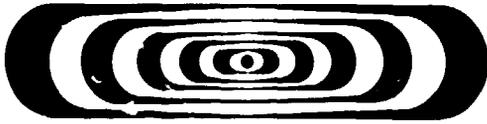


BK9126584

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

DOPAGEM DE SILÍCIO MONOCRISTALINO GRAU ELETRÔNICO
COM FÓSFORO PELA IRRADIAÇÃO COM NÉUTRONS
NO REATOR IEA - R1

Artur Wilson CARBONARI e Maria Augusta Constante PUGET

IPEN - PUB - 321

PUBLICAÇÃO IPEN 321

NOVEMBRO/1990

SÃO PAULO

**DOPAGEM DE SILÍCIO MONOCRISTALINO GRAU ELETRÔNICO
COM FÓSFORO PELA IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS
NO REATOR IEA – R1**

Artur Wilson CARBONARI e Maria Augusta Constante PUGET

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA NUCLEARES

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B24.60

**SILICON
MONOCRYSTALS
CRYSTAL DOPING
NEUTRONS**

IPEN - Doc - 3812

Aprovado para publicação em 10/10/90.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

DOPAGEM DE SILICIO MONOCRISTALINO GRAU ELETRÔNICO COM FÓSFORO PELA IRRADIAÇÃO COM NEUTRONS NO REATOR IEA-R1

Artur Wilson CARBONARI e Maria Augusta Constante PUGET*

**Comissão Nacional de Energia Nuclear-SP
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil.**

RESUMO

O presente trabalho relata as primeiras experiências com irradiação de silício monocristalino com neutrons no reator IEA-R1 do IPEN. A irradiação de silício com neutrons tem como objetivo "dopar" o cristal com fósforo produzindo um semiconductor do tipo N com uma variação muito pequena da resistividade ao longo de todo o cristal. Os neutrons provocam uma reação nuclear em isótopos de Si-30 e, como consequência, tais átomos são transmutados em átomos de fósforo. Este processo é denominado "Neutron Transmutation Doping". Para irradiar os cristais de silício no reator, foi construído um dispositivo específico que permite a irradiação de cristais de até 2,5 polegadas de diâmetro.

* Bolsista CNPq, atualmente no Instituto de Física da USP.

4

**DOPING OF MONOCRYSTALLINE SILICON WITH PHOSPHORUS BY MEANS
OF NEUTRON IRRADIATION AT THE IEA-R1 RESEARCH REACTOR**

Artur Wilson CARBONARI and Maria Augusta C. PUGET*

**Comissão Nacional de Energia Nuclear
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049 Pinheiros
05499 - São Paulo - Brasil**

ABSTRAT

The present work relates the first neutron irradiation experiments with monocrystal silicon in the IEA-R1 research reactor of IPEN. The silicon is irradiated with neutrons in order to dope the crystal with phosphorus producing a N type semiconductor with a very small resistivity variation throughout the crystal volume. The neutrons induce nuclear reactions in Si-30 isotope and these atoms are then transformed in to phosphorus atoms. This process is known as Neutron Transmutation Doping. In order to irradiate the silicon crystals in the reactor, a specific device has been constructed, and it permits the irradiation of up to 2.5" diameter monocrystals.

* Fellowship supported by CNPq.

* Present address: Instituto de Física da USP, São Paulo.

I - INTRODUÇÃO

O emprego de dispositivos semicondutores iniciou-se nos EUA, quando em 1948 foram desenvolvidos os transistores. Em 1955 iniciou-se o uso de silício grau eletrônico em dispositivos semicondutores, tendo em vista suas propriedades adequadas, abundância e baixo custo, o que revolucionou o padrão de produção e consumo.

Com o rápido desenvolvimento da tecnologia dos circuitos integrados e, portanto da microeletrônica, e a rápida expansão do campo de aplicação dos mesmos a partir da década de 70, o uso do silício como material semicondutor tem crescido muito rapidamente, e atualmente o consumo mundial é de mais de 8000 toneladas por ano. O silício monocristalino grau eletrônico é, portanto, utilizado na grande maioria dos dispositivos elétricos e eletrônicos, desde circuitos integrados para computadores e microprocessadores até retificadores de grande volume para alta tensão.

Até poder ser usado na confecção de dispositivos semicondutores, o silício precisa passar por diversas etapas de processamento. A primeira delas é a obtenção do silício grau metalúrgico a partir do quartzo (grau de pureza da ordem de 98 a 99%). A seguir, o silício grau eletrônico (grau de pureza da ordem de 99,9999%) é obtido por meio da purificação da triclorossilana (SiHCl_3). A

figura 1 mostra, esquematicamente, as operações mais relevantes do processo de obtenção do silício de grau eletrônico. Inicialmente o silício de grau metalúrgico reage com cloreto de hidrogênio anidro em um reator de leito fluidizado para produzir uma mistura de clorosilanas. Essa mistura, essencialmente de triclorosilana (TCS) e tetracloreto de silício é condensada e destilada para remover impurezas e separar subprodutos. O silício de pureza eletrônica é obtido a partir da triclorosilana purificada em uma reação de redução, com hidrogênio, em um reator a uma temperatura entre 1000° e 1100°C . Na tabela I estão listados os limites máximos para os conteúdos de impurezas para o silício grau eletrônico.

TABELA I - Requisitos de pureza para o Silício GE (1)

ELEMENTOS	TEOR (ppba)
Elementos do grupo III	< 0,3
Elementos do grupo V	< 1,5
Metais pesados	< 0,1
Carbono	< 300
Oxigênio	< 50
Outros elementos	< 0,001

A etapa seguinte consiste em se obter o monocristal de silício a partir do silício policristalino grau eletrônico em fornos apropriados. No caso do silício são usados dois métodos de crescimento do monocristal:

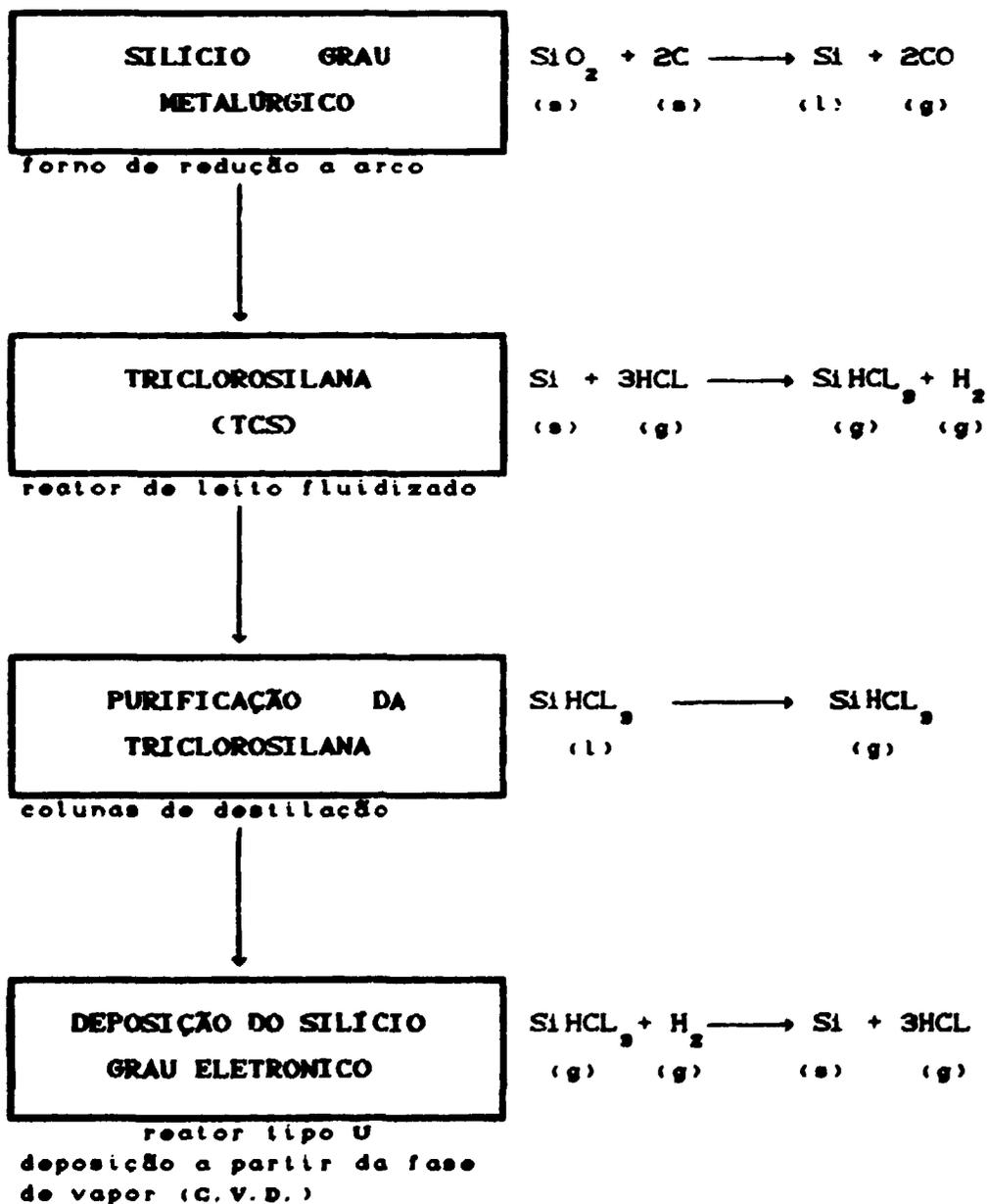


Fig. 1 Principais etapas do processo de obtenção do silício grau eletrônico.

