

А.К. Саймбетов^{1*}, Н.М. Джапашов¹, М.К. Нұрғалиев¹, Н.Б. Құттыбай¹, Н.Ж. Қошқарбай¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

*e-mail: asymbetov@kaznu.kz

ОПТИМАЛЬНЫЙ РЕЖИМ ДВУХСТОРОННЕЙ ДИФФУЗИИ В МОНОКРИСТАЛЛ КРЕМНИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТОРОВ ЯДЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Аннотация

Работа нацелена на нахождение оптимального режима двухсторонней диффузии лития в монокристалл кремния для изготовления Si(Li) детекторов больших размеров. В работе использовался метод моделирования процессов двухсторонней диффузии атомов лития в монокристаллический кремний, путем численного решения задачи диффузии с граничными условиями. Для моделирования и решения задач использовалась программная среда MATLAB. В качестве исходного материала в процессе моделирования были выбраны физические характеристики бездислокационного монокристаллического кремния р-типа. По результатам моделирования двухсторонней диффузии лития в монокристалл кремния был определен оптимальный режим для получения Si(Li) детекторов большого диаметра. Для получения детекторов диаметром ≥ 100 мм с толщиной чувствительной области более 4 мм, оптимальная температура 430-450 °С за временной интервал 3 мин с глубиной проникновения лития $h_{Li} = 300 \pm 10$ мкм.

Ключевые слова: двухсторонняя диффузия, Si(Li) детекторы, моделирование диффузии, режимы диффузии.

Аңдатпа

ЯДРОЛЫҚ СӘУЛЕЛЕНУ ДЕТЕКТОРЛАРЫ ҮШІН КРЕМНИЙ МОНОКРИСТАЛЫНА ЕКІ ЖАҚТЫ ДИФФУЗИЯНЫҢ ОҢТАЙЛЫ РЕЖИМІ

А.К. Саймбетов^{1*}, Н.М. Джапашов¹, М.К. Нұрғалиев¹, Н.Б. Құттыбай¹, Н.Ж. Қошқарбай¹

¹ аль-Фараби атындағы Қазақ ұлт тық университеті, Алматы қ., Қазақстан

Берілген жұмыс Si(Li) үлкен детекторларды жасау үшін кремний монокристалына литийдің екі жақты диффузиясының оңтайлы режимін табуға бағытталған. Жұмыста диффузия мәселесін шекаралық шарттармен сандық шешу арқылы литий атомдарының монокристалды кремнийге екі жақты диффузия процестерін модельдеу әдісі қолданылды. Қойылған мәселелерді модельдеу және шешу үшін MATLAB бағдарламалық ортасы қолданылды. Модельдеу барысында бастапқы материал ретінде р-типті орнығусыз монокристалды кремнийдің физикалық сипаттамалары таңдалды. Литийдің кремний монокристалына екі жақты диффузиясын модельдеу нәтижелері бойынша үлкен диаметрлі Si(Li) детекторларын алу үшін оңтайлы режим анықталды. Диаметрі ≥ 100 мм, сезімтал аймақтың қалыңдығы 4 мм-ден асатын детекторларды алу үшін 3 мин уақыт мезетінде оңтайлы температура 430-450 °С және литийдің ену тереңдігі $h_{Li} = 300 \pm 10$ мкм құрайды.

Кілттік сөздер: екі жақты диффузия, Si(Li) детекторлары, диффузияны модельдеу, диффузия режимдері.

Abstract

OPTIMAL MODE OF DOUBLE SIDED DIFFUSION IN A SILICON MONOCRYSTAL FOR NUCLEAR RADIATION DETECTORS

Saymbetov A.K.^{1*}, Japashov N.M.¹, Nurgaliyev M.K.¹, Kuttybay N.B.¹, Koshkarbay N.Zh.¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

The paper is aimed at finding the optimal mode of double sided diffusion of lithium into a silicon monocrystal for the manufacturing large-size Si (Li) detectors. In this work, a numerical method was used to simulate the processes of double sided diffusion of lithium atoms into monocrystal silicon to solve the diffusion problem with boundary conditions. The MATLAB software environment was used for modeling and solving problems. The physical characteristics of dislocation-free monocrystal p-type silicon were chosen as the initial material in the simulation process. Based on the results of modeling the double sided diffusion of lithium into a silicon monocrystal the optimal mode for obtaining large-diameter Si (Li) detectors was determined. To obtain detectors with a diameter of ≥ 100 mm with thickness of a sensitive area more than 4 mm, the optimal temperature is 430-450 °C for time 3 min with a lithium penetration depth $h_{Li} = 300 \pm 10$ μ m.

