структуре [26] с последующим проведением НТЛ. Это приведет к получению $p-i-n$ -сверхрешеток, причем основной особенностью является то, что в этом методе разделены процессы роста сверхрешетки и ее легирование. В обычных эпитаксиальных методах эти процессы совмещены, что приводит к взаимному негативному влиянию: размытию границы перехода из-за "всплывания" примесей, в процессе роста слоя и росту числа дефектов в растущем слое из-за влияния находящихся в нем примесей. В изотопном методе слои выращиваются без примесей и должны иметь совершенную структуру, поскольку изотопы Ge являются идентичными в химическом отношении. Последующее легирование методом НТЛ и отжиг дефектов будут проводиться при сравнительно низкой температуре, что как ожидается, не приведет к размытию границы перехода и ухудшению структуры слоев.

Этот доклад посвящен памяти академика В.М. Тучкевича, который внес большой вклад в организацию промышленного производства НТЛ-Si и развитие работ в этом направлении в ФТИ. Хочу выразить особую благодарность А.Н. Ионову за многолетнее сотрудничество. На разных этапах этой работы активное участие в ней принимали М.Л. Кожух, А.Г. Забродский, М.Д. Любалин, И.М. Лазебник, Р. Ренч. Всем им автор выражает искреннюю признательность.

Список литературы

- [1] K. Lark-Horovitz. In: Proceedings of the Conference on Semiconducting Materials / Ed. by H.K. Henish. Butterworth, London (1951). P. 47; [Полупроводниковые материалы / Под ред. В.М. Тучкевича. ИЛ, М. (1954). С. 62].
- [2] Neutron transmutation doping in semiconductors / Ed. by J. Meese. Plenum Press, N. Y.–London (1979); [Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. Мир, М. (1982)]; Легирование полупроводников методом ядерных реакций / Под ред. Л.С. Смирнова. Наука, Новосибирск (1981).
- [3] M.S. Schnoller. IEEE Trans. Electron. Devices **ED-21**, 313 (1974).

- [4] И.Н. Воронов, А.Н. Ерыкалов, Е.И. Игнатенко, М.Л. Кожух, М.А. Лютов, Ю.В. Петров, В.М. Тучкевич, И.С. Шлимак. А. с. СССР № 1063872 (1982).
- [5] H. Fritzsche, M. Cuevas. *Phys. Rev.* **119**, 1238 (1960).
- [6] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников*. Наука, М. (1979).
- [7] N.F. Mott. *Metal-Insulator Transition*. Taylor & Francis, London (1990). 2nd ed.
- [8] И.С. Шлимак. А. с. СССР № 437931 (1972).
- [9] E.E. Haller. *Infrared Phys. Technol.* **35**, 127 (1994).
- [10] *Low Temperature Detectors for Neutrinos and Dark Matter IV* / Ed. by N.E. Both and G.L. Salmon. Oxford (1991).
- [11] T. Shutt et al. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3531 (1992).
- [12] А.Г. Забродский. *Письма в ЖЭТФ* **33**, 258 (1981).
- [13] E.E. Haller et al. In: *Neutron Transmutation Doping of Semiconductor Materials* Ed. by R.D. Larrbee. Plenum, N. Y. (1984). P. 21.
- [14] А.Н. Ионов, М.Н. Матвеев, Д.В. Шмикк. *ЖТФ* **59**, 169 (1989).
- [15] В.А. Харченко, С.П. Соловьев. *ФТП* **5**, 1641 (1971).
- [16] I. Shlimak, A.N. Ionov, R. Rentzsch, J.M. Lazebnik. *Semicond. Sci. Technol.* **11**, 1826 (1996).
- [17] J.W. Coebett, G.D. Watkins. *Radiation Effects in Semiconductors*. Plenum, N. Y. (1971).
- [18] М.Л. Кожух, И.С. Шлимак, В.В. Федоров, Е.С. Юрова. *Письма в ЖТФ* **11**, 129 (1985).
- [19] В.М. Волле, В.Б. Воронков, И.В. Грехов, А.Н. Ерыкалов, М.Л. Кожух, В.А. Козлов, Ю.В. Петров, Н.А. Соболев, В.М. Тучкевич, В.Е. Челноков, И.С. Шлимак. *Электротехника* **3**, 34 (1984).
- [20] И.С. Шлимак, В.В. Емцев. *Письма в ЖЭТФ* **13**, 153 (1971).
- [21] Ю.А. Осипян, В.М. Прокопенко, В.И. Тальянский. *ЖЭТФ* **60**, 156 (1984).
- [22] И.С. Шлимак, Л.И. Зарубин, А.Н. Ионов, Ф.М. Воробкало, А.Г. Забродский, И.Ю. Немиш. *Письма в ЖТФ* **9**, 377 (1983).
- [23] R. Rentzsch, A.N. Ionov, Ch. Reich, M. Müller, B. Sandow, P. Fozooni, M.J. Lea, V. Ginodman, I. Shlimak. *Phys. Stat. Sol (b)* **205**, 269 (1998).
- [24] K.V. Itoh, E.E. Haller, W.L. Hansen, J.W. Beeman, A. Rudnev, A. Tiknomirov, V.I. Ozhogin. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2121 (1994).
- [25] E.E. Haller. *J. Appl. Phys.* **77**, 2857 (1995).
- [26] E.E. Haller. *Semicond. Sci. Technol.* **5**, 319 (1990).