METODO CZOCHRALSKI (CZ)

Neste método, pedaços de silício policristalino são colocados dentro de um cadinho de quartzo que é aquecido por um aquecedor resistivo de grafite de alta pureza. Todo este sistema é isolado e, uma vez alcançada a fusão do silício, mergulha-se uma pequena semente de monocristal de silício orientado na superfície do silício fundido. À medida que a semente vai sendo levantada, o silício fundido vai se cristalizando ao seu redor formando o monocristal. O diâmetro do monocristal pode ser ajustado pela velocidade de puxamento e controle da temperatura. Usualmente a semente e o cadinho giram em direções opostas, durante o crescimento, para homogenizar o campo de temperaturas na fase líquida. Durante todo o processo é mantida uma atmosfera de argônio na câmara de puxamento. A figura 2 mostra esquematicamente, um puxador tipo Czochralski.

METODO FLOAT ZONE (FZ)

No método "Float Zone", uma barra de silício policristalina suportada verticalmente é aquecida e fundida localmente, por zonas, por meio de uma bobina aquecedora de radio-frequência que se desloca lentamente ao longo da barra partindo da extremidade onde se encontra a semente. A movimentação desta bobina de RF estabelece a estrutura cristalina da semente ao mesmo tempo que purifica o silício. Movendo repetidas vezes a bobina pelo monocristal de silício, consegue-se atingir resistividades muito elevadas, da ordem de 10 k Ω cm. A figura 3 mostra o arranjo barra de Si - monocristal - semente, usado no processo FZ. A figura 4 esquematiza um equipamento para obtenção de silício monocristalino pelo processo FZ.

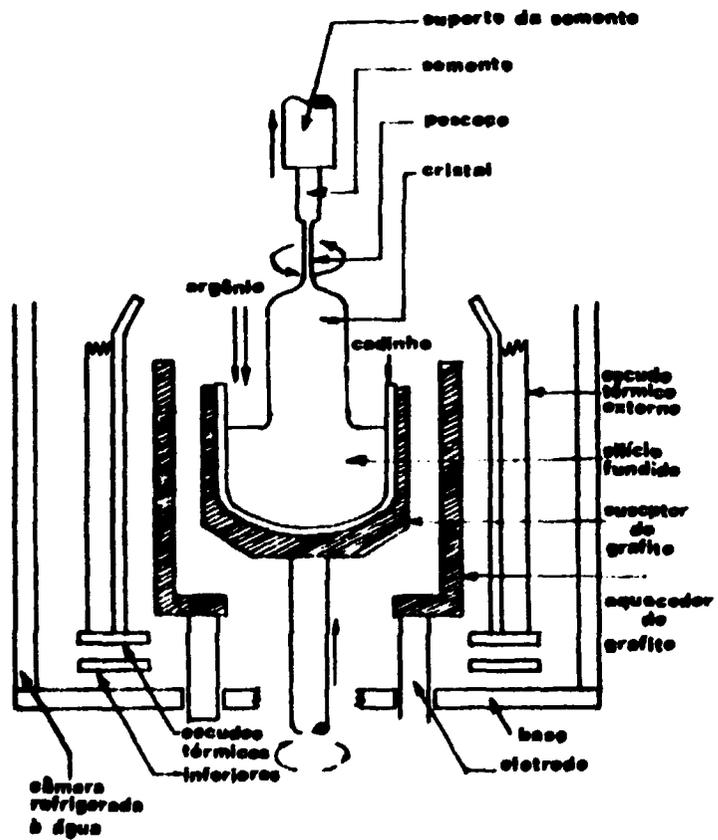


Fig. 2 ESQUEMA DE UM PUXADOR CZOCHRALSKI

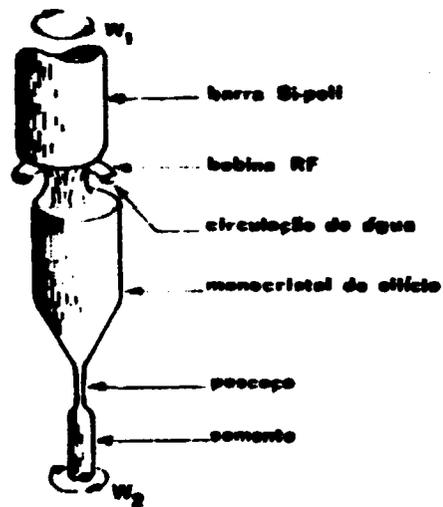
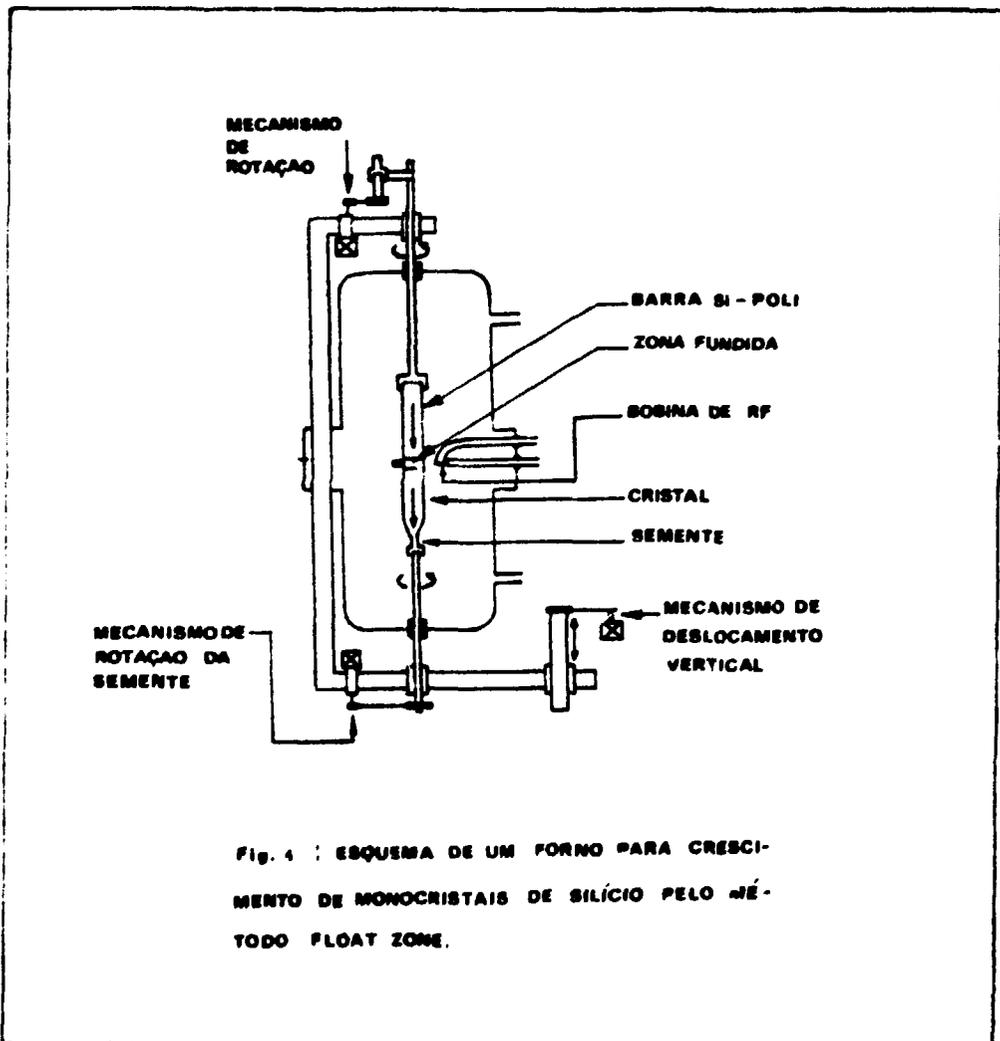


Fig. 3 Desenho mostrando a barra de sílica policristalina, o monocristal sendo formado e o cimento; durante o processo FZ



Os monocristais de silício crescidos pelo método CZ apresentam a desvantagem de incorporar oxigênio do óxido de silício presente no quartzo do cadinho e carbono do aquecedor resistivo, enquanto que os monocristais FZ não apresentam este problema pois não ficam em contato com nenhum outro material durante o crescimento. Outra vantagem dos monocristais FZ é o fato de que durante o crescimento do monocristal, as impurezas presentes no silício migram para uma das extremidades, ali se concentrando. Após o crescimento podemos descartar esta extremidade obtendo um monocristal com pureza bastante elevada.