Keywords: double-sided diffusion, Si (Li) detectors, diffusion modeling, diffusion modes.

Введение

Изучение диффузии Li в твердых телах важно для понимания механизма переноса легких атомов/ионов, а также для соответствующего применения, как например, при производстве литий-ионных батарей [1], Li-связанных детекторов [2] или в сенсорике [3]. В этой связи, диффузия - сложное явление, вызванное термически активированным случайным движением атомов. Это зависит, помимо температуры окружающей среды, от свойств окружающего материала, например его кристаллическая структура [4], структурные дефекты [5, 6] или внутреннее напряжение [7]. Если рассматривать классическую диффузию (т.е. свойства материалов не принимаются во внимание напрямую), на нее будет влиять только температура окружающей среды. Процесс диффузии обычно требует относительно высокой температуры. Закон Фика помогает нам описывать процессы классической диффузии. Учитывая поток диффундирующих атомов, первый закон Фика выражается как $J = -D \cdot \nabla C$, где J (кг·моль/м²·с) - поток атомов, C (кг·моль/м³·м) - их плотность, а D (м²/с) - их коэффициент диффузии. В работе мы рассматриваем особенности двухсторонней диффузии атомов Li в монокристалл кремния для разработки Si(Li) детекторов для ядерного излучения.

Диффузия атомов лития в Si является одним из начальных процессов в изготовлении Si(Li) детекторов [8]. Ранее в работах [9] было показано поэтапная схема разработки Si(Li) детекторов больших размеров методом двухсторонней диффузии и дрейфа ионов Li в монокристалл кремния.

Чтобы сократить время изготовления и избежать неоднородностей при изготовлении Si (Li) p-i-n-детекторов ядерного излучения, мы предлагаем метод двусторонней диффузии ионов лития, который предшествует дальнейшему двустороннему дрейфу. Изготовление Si (Li) p-i-n структуры с помощью двусторонней технологии позволяет сократить время изготовления детектора и повышает однородность структуры детектора. Поскольку при проникновении ионов лития в кремний, ионы лития распределяются по всей поверхности цилиндрического кристалла, чем глубже длина распределения, тем неоднороднее становится распределение носителей зарядов в кристалле [9]. Соответственно, при двусторонней технологии длина проникновения ионов сокращается вдвое, что заметно уменьшает проявления неравномерного распределения ионов лития в монокристаллическом кремнии.

Известно, что в полупроводниковых материалах с протяженной областью объемного заряда, в таких как детекторы ядерного излучения, их электрофизические и эксплуатационные свойства напрямую связаны с закономерностями движения заряженных частицы в этой области. В структурах с довольно большими, протяженными и чувствительными (рабочими) областями, рассмотрение вопросов сбора (переноса) носителей заряда является достаточно сложной задачей, из-за вышесказанных особенностей свойств больших объемов кристалла.

Проблема изучения движения частицы в этих случаях имеет фундаментальное значение в процессах преобразования потока носителей заряда во многих полупроводниковых устройствах. Вследствие фундаментальной ценности понимания этих физических процессов необходимы теоретические и экспериментальные работы в этом направлении.

Методология исследования

В работе использовался метод моделирования процессов двухсторонней диффузии атомов лития в монокристаллический кремний, путем численного решения задачи диффузии с граничными условиями. Для моделирования и решение задач использовалась программная среда MATLAB. В качестве исходного материала в процессе моделирования были выбраны физические характеристики бездислокационного монокристаллического кремния p-типа диаметром 100 мм, сопротивлением 10-12 Ом·см и временем жизни более 50 мкс, выращенный методом Чохральского.