As propriedades elétricas dos semicondutores dependem fortemente do seu conteúdo de impurezas. A condutividade σ devido às impurezas em um semicondutor é dada pela expressão:

$$\sigma = q_e N \mu \quad (1)$$

onde q_e é a carga do elétron, N é o número de impurezas ionizadas por unidade de volume e μ é a mobilidade dos portadores de carga.

A maioria das impurezas se encontra ionizada, contribuindo para a condutividade e sua concentração não ultrapassa a 5×10^{19} átomos/cm³. Nestas condições a impureza ocupa um lugar substitucional na rede cristalina, ocupando a posição de um átomo de silício.

Para modificar as características originais do silício, uma certa quantidade de impurezas é adicionada alterando a sua condutividade. Este processo é denominado

de dopagem, e um semicondutor sem impurezas dopantes é denominado semicondutor intrínseco. Assim, para poder ser utilizado na confecção de dispositivos eletrônicos, o silício precisa ser convenientemente dopado, uma vez que o monocristal de silício intrínseco possui uma resistividade muito alta, maior do que $400 \Omega\text{cm}$, não sendo adequado para a passagem de corrente elétrica.

Se a impureza dopante acrescentada ao silício for da família III-A da tabela periódica, o semicondutor é designado como sendo do tipo P, pois sua condutividade será predominantemente devida ao excesso de buracos, que são portadores positivos de carga. Neste caso as lacunas ou buracos são chamados portadores majoritários e os elétrons da banda de condução, portadores minoritários. O dopante no caso é chamado de receptor.

Agora, se a impureza dopante pertencer à família V-A, o semicondutor resultante é designado como sendo do tipo N, e sua condutividade será devida ao excesso de elétrons que são portadores negativos de carga, sendo estes agora, os portadores majoritários e as lacunas, os portadores minoritários. A impureza dopante é chamada de doadora.

No método tradicional, a dopagem é feita por meio da incorporação de uma pequena quantidade do dopante (da ordem de ppba) no estágio de fundição e crescimento do monocristal. Os elementos mais comumente adotados como dopantes para o silício são o Boro (que produz um semicondutor do tipo P) e o Fósforo (que produz um semicondutor do tipo N).

O Boro possui um coeficiente de distribuição (que é um parâmetro que fornece a razão entre a quantidade

da impureza na fase sólida e na fase fundida) próximo de 1, o que faz com que ele apresente uma boa difusão ao longo do cristal de silício, produzindo uma dopagem uniforme.

O Fósforo, no entanto possui um coeficiente de distribuição muito baixo, de 0,35, o que faz com que ele não se difunda bem pelo cristal, resultando em grandes variações na dopagem. Obtemos assim, uma resistividade maior próximo à borda do cristal do que no centro, já que o fósforo tende a se concentrar na fase líquida.

Este fato é muito negativo pois, além de não haver outro elemento dopante tipo N com coeficiente de distribuição maior do que o do fósforo, os semicondutores do tipo N são os responsáveis pelos doadores de carga (elétrons). Como a mobilidade dos elétrons é muito maior do que a mobilidade dos buracos, o silício do tipo N é mais adequado para a construção de dispositivos de potência. Mas a grande variação na dopagem em diferentes pontos do silício tipo N limita os valores da voltagem e corrente aplicados a estes dispositivos, principalmente em dispositivos de grande volume, reduzindo muito o desempenho e a durabilidade destes.

Entretanto, há cerca de 15 anos vem sendo utilizado um novo método de dopagem de silício tipo N baseado em um processo puramente nuclear que solucionou este problema. Esta nova técnica de dopagem é chamada de Dopagem por Transmutação com Neutrons (NTD), e produz semicondutores do tipo N com variações muito pequenas no valor da resistividade, mesmo para cristais, com volumes grandes.

II - MÉTODO DE DOPAGEM POR TRANSMUTAÇÃO COM NEUTRONS

O processo de dopagem do silício pelo método NTD é relativamente simples e consiste basicamente na irradiação do cristal de silício com neutrons térmicos (neutrons de baixa energia, tipicamente da ordem de 0,025 eV) em um reator nuclear.

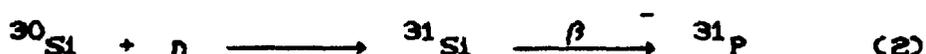
Em 1951 Lark-Horowitz [2], sugeriu, pela primeira vez, que o método NTD podia ser usado para controlar a dopagem em cristais de silício. Em 1961, Tanenbaum e Mills [3], fizeram a primeira experiência detalhada com o objetivo de produzir silício dopado homogeneamente. Nos anos seguintes a técnica foi deixada de lado, principalmente devido ao custo de produção ser maior do que na técnica tradicional. Com o desenvolvimento do crescimento de monocristais de diâmetros maiores pelo método float zone, no início da década de 70, ficou evidente a necessidade de uma dopagem mais homogênea.

Além disto, com o aumento das exigências para um melhor desempenho dos dispositivos eletro-eletrônicos por um lado, e o aumento na demanda por produtos mais econômicos por outro lado, houve a necessidade de uma redescoberta da dopagem de silício pelo método NTD, a partir de 1973 [4-6].

A partir do final da década de 70 surgiram artigos de revisão específicos como aquele da referência [7] e foram realizadas conferências específicas sobre o silício NTD, cujos proceedings [8], [9] e [10] além de informar os progressos conseguidos nas diversas instituições que se dedicam a estudar o silício NTD, contém artigos de revisão muito bons. Mais recentemente, foi publicado um trabalho que relata todos os aspectos da

irradiação de silício em Harwell [11].

O método está baseado nos fenômenos nucleares de captura de um neutron por um determinado elemento químico e consequente transmutação do elemento resultante em outro por meio da emissão de uma partícula beta. Assim, o isótopo ^{30}Si que está presente numa abundância de 3,1% no silício natural, captura um neutron térmico e forma o isótopo ^{31}Si . Este, por sua vez, emite uma partícula beta e se transmuta no isótopo ^{31}P , substituindo, portanto, átomos de silício por átomos de fósforo ao longo de todo o cristal. A reação básica do processo pode ser esquematizada por:



Portanto, como podemos irradiar todo o cristal com neutrons de um modo bastante homogêneo, conseguimos produzir um semiconductor tipo N com dopagem bastante homogênea. Para efeito de comparação, o método tradicional de dopagem produz variações na resistividade de até 30% em dois pontos do cristal, enquanto que pelo processo NTD podemos conseguir variações da ordem de 0,5%, como pode ser visto na figura 5.

A composição isotópica do silício é: 92,21% de ^{28}Si , 4,70% de ^{29}Si e 3,09% de ^{30}Si . Assim, além da reação (1), ocorrem outras reações de captura de neutrons térmicos: $^{28}\text{Si}(n,\gamma)^{29}\text{Si}$ com uma secção de choque de 0,08 b e $^{29}\text{Si}(n,\gamma)^{30}\text{Si}$ com secção de choque de 0,28 b. Os isótopos formados nestas duas reações são estáveis, não provocando nenhuma alteração no cristal de silício. Os isótopos de silício podem ser bombardeados com neutrons rápidos, de energia mais alta, e as reações que podem ocorrer com os diversos isótopos do silício estão na

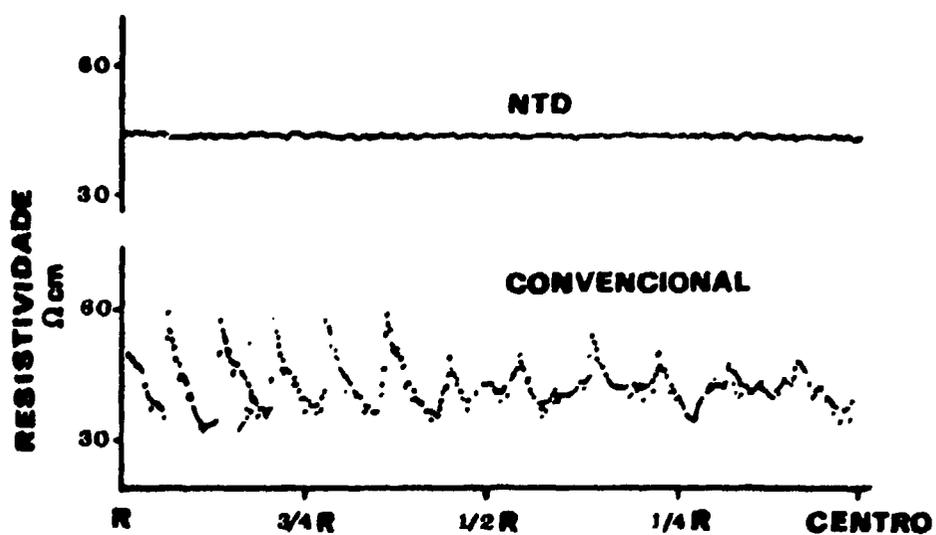


FIG.5 COMPARACAO DOS PERFIS DE RESISTIVIDADE ENTRE O SILICIO FZ CONVENCIONAL E O NTD

tabela II, com as respectivas secções de choque σ e as energias limites para a reação E.

A reação secundária mais significativa é aquela na qual os núcleos de ^{31}P formados na reação (2) capturam um neutron térmico e formam núcleos de ^{32}P radioativos, com meia-vida de 14.3 dias:



Do ponto de vista de proteção radiológica, não há impedimento algum, pois a meia vida do processo de decaimento beta na formação do ^{31}P é de 2,6 horas. Assim, cerca de 4 dias após a irradiação o cristal pode ser liberado para uso, sendo considerado, pelas normas brasileiras isento de radioatividade. A atividade do ^{32}P é muito pequena se comparada com a atividade do ^{31}Si logo após a irradiação.

EXIGENCIAS PARA A IRRADIAÇÃO DE MONOCRISTAIS DE SILÍCIO

A uniformidade na resistividade do cristal de silício após a irradiação é fortemente dependente do comportamento do fluxo de neutrons ao longo de toda a extensão da amostra. Deve-se, portanto minimizar quaisquer efeitos de não uniformidade do fluxo, absorção de neutrons no cristal, depressão local do fluxo, etc.

Variações espaciais e temporais do fluxo estão relacionadas principalmente a fatores geométricos do reator e ao seu ciclo de funcionamento.

TABELA II : Reações dos isótopos de silício com neutrons rápidos.

REAÇÃO	σ (mb)	E (MeV)
$^{28}\text{Si}(n,p)^{28}\text{Al} \xrightarrow{T_{1/2} = 2.25 \text{ m}} ^{28}\text{Si} + \beta^-$	2.00	4.00
$^{29}\text{Si}(n,p)^{29}\text{Al} \xrightarrow{T_{1/2} = 6.6 \text{ m}} ^{29}\text{Si} + \beta^-$	0.56	3.00
$^{30}\text{Si}(n,p)^{30}\text{Al} \xrightarrow{T_{1/2} = 8.8 \text{ s}} ^{30}\text{Si} + \beta^-$	0.05	8.00
$^{28}\text{Si}(n,\alpha)^{25}\text{Mg}$ (stable)	0.56	2.75
$^{29}\text{Si}(n,\alpha)^{26}\text{Mg}$ (stable)	7.90	0.03
$^{30}\text{Si}(n,\alpha)^{27}\text{Mg} \xrightarrow{T_{1/2} = 9.5 \text{ m}} ^{27}\text{Al} + \beta^-$	0.07	4.30

Deve-se considerar que, embora tais efeitos estejam presentes em qualquer tipo de reator, em reatores tipo piscina, as distorções do fluxo térmico ao longo de um determinado eixo, são, em geral maiores que em outros tipos de reatores, como aqueles moderados a água pesada (D_2O) e grafite. Isto se deve principalmente à pequena altura do caroço do reator, à menor taxa de produção de neutrons e às propriedades dos neutrons na água comum.

As variações do fluxo térmico ao longo de uma dada linha vertical são uma função da altura do núcleo do reator. Assim, o fluxo de neutrons diminui à medida em que se caminha em direção às extremidades do caroço. O comprimento do cristal a ser irradiado está, portanto limitado ao tamanho de uma região vertical dentro da qual a variação no fluxo de neutrons é pequena, menor do que 10%. Pode-se, entretanto, aumentar o tamanho desta região por meio de um achatamento do fluxo de neutrons, envolvendo o monocristal de silício com um material conveniente (usualmente aço ou níquel), de tal modo que a espessura deste material é proporcional à intensidade do fluxo de neutrons. Assim, na região onde o fluxo é maior, a espessura do material é maior. Outro meio de se obter o mesmo resultado é submeter o monocristal a movimentos periódicos na direção vertical, de tal modo que todo o cristal receba, em média, o mesmo fluxo de neutrons. Estes dois métodos possuem a desvantagem de provocar uma diminuição considerável no fluxo de neutrons, aumentando muito o tempo de irradiação.

As variações temporais do fluxo estão relacionadas com a movimentação das barras de controle do reator, que tem a função de controlar a taxa de fissões. A altura em que estas barras são mantidas varia com o tempo, conforme a produção dos produtos de fissão como o samário e o xenônio, que possuem secção de choque de absorção de neutrons muito alta. Desta forma, para amenizar a variação temporal do fluxo sobre o cristal, deve-se tomar o cuidado de se escolher para a irradiação, os locais mais afastados das barras de controle.

Qualquer alteração, introdução ou retirada de outros materiais próximo ao local onde se encontra a amostra, também pode provocar variações no nível de fluxo,

que serão tanto maiores quanto maior for a secção de choque do material em questão, o que é chamado de depressão local de fluxo. Trocas na configuração dos elementos combustíveis e a gradativa queima dos mesmos também podem provocar alterações.

Gradientes de fluxo radiais, ou seja, perpendiculares ao eixo do cristal, estão relacionados à absorção de neutrons pelo próprio silício que depende da secção de choque macroscópica de absorção do mesmo, das suas dimensões e forma.

Tem-se, portanto, uma limitação no diâmetro do cristal que pode ser contornada se, durante a irradiação, o cristal for posto em rotação em torno de seu eixo. Levando-se em conta a secção de choque total (de absorção e de espalhamento) e fazendo-se a média ponderada pelas abundâncias relativas dos três isótopos, pode-se calcular um limite para o diâmetro do cristal de tal forma que a razão entre a dose de neutrons no eixo e na periferia do cristal seja próxima de 1. Este cálculo é mostrado na figura 6.

As características elétricas dos semicondutores são altamente dependentes da perfeição da rede cristalina, sendo portanto, recomendável que a geração de defeitos seja a mínima possível. A razão entre o fluxo de neutrons térmicos e neutrons rápidos, que é chamada de razão de cádmio R , constitui um parâmetro fundamental no que diz respeito à geração de defeitos.

Reações de espalhamento por neutrons rápidos provocam o deslocamento dos átomos de silício das posições que eles ocupariam numa rede cristalina perfeita e, no caso de uma alta transferência de energia, ocorre a

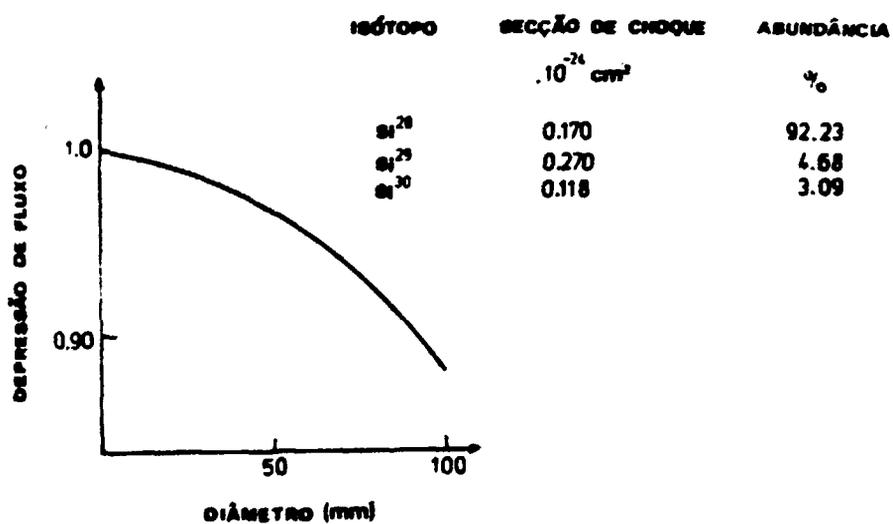


FIG. 6: RELAÇÃO ENTRE O DIÂMETRO DO CRISTAL E A DEPRESSÃO DE FLUXO.

formação de grupos de átomos altamente desordenados. A este efeito, acrescenta-se sempre o deslocamento dos átomos devido ao recuo quando da captura de neutrons térmicos. Portanto, a dopagem por transmutação sempre irá introduzir defeitos de modo significativo no cristal de silício.

A temperatura na posição de irradiação deve ser a mais baixa possível, de preferência menor do que 180°C, para se evitar defeitos na estrutura do cristal.

Qualquer amostra irradiada num reator está sujeita ao aquecimento provocado pelas reações nucleares que ocorrem em seu interior e devido às radiações que chegam na amostra. Estas reações liberam energia provocando o aquecimento da amostra. O efeito da temperatura pode ser minimizado, colocando-se o cristal de silício em contacto direto com a água, que geralmente é o próprio refrigerante do reator, ou ainda, por meio de um fluxo de gás através do canal de irradiação.

Em resumo, as condições de irradiação exigem um fluxo de neutrons térmicos entre 10^{12} e 10^{13} neutrons por cm^2 por segundo, e a razão entre o fluxo de neutrons térmicos e o fluxo de neutrons rápidos entre 10 e 100. A temperatura na posição de irradiação deve ser menor do que 180°C, e a variação do fluxo de neutrons ao longo do eixo vertical deve ser menor do que 10%.