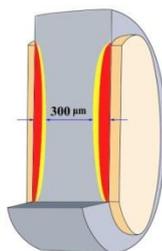


Рисунок 1. Двухсторонняя диффузия атомов лития в монокристалл кремния p – типа, на глубину 300 мкм.

При технологическом подходе, диффузия лития осуществлялась в вакууме при давлении $p = 10^{-5}$ мм.рт.ст. на глубину 300 мкм, с двух плоскостей цилиндрического монокристаллического кремния при температуре 380-450 °С в течение $t = 3-4$ мин.

Для того чтобы подготовить исходный материал для детектора, необходимо получить чистый (с малым содержанием примесей) монокристаллический, цилиндрический кремний нужного размера. Для удаления нарушенного слоя применяют двухстороннее шлифование на шлифовальном станке с применением микропорошков М-14, М-5 с последовательным уменьшением диаметра абразива. При этом снимается слой толщиной не менее 50 мкм с каждой стороны. Чтобы очистить поверхность пластин для этой процедуры, наряду с существующими методами очистки поверхности, также используются новые оптимизированные и улучшенные методы. В частности, кипячение в течение 15 мин в перекисно-аммиачном растворе. При обработке в этой слабощелочной среде эффективно удаляются неполярные органические загрязнители, такие как минеральные масла, парафин и т. д. Дипольный момент молекул таких веществ невелик, поэтому они обладают высокой удельной поверхностной энергией и вызывают термодинамическую нестабильность поверхности. Другим методом улучшения процесса очистки кристалла является кипячение в течение 7 мин в концентрированной азотной кислоте и промывание в деионизированной воде. При такой обработке ионные химические загрязнения (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+ , Fe^{++} и т. д.) удаляются с поверхности путем превращения их в водорастворимые соли с последующей промывкой в деионизированной воде. Далее производится повторная обработка перекисно-аммиачном растворе в течение 15 мин и промывание деионизированной водой. В этом процессе гидрофобные пористые оксидные пленки эффективно удаляются с поверхности.

Теоретические основы

Изготовление Si(Li) детекторов большой площади из кремния выращенного методом Чохральского (КЧ), имеет свои особенности. В то же время наличие кислорода и связанного с ним комплекса Li-O в значительной степени определяют стабильность готовых Si(Li) p-i-n⁺ структур.

Для выбора температурно-временных режимов получения требуемых диффузионных профилей в образцах на базе кремния выращено методом Чохральского необходимо решения диффузионного уравнения с учетом большой концентрации комплекса Li-O.

Как обычно, диффузия лития производится в p-Si с постоянной объемной концентрацией кислорода N_{O_2} , следовательно, концентрация свободного лития будет определяться как $N_{Li}(x)-p(x)$, где $p(x)$ – концентрация комплексов LiO. Основываясь на теории Рейса [10], находим что влияние комплексообразования на величину эффективного коэффициента диффузии будет выглядеть следующим образом.

$$D(x) = \frac{D_0}{2} \left[\frac{N_{Li}(x) - N_{O_2} + \frac{1}{k}}{\sqrt{\left(N_{Li}(x) - N_{O_2} - \frac{1}{k}\right)^2 + \frac{4N_{Li}(x)}{k}}} + 1 \right] \quad (1)$$

где D_0 – коэффициент диффузии лития в безкислородном Si, N_{Li} -концентрация лития, N_{O_2} -концентрация кислорода.

Для расчета двухстороннего диффузионного профиля атомов лития в монокристаллический кремний, выращенный методом Чохральского, с учетом комплексообразования, выражаем конечное уравнение в виде (2), который был выведен в нашей предыдущей работе [11].

$$\frac{N(x,t)}{N_s} = \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{\frac{D_0 t_0}{1+k(T_0) \cdot N_{O_2}} + A \cdot \int_{t_0}^t \frac{\exp(-B/T(t))}{1+k(T)N_{O_2}} dt}} + \frac{L-x}{\sqrt{\frac{D_0 t_0}{1+k(T_0) \cdot N_{O_2}} + A \cdot \int_{t_0}^t \frac{\exp(-B/T(t))}{1+k(T)N_{O_2}} dt}} \right) \quad (2)$$

где $D_0=A\exp(-B/T_0)$, $D(t)=A\exp(-B/T(t))$, $k(T) = k[T(t)]$ - константа равновесия при данной температуре T в момент времени t . A, B – предэкспоненциальный множитель и энергия активации диффузии соответственно (для диффузии лития в кремнии) $A = 23 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $B = 15200 \text{ кал/град}$.