RELAÇÃO ENTRE DOSE DE NEUTRONS E RESISTIVIDADE

É possível estabelecer uma relação empírica entre a resistividade final que se deseja obter e a dose de neutrons necessária, que leva em conta os parâmetros nucleares e do reator envolvidos no processo de irradiação.

De acordo com a relação (1), se um semiconductor tem uma densidade de n eletrons de condução e p lacunas por unidade de volume, sua condutividade pode ser expressa por:

$$\sigma = q_e (\mu_e n + \mu_h p) \quad (\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \quad (4)$$

onde: q_e é a carga do eletron = 1.6×10^{-19} C

μ_e é a mobilidade dos eletrons de condução expressa em $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

μ_h é a mobilidade das lacunas.

As mobilidades relacionam a velocidade de arrasto dos portadores de carga com a intensidade do campo elétrico aplicado. Ambas são constantes que podem ser determinadas experimentalmente e são da ordem de $1000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ para o Si e Ge à temperatura ambiente.

No caso específico do silício NTD que é um material semiconductor do tipo N, tem-se que $n \gg p$, de tal forma que a relação (4) se reduz a:

$$\sigma = q_e \mu_e n \quad (5)$$

A resistividade é o inverso da condutividade, assim tem-se:

$$\rho = 1/C\mu_e q_e \quad (6)$$

onde a densidade de eletrons n foi substituída pela concentração de $P^{31}C$ (átomos/cm³), uma vez que cada átomo de fósforo fornece um elétron de condução para a rede.

A concentração final de fósforo será igual à concentração inicial presente no material antes da irradiação mais a concentração introduzida pela irradiação pelo processo NTD:

$$C_f = C_i + C_{NTD} \quad (7)$$

Por outro lado, a concentração de átomos de silício introduzidos pela irradiação com neutrons é dada pela fração de átomos de ^{30}Si por unidade de volume que capturam um neutron térmico durante todo o periodo de irradiação t :

$$C_{NTD} = N_o \sigma_c \phi t \quad (8)$$

onde N_o é a densidade numérica de átomos de ^{30}Si presente na amostra e pode ser facilmente calculada considerando que a densidade do Si é 2.33 g/cm³, sua fração isotópica é de 3.09% e a massa atômica é de 28.086. Assim, $N_o = 1.544 \times 10^{21}$ átomos/cm³. Tem-se ainda, na relação (7) que σ_c é a secção de choque de captura de neutrons térmicos e ϕ é o fluxo de neutrons que incide sobre o cristal.

Combinando-se as relações (6), (7) e (8) obtém-se:

$$\phi.t = \frac{1}{N_o \sigma_c \mu_o q_o} \left[\frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_i} \right] \quad (9)$$

Como o fator fora das chaves na relação acima é uma constante, pode-se finalmente estabelecer uma relação entre a dose de neutrons e a resistividade do material após a irradiação:

$$\phi.t = K \left[\frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_i} \right] \quad (10)$$

onde a constante $k = 1/(N_o \sigma_c \mu_o q_o)$ pode ser calculada uma vez conhecidos μ_o e σ_c .

Várias referências de trabalhos em dopagem por transmutação com neutrons relatam valores entre 1220 e 1500 $\text{cm}^2/(\text{V.s})$ para a mobilidade μ_o . Por exemplo, a referência [7] cita esse valor como sendo 1398 $\text{cm}^2/(\text{V.s})$.

O valor de σ_c situa-se entre 0.11 e 0.13 barns segundo relata a referência [8]. O valor exato é característico de cada reator e depende se o espectro de neutrons é bastante termalizado, ou se exhibe uma proporção significativa de neutrons rápidos ou em processo de termalização. Portanto, o valor de σ_c deve ser determinado experimentalmente na posição em que são feitas as irradiações.

Esta determinação pode ser feita por meio da técnica de ativação por neutrons, irradiando-se pequenas amostras de silício na posição de irradiação e após

dissolver a amostra, mede-se a atividade β absoluta em um contador do tipo 4π .

Outra forma de se determinar o valor de σ_c é por meio da relação (9). Tendo-se o valor da resistividade inicial, após terem sido realizadas um número significativo de irradiações e medidas as resistividades finais, pode-se fazer um tratamento estatístico dos dados para se determinar um valor médio de σ_c , como é feito na referência [12] após 1000 irradiações.

Para se usar a equação (10), que estabelece a relação dose de neutrons x resistividade final, deve-se ter uma medida precisa da dose total de neutrons $\phi.t$. Para tanto é necessária uma monitoração constante do fluxo de neutrons na posição de irradiação.

O monitor deve, portanto, ser de dimensões reduzidas, uma vez que o espaço disponível na posição de irradiação, em geral, é muito limitado. O monitor mais usado é do tipo SPND, "self-powered neutron detector", devido às vantagens de ter um baixo custo, tamanho reduzido e necessitar de uma eletrônica bastante simples. No entanto, o monitor do tipo SPND permite apenas medidas relativas do fluxo de neutrons, sendo ideais para controlar o tempo de irradiação do cristal.

Para se ter um controle de qualidade mais eficiente, a dose de neutrons recebida pelo cristal durante a irradiação deve ser medida com precisão. Para tanto, utiliza-se a técnica de ativação de folhas. O material ideal para este caso são fios de cobalto, principalmente devido ao custo, secção de choque e meia-vida longa. Os fios de cobalto são irradiados junto com os cristais, assim, após a irradiação mede-se a atividade dos fios e determina-se a dose de neutrons $\phi.t$.

III TRATAMENTO TÉRMICO APÓS A IRRADIAÇÃO

Logo após a irradiação, a condutividade do silício é do tipo p e a sua resistividade é muito alta, da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. Tal fato deve-se a uma compensação excessiva da concentração de doadores de fósforo pelos danos introduzidos pela irradiação com neutrons rápidos. Estes danos funcionam como "acceptors", aprisionando os eletrons, ou seja, a deterioração da estrutura do cristal resulta em uma variação significativa das suas propriedades elétricas.

Os efeitos de danos de radiação, tratados em detalhes nas referências [7],[13] e [14], são provocados por mecanismos que contribuem para eventos de deslocamento durante a irradiação do silício, que são:

- Colisões dos neutrons rápidos com os átomos de silício.
- Recuo dos átomos de ^{31}Si quando da emissão gama no processo (n,γ) .
- Recuo dos átomos de ^{31}P pela emissão β .
- Defeitos induzidos pela radiação gama.
- Colisões com partículas carregadas formadas nas reações (n,p) , (n,α) , etc.

Os mecanismos que mais contribuem para deslocamentos dos átomos são as colisões com neutrons rápidos, principalmente em reatores de água leve, e os processos de recuo, que predominam quando a razão de Cd é alta, da ordem de 1000:1.

Os defeitos introduzidos na rede do cristal de silício NTD são muito complexos e consistem em defeitos pontuais simples, complexos de vacâncias e intersticiais, formação de "clusters" e "loops" de deslocamentos. A

concentração relativa destes defeitos dependem da temperatura de irradiação, do espectro de energia dos neutrons e da fluência de neutrons. O tratamento térmico remove a maior parte destes defeitos, mas em alguns casos pode, também, introduzir novos defeitos.

O tratamento térmico, ou cozimento, é então necessário para recuperar a estrutura do cristal e fazer com que as suas propriedades elétricas tornem-se adequadas para sua posterior aplicação.

Não há ainda um consenso de qual é o procedimento mais adequado para o tratamento térmico. A discrepância entre os procedimentos considerados como ideais pelos diversos autores deve ter sua origem nas diferenças de qualidade dos cristais antes da dopagem e nas diferenças de condições de irradiação.

Está estabelecido que temperaturas baixas não são convenientes. O tratamento térmico realizado abaixo de 550 °C pode introduzir uma concentração significativa de átomos de oxigênio que são "doadores". Outro fato é que temperaturas menores do que aproximadamente 550 °C não são suficientes para remover os defeitos introduzidos na rede pela irradiação. Temperaturas mais altas, acima de 800 °C, devem ser utilizadas com extremas precauções quanto às impurezas, pois acima desta temperatura, os elementos metálicos se difundem com muita facilidade no silício.

Um parâmetro muito importante para se estabelecer o tratamento térmico mais adequado é a razão de cádmio. Quanto mais baixa é esta razão, maior deve ser a temperatura, pois um número maior de neutrons rápidos irá provocar mais defeitos. Na referência [15] é relatado que, para uma razão de Cd entre 1 e 10, é necessária uma

temperatura acima de 1200 °C.

A eficiência do tratamento térmico utilizado pode ser verificada por várias técnicas de caracterização. As medidas de resistividade apenas não são suficientes, pois há defeitos cuja presença ela não detecta. Uma caracterização mais apropriada deve se basear também em outros parâmetros, principalmente no tempo de vida dos portadores minoritários de carga, que é muito sensível à desordem da rede e de fundamental importância quanto à qualidade dos dispositivos eletro-eletrônicos confeccionados com o material.

IV MERCADO DE SILÍCIO NTD

A produção mundial de silício grau eletrônico policristalino localiza-se basicamente nos EUA, Japão e Europa, sendo da ordem de 12.000 toneladas em 1988. O aumento da capacidade de produção foi da ordem de 170% de 1983 a 1988.

O consumo mundial de silício monocristalino grau eletrônico para a confecção de dispositivos semicondutores é da ordem de 7.000 toneladas por ano, e cresce cerca de 25% ao ano. No caso do silício NTD, a produção mundial é da ordem de 100 toneladas por ano e está localizada exclusivamente na Europa e no Japão.

No Brasil ainda não existe produção de silício grau eletrônico policristalino. Apenas poucas empresas brasileiras atuam nas diversas etapas do processamento de lâminas de silício, que são usadas na confecção de

dispositivos discretos (diodos, tiristores, células solares, etc.) e circuitos integrados.

Atualmente, a empresa Heliodinâmica de São Paulo é a única que importa cerca de 40 toneladas por ano de silício policristalino grau eletrônico para produzir monocristais de silício, que são cortados em lâminas. A maior parte destas lâminas é destinada para a produção de células solares pela própria empresa e o resto é vendido para a indústria de microeletrônica.

A maior parte do silício grau eletrônico consumido no Brasil está embutida em produtos finais que são importados, tais como, dispositivos discretos e circuitos integrados. Em 1988, o montante desta importação alcançou a cifra de US\$ 500 milhões.

O objetivo do nosso projeto é produzir no Brasil o silício NTD, que é um material de características superiores, e vai possibilitar à indústria nacional eletro-eletrônica a produção de dispositivos de potência, tais como tiristores e diodos. Estes dispositivos tem um custo bem maior que os outros dispositivos comuns e sua produção no Brasil permitiria a substituição de uma parte das importações.

As aplicações nas quais o silício NTD pode ser utilizado com vantagens em relação ao silício convencional são:

- Na confecção de retificadores e tiristores de alta potência com grande volume para suportar altas voltagens.
- Para transmissão de energia elétrica por longas distâncias usa-se retificadores HVDC (high voltage

direct current) feitos exclusivamente com silício FZ NTD.

- O silício NTD permite que, de um lote de lâminas, sejam construídos vários componentes idênticos, todos com as mesmas características. Tal fato tem feito com que as aplicações de silício NTD na indústria automobilística aumentem muito, pois, no caso de defeito, é mais conveniente substituir uma placa eletrônica por outra com componentes idênticos.

V IRRADIAÇÃO DE SILÍCIO NO REATOR IEA-R1 DO IPEN

O projeto de dopagem de silício com fósforo pelo método NTD, utilizando o reator IEA-R1, teve início em julho de 1987 com a participação do Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP (LME). As primeiras lâminas de silício foram irradiadas no reator, no segundo semestre de 1987 e o valor da resistividade das mesmas diminuiu de 162 Ωcm para 58 Ωcm .

Em maio de 1988 foi estabelecido contacto com a empresa Heliodinâmica S/A, fabricante de lâminas de silício para células solares, com a qual o IPEN firmou um convênio de cooperação técnica em que a empresa se comprometeu em fornecer o silício para a irradiação e testes. As primeiras lâminas fornecidas pela Heliodinâmica, que não possuíam dopagem inicial, sendo, portanto, de silício puro, foram irradiadas e obteve-se uma resistividade final homogênea e com um valor de 32 Ωcm , próximo do valor padrão usado pela indústria.

DESCRIÇÃO DO REATOR IEA-R1

O reator IEA-R1 do IPEN é um reator de pesquisas tipo piscina, moderado e refrigerado à água leve, operando atualmente à potência de 2 MW.

O caroço do reator é constituído de 27 elementos combustíveis circundados pelos elementos refletoras constituídos de blocos de grafite revestido de alumínio. A blindagem radiológica do reator é constituída de uma piscina com água e concreto com barita.

As dimensões da parte ativa do núcleo do reator são de 60X40X38 cm. Os elementos combustíveis são constituídos de placas de alumínio com óxido de urânio no interior, formando um "sanduiche". Alguns elementos combustíveis possuem urânio enriquecido a 93% e outros a 20%, pois os elementos combustíveis estão sendo trocados por outros com baixo enriquecimento. A taxa de fissões é controlada por três barras de segurança e uma barra de controle.

DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO DE SILÍCIO

As primeiras irradiações de silício foram feitas no canal tangencial do reator e o material utilizado foram lâminas de silício FZ fornecidas pelo Laboratório de Microeletrônica da Escola Politécnica da USP, que possuíam uma dopagem inicial de cerca de 180 Ω .cm. Em seguida foram irradiadas lâminas de silício CZ fornecidas pela empresa Heliodinâmica S. A. que não possuíam dopagem inicial.

As lâminas eram colocadas em suportes de grafite e posicionadas no centro do canal tangencial como mostra

esquemáticamente a figura 7.

Como o fluxo de neutrons máximo, no centro do canal, é de $5,2 \times 10^{11}$ n/cm².s, foi necessário irradiar as lâminas por tempos muito longos, acima de 150 horas, para abaixar a resistividade de modo significativo. O melhor resultado foi obtido ao se reduzir a resistividade de 162 Ω .cm para 58 Ω .cm. Este arranjo foi útil para os testes iniciais, sendo abandonado em seguida.

A partir do segundo semestre de 1968 iniciou-se a instalação de um dispositivo de irradiação de tarugos de silício colocado verticalmente junto ao caroço do reator, ocupando uma das posições de um elemento refletor como mostra a figura 8.

Este dispositivo é muito simples e é constituído de um tubo guia de 3 polegadas de diâmetro, fixo na placa matriz do reator por meio de um plug, confeccionado de alumínio. Dentro deste tubo guia é introduzido um recipiente de alumínio, dentro do qual é colocado o tarugo de silício. Este recipiente é suspenso por uma haste de alumínio fixada em sua tampa, como mostra a figura 9. A haste é presa na ponte do reator e conectada a um motor que faz todo o conjunto girar a uma velocidade de 2 rpm. Este dispositivo permite irradiar tarugos de até 2 1/2 polegadas de diâmetro e comprimento máximo de 25 cm.

O comprimento máximo do tarugo é determinado pela variação do fluxo vertical de neutrons, ou seja, escolhe-se uma região dentro da qual a variação máxima do fluxo é menor do que 10%. Foram feitos dois experimentos para se determinar o perfil vertical do fluxo de neutrons no dispositivo de irradiação. No primeiro deles foi colocada uma haste de alumínio verticalmente ao longo de

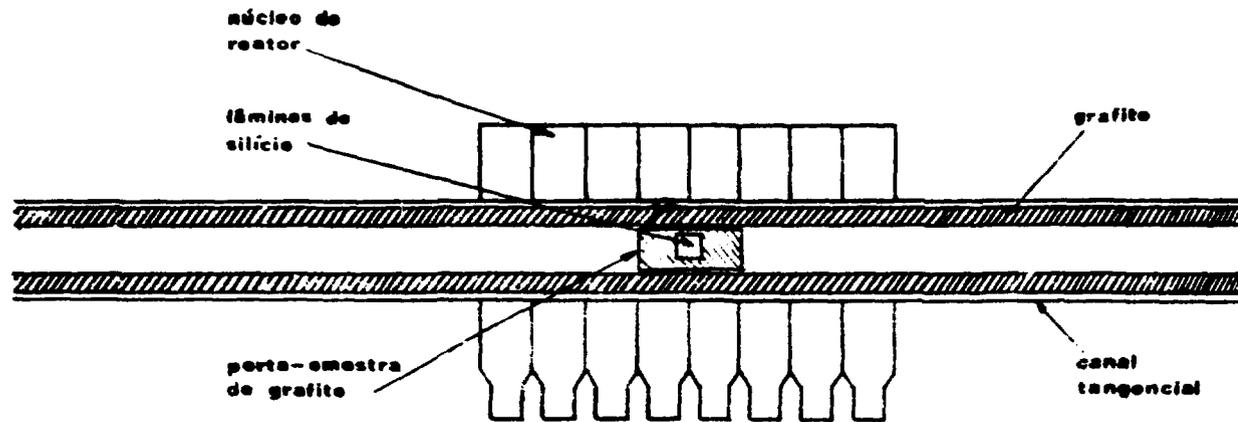
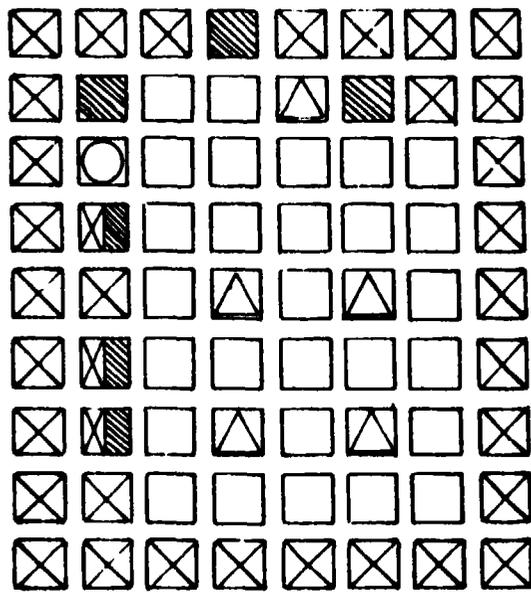