Результаты и обсуждение

Эффективность образования радиационных дефектов в кремнии зависит от содержания в кристаллах не только легирующих, но и фоновых примесей, в первую очередь кислорода, который входит в состав радиационных дефектов как вакантного (А-центры), так и межузлового (комплексы (C_i-O_i)) типов.

Монокристаллический кремний выращенный методом Чохральского, имеет большое комплексобразование $Li-O$. Комплекс $Li-O$ снижает концентрацию электрически активного лития, но при этом время распределения лития в низкоомном кремнии увеличивается из-за высокой концентрации бора (теория Райса). В результате получается практически полная компенсация в диффузионной области.

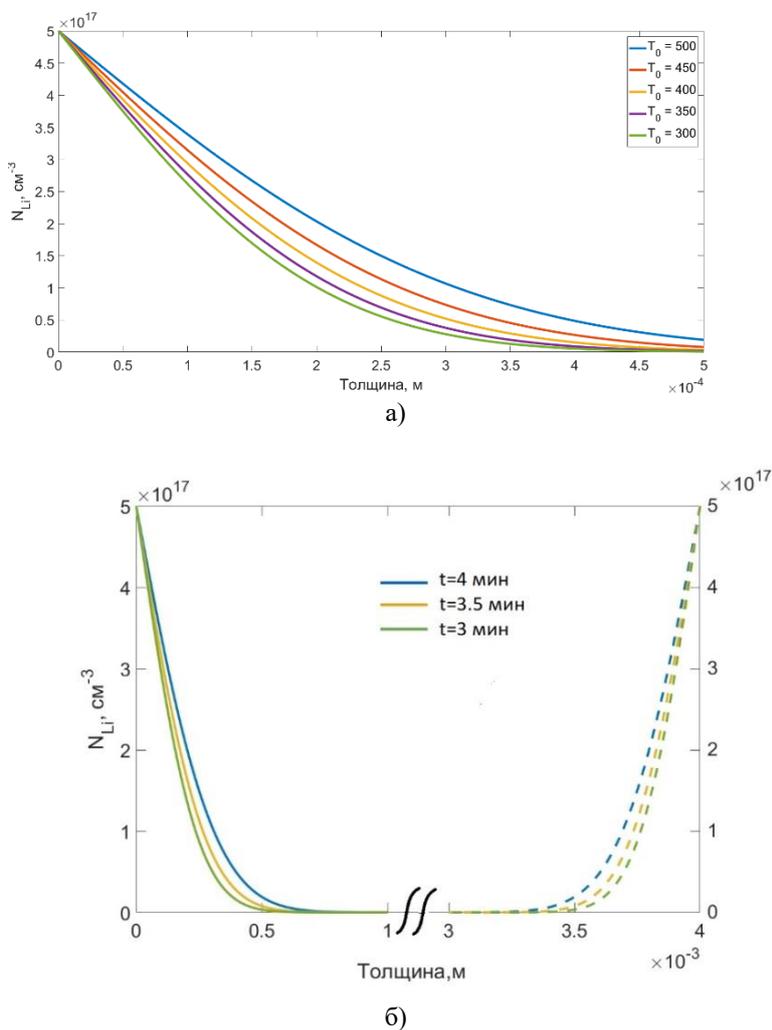


Рисунок 2. а) профиль одностороннего распределения атомов лития в монокристалле кремния; б) профиль двухстороннего распределения атомов лития в монокристалл кремния при температуре 450 °С при временных интервалах 3 мин, 3,5 мин и 4 мин

На рисунке 2 а) и б) показаны теоретические расчеты диффузионного профиля атомов лития в монокристаллическом кремнии. Результаты были получены при моделировании процессов диффузии путём решения дифференциального уравнения (2). На рисунке 2 а) температурный режим составлял от 300 °С до 500 °С, с интервалом 50°С. На рис. 2 б) показаны режимы времени диффузии при постоянной температуре 450 °С и временных интервалах 3 мин, 3,5 мин и 4 мин.

Следует отметить, что выбор температурно-временного режима диффузионного легирования кремния следует производить с учетом условий образования термодфектов. Интервал температур $300 \div 500$ °С, обычно используемый для диффузии лития в технологии Si(Li) p-i-n детекторов, содержит критическую температуру 450°С, при которой происходит интенсивная генерация термодфектов донорного типа [11 - 12].

По результатам моделирования можно увидеть, что оптимальный режим диффузии лития для получения детекторов большого диаметра с толщиной чувствительной области более 4 мм, достигается подачей температуры 430-450 °С за $t = 3$ мин на глубину проникновения лития $h_{Li} = 300 \pm 10$ мкм.

Заключение

По результатам моделирования двухсторонней диффузии лития в монокристалл кремния был определен оптимальный режим для получения детекторов большого диаметра. Так же расчеты показали, что в монокристаллическом кремнии, полученным методом бестигельной зонной плавки, процесс диффузии происходит относительно быстро, тогда как проникновение ионов лития в монокристаллический кремний, полученный методом Чохральского, имеет замедленный характер. Это связано с уменьшением эффективного коэффициента диффузии из-за комплексного образования Li-O в кислородосодержащем кремнии, полученным методом Чохральского.

Для полупроводниковых детекторов, используемых для спектрометров, этот результат очень важен, поскольку открывает возможности для улучшения их характеристик – повышения эффективности регистрации за счет формирования прецизионной диффузии тонких контролируемых «мёртвых слоев» и уменьшения значения обратного тока детекторов. Тем самым может улучшить энергетическое разрешение полупроводникового детектора.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке исследовательского проекта AP09058014 Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан и выполнена в Казахском Национальном Университете имени аль-Фараби, что с благодарностью признано авторами.

Список использованных источников:

- 1 Kazemi N. et al. Modeling of all-solid-state thin-film Li-ion batteries: Accuracy improvement //Solid State Ionics. – 2019. – V. 334. – PP. 111-116.
- 2 Ceccio G. et al. Diffusion of Lithium in Thin Copper Measured by Neutron Depth Profiling //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124. – №. 47. – PP. 25748-25753.
- 3 Li W. Y., Xu L. N., Chen J. Co3O4 nanomaterials in lithium-ion batteries and gas sensors //Advanced Functional Materials. – 2005. – V. 15. – №. 5. – PP. 851-857.
- 4 Glicksman M. E. Diffusion in solids: field theory, solid-state principles, and applications //New York. – 2000. – PP. 54-56.
- 5 DuBeshter T. et al. Measurement of tortuosity and porosity of porous battery electrodes //Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – V. 161. – №. 4. – P. A599.
- 6 Vacik J. et al. Diffusion of 6Li in tantalum and tungsten studied by the neutron depth profiling technique //Defect and Diffusion Forum. – Trans Tech Publications Ltd, 2005. – V 237. – PP.485-490.
- 7 Yang F. Q. et al. Interaction Between Stress and Diffusion in Lithium-Ion Batteries: Analysis of Diffusion-Induced Buckling of Nanowires //Handbook of Mechanics of Materials. – 2018. – PP. 1-20.
- 8 Kia A. M. et al. Spectroscopic analysis of ultra-thin TiN as a diffusion barrier for lithium-ion batteries by ToF-SIMS, XPS, and EELS //Applied Surface Science. – 2021. – V. 564. – P. 150457.
- 9 Strauß F. et al. Lithium Diffusion in Ion-Beam Sputter-Deposited Lithium–Silicon Layers //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124. – №. 16. – PP. 8616-8623.
- 10 Lauber A. The theory of compensation in lithium drifted semiconductor detectors //Nuclear Instruments and Methods. – 1969. – V. 75. – №. 2. – PP. 297-308.
- 11 Saymbetov A. et al. Physical Processes during the Formation of Silicon-Lithium pin Structures Using Double-Sided Diffusion and Drift Methods //Materials. – 2021. – V. 14. – №. 18. – PP. 5174.
- 12 Korsós F. et al. Efficiency limiting crystal defects in monocrystalline silicon and their characterization in production //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2018. – V. 186. – PP.217-226.