Fig. 7 Esquema da posição da irradiação no canal tangencial de reator



	ELEMENTO COMBUSTÍVEL		REFLETOR
	ELEMENTO DE IRRADIAÇÃO		BARRA DE CONTROLE
	DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO DE SILÍCIO		

FIG.6 POSIÇÃO DO DISPOSITIVO NO CAROÇO DO REATOR

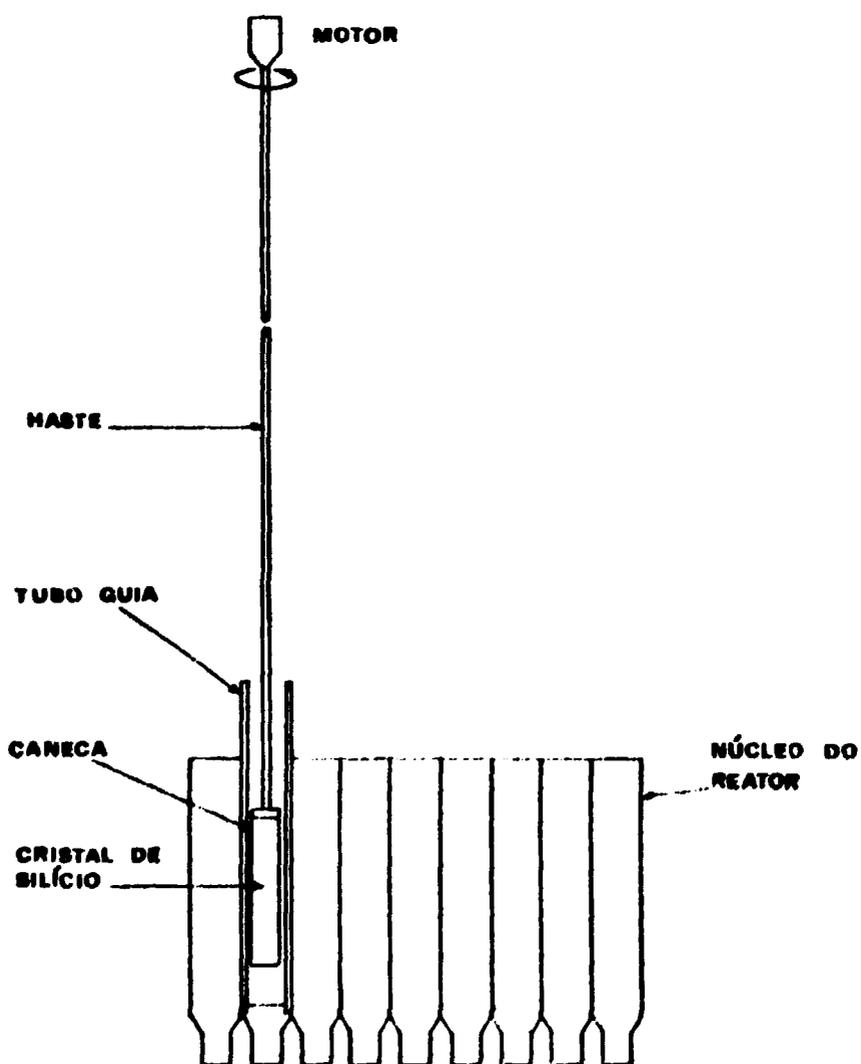


FIG. 9 ESQUEMA DO DISPOSITIVO DE IRRADIAÇÃO

todo o comprimento do recipiente de irradiação de tarugos de silício, posicionada de forma a coincidir com o seu eixo central.

Sobre a haste foram fixadas folhas constituídas de uma liga de alumínio e ouro, posicionadas de 8 em 8 cm, de tal forma que uma delas coincidiu com o centro do recipiente. Por meio da técnica de ativação de folhas foi possível medir o fluxo de neutrons térmicos e o fluxo de neutrons rápidos em cada posição. Os resultados obtidos são mostrados na figura 10, onde aparece uma curva que representa a variação do fluxo de neutrons térmicos em função da posição vertical ao longo do dispositivo de irradiação. Nota-se que o fluxo máximo deve estar a aproximadamente 23 cm do fundo do recipiente e tem um valor pouco superior a 1×10^{19} n/cm².s, e a razão de cádmio ficou entre 3 e 4 dependendo da posição. Observa-se também que existe uma região determinada por uma distância de aproximadamente 12 cm de cada lado, a partir do máximo, dentro da qual a variação no valor do fluxo é menor do que 10%.

O outro experimento para a determinação do perfil vertical do fluxo foi realizado colocando-se um tarugo de alumínio de 2 polegadas de diâmetro dentro do recipiente de irradiação, com o mesmo comprimento deste. Foram feitos furos de 4 em 4 cm ao longo do comprimento do tarugo, de modo que um dos furos coincidiu com o centro do recipiente. Estes furos de aproximadamente 5 mm de diâmetro partiam da superfície e iam até o centro do tarugo. Este furos serviam para posicionar folhas de cobalto, uma na superfície e outra sobre o eixo central do tarugo. Com isto, podemos simular o que ocorre em um tarugo de silício, determinando o perfil do fluxo ao longo da superfície e ao longo do eixo do tarugo e, ainda

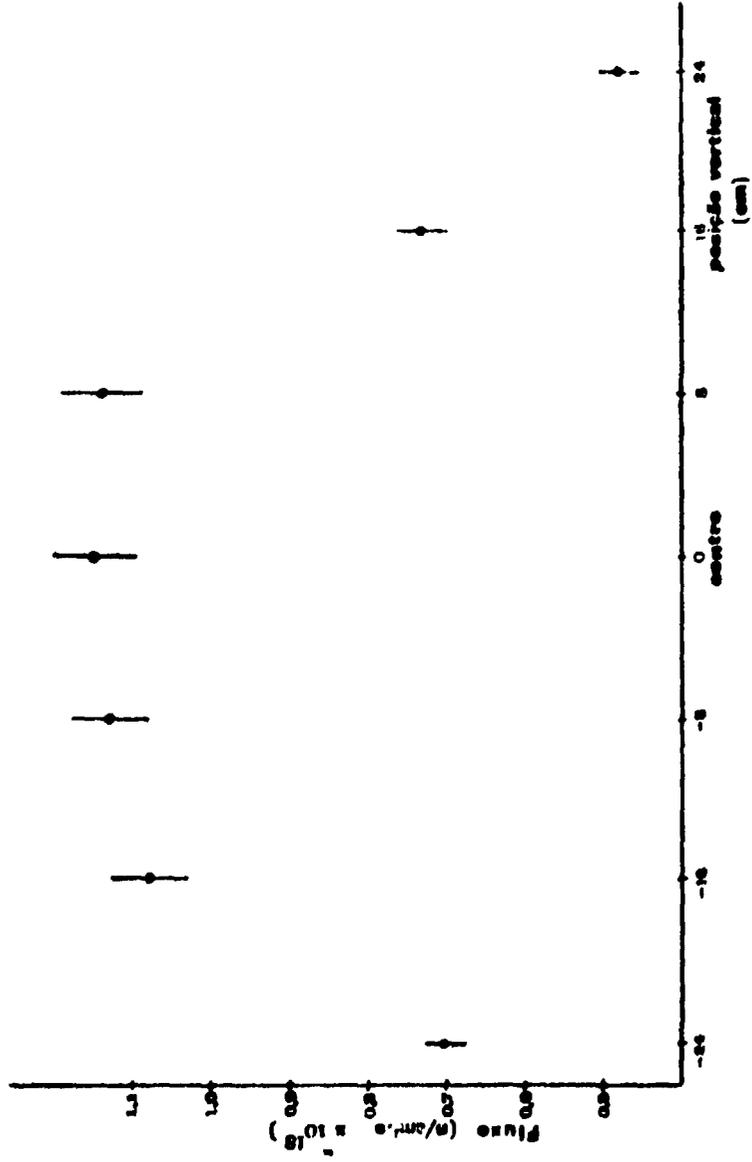


Fig 10 Perfil vertical de fase de amostras térmicas no centro do dispositivo

verificar se não há uma variação muito significativa entre o fluxo na superfície e no centro do cristal.

O resultado obtido é mostrado na figura 11, onde os pontos representam o fluxo na superfície e as cruzinhas o fluxo no centro. Nota-se um perfil de fluxo bastante simétrico em torno da posição de máximo, que é da ordem de 1×10^{13} n/cm².s. Existe uma região de cerca de 25 cm na parte central do dispositivo, dentro da qual a variação do fluxo é menor do que 10%. Além disto, observa-se também que a diferença entre o valor do fluxo na superfície e no centro do tarugo é inferior a 5%.

Até o primeiro semestre de 1989 irradiamos 3 tarugos de silício neste dispositivo, um fornecido pelo LME da Poli-USP e os outros dois fornecidos pela Heliodinâmica. Foi conseguida uma resistividade baixa, cerca de 30 Ω cm, e homogênea para os tarugos da Heliodinâmica, a qual enviou algumas lâminas para uma empresa produtora de dispositivos eletrônicos para testes de durabilidade e confiabilidade dos dispositivos fabricados com este material.

A Divisão de Radioquímica do IPEN fez um experimento com um dos tarugos para verificar a presença de impurezas no silício, mesmo a níveis muito pequenos. Para tanto, foi medido por um período bem longo, cerca de 20 horas, o espectro de radiação gama emitido pelo tarugo, cerca de 4 semanas após a irradiação. Como a energia da radiação gama é característica de cada elemento químico, é possível identificar as impurezas. Não foi constatada nenhuma impureza.

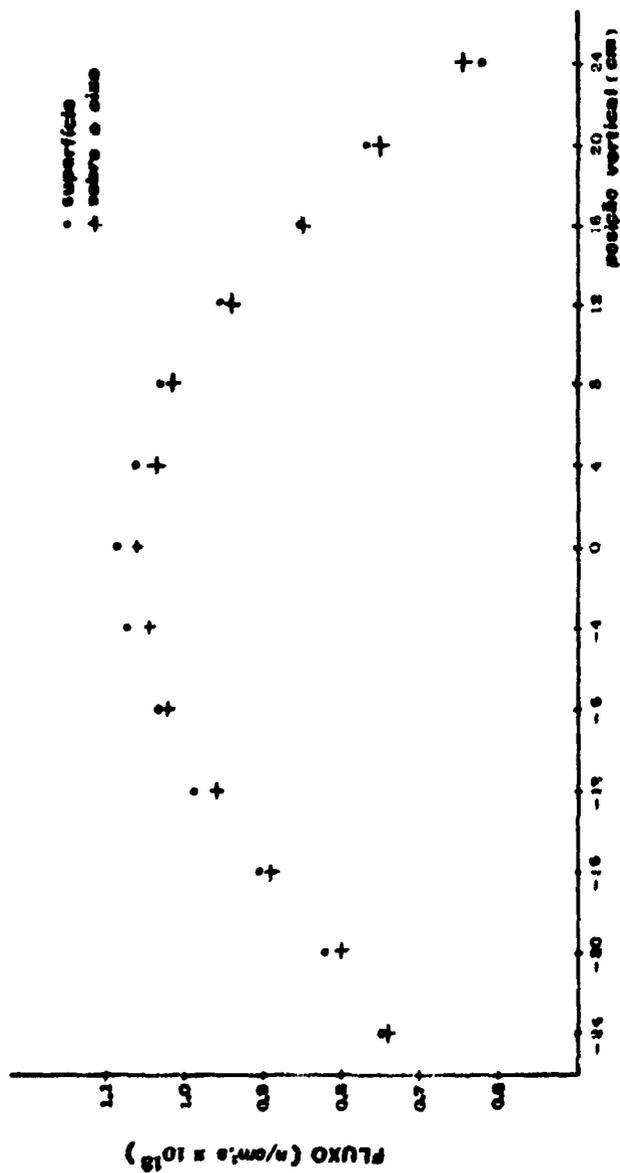


FIG. 11 PERFIL VERTICAL DO FLUXO DE NEUTRONS TÊRMICOS NA SUPERFÍCIE E SOBRE O EIXO DE UM CILINDRO DE ALUMÍNIO NA POSIÇÃO DE IRRADIAÇÃO

VI CONCLUSÃO

O desenvolvimento do experimento até o momento possibilitou a aquisição do conhecimento necessário para planejar cuidadosamente as próximas etapas do projeto. O passo seguinte consiste na instalação, junto ao reator do IPEN, de um dispositivo que permita irradiar tarugos de silício com até 4 polegadas de diâmetro. Isto é necessário pois as empresas produtoras de dispositivos eletrônicos utilizam lâminas com diâmetros padronizados de 3 ou 4 polegadas. Este arranjo para irradiação irá incorporar vários melhoramentos tais como facilidade de descarga e recarga dos cristais de silício, guias de ajuste para evitar deslocamentos do eixo de rotação do cristal durante a irradiação, colocação de monitores de fluxo de neutrons, etc.

Iniciou-se, também, a montagem de um laboratório de controle de qualidade dos cristais de silício irradiados. Neste laboratório teremos condições de medir com precisão a dose de neutrons recebida pelo cristal durante a irradiação. Tal medida é de fundamental importância em todo o processo, pois a resistividade alcançada pelo cristal depende exclusivamente da dose de neutrons recebida. Esta dose será medida por meio da atividade gama induzida em pequenos pedaços de cobalto metálico irradiados junto com o cristal. Portanto, este laboratório deverá possuir todos os equipamentos convencionalmente utilizados em espectroscopia gama.

Deve-se possuir também no laboratório, um sistema capaz de medir a atividade residual do cristal após a irradiação. Esta medida é importante para verificar quando o cristal terá um valor de atividade abaixo do valor máximo estabelecido nas normas de proteção

radiológica para liberação do cristal como isento de atividade. Este sistema será baseado em um detector tipo Geiger-Muller, com janela de mica, juntamente com a eletrônica associada.

AGRADECIMENTOS. Os autores agradecem ao Dr. Mauro da Silva Dias do Laboratório de Metrologia Nuclear do IPEN pela ajuda na determinação dos perfis de fluxo de neutrons; ao engenheiro Robert S. Lange do LME-Poli pelo fornecimento das lâminas e pelo processamento e medida da resistividade após a irradiação. Agradecemos também, ao Dr. Rajendra N. Saxena pelas proveitosas discussões que auxiliaram na redação deste trabalho.

VII - BIBLIOGRAFIA

- [1] CROSSMAN, L.D. Preparation of Silicon. In: AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS. *Proceedings of the 67th annual meeting of the American Institute of Chemical Engineers held in Washington, december 1974.* Washington, D.C., 1974.
- [2] LARK-HOROVITZ, K. Nucleon-bombarded semiconductors. In: UNIVERSITY READING. *Semi-conducting Materials: proceedings of the international conference on ... held in London, 1951.* Butterworth, London, 1951 p. 47-69.
- [3] TANENBAUM, M. & MILLS, A.D. Preparation of uniform resistivity n-type silicon by nuclear transmutation. *J. Electrochem. Soc.*, 108(2):171-76, 1961.
- [4] SCHNOELLER, M. Breakdown behavior of rectifiers and thyristors made from striation-free silicon. *IEEE Trans. Electron. Devices.*, ED-21(5): 313-314, 1974.
- [5] HAAS, E. & SCHNOELLER, M. Silicon doping by nuclear transmutation. *J. Electron. Mater.*, 5: 57-66, 1976.
- [6] JANUS, H.M. & MALMROS, O. Application of thermal neutron irradiation for large scale production of homogeneous phosphorus doping of floatzone silicon. *IEEE Trans. Electron. Devices.*, ED-23(8): 797-802, 1976.
- [7] MEESE, J.M.; COWAN, D.L.; CHANDRASEKHAR, M. A review of transmutation doping in silicon. *IEEE Trans. Nucl. Science.*, NS-26: 4856-67, 1979.
- [8] GULDBERG, J. *Neutron-transmutation-doped silicon: proceedings of the 3rd international conference... held in Copenhagen, Denmark, 27-29 August, 1980.* New York, Plenum Press, 1981.

- [9]-LARABEE, R. D. *Neutron transmutation doping of semiconductor materials: proceedings of the 4th international conference ... held in Gaithersburg, Maryland, USA., 1-3 June, 1982.* New York, Plenum, 1984.
- [10] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Silicon transmutation doping and practices: proceedings of a consultants meeting ... held in Otwock-Swierk, Poland, 20-22 November 1985.* Vienna, 1988 (IAEA-TECDOC 456).
- [11] CRICK, N. W. Silicon irradiation in Harweel. *Atom*, 336:2-5, 1987.
- [12] CRICK, N.W. The optimization of nuclear parameters used for silicon irradiation in the Harweel research reactors. In: GULDBERG, J. ed. *Neutron transmutation doped silicon.* New York, N.Y., Plenum, 1981. p. 211-22.
- [13] HUFF, H.R. & STIRL, E., eds. *Semiconductor silicon 1977.* Princeton, Philadelphia, The Electrochemical Soc., 1977. cap. 2, p.106-150.
- [14]. GULDBERG, J., ed. *Neutron transmutation doped silicon.* New York, N.Y., Plenum, 1981. cap. 2, p. 34-182.
- [15] HERZER, H. Neutron transmutation doping. In: HUFF, H.R. & STIRL, E., eds. *Semiconductor silicon 1977.* Princeton, Philadelphia, The Electrochemical Soc., 1977. p. 106-115.