

10-15-2019

INCREASING THE THERMAL STABILITY OF SILICON IN THE FORMATION OF CLUSTERS OF IMPURITY NICKEL ATOMS

Nurullo Fatkhullayevich Zikrillayev

Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan, nurulla.zikrillaev@tdtu.uz

Bayram Kanatbaevich Ismaylov

Karakalpak State University, Nukus, Uzbekistan, i.bairam@bk.ru

Stanislav Anatolevich Tachilin

Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan, stanislav.tachilin@tdtu.uz

Sobirjon Boltayevich Isamov

Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan, sobirjon.isamov@tdtu.uz

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/semiconductors>

Recommended Citation

Zikrillayev, Nurullo Fatkhullayevich; Ismaylov, Bayram Kanatbaevich; Tachilin, Stanislav Anatolevich; and Isamov, Sobirjon Boltayevich (2019) "INCREASING THE THERMAL STABILITY OF SILICON IN THE FORMATION OF CLUSTERS OF IMPURITY NICKEL ATOMS," *Euroasian Journal of Semiconductors Science and Engineering*. Vol. 1 : Iss. 5 , Article 8.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/semiconductors/vol1/iss5/8>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Euroasian Journal of Semiconductors Science and Engineering by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

ПОЛУПРОВОДНИКОВОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

SEMICONDUCTOR MATERIALS SCIENCE

УДК 621.315.592**ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ
КЛАСТЕРОВ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ НИКЕЛЯ**

Зикриллаев Нурулло Фатхуллаевич, д.ф.-м.н., профессор, Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан, e-mail: nurulla.zikrillaev@tdtu.uz

Исмайлов Байрам Канатбаевич*, докторант, Каракалпакский государственный университет, Нукус, Узбекистан, e-mail: i.bairam@bk.ru.

Тачилин Станислав Анатолиевич, PhD, доцент, Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан, E-mail: stanislav.tachilin@tdtu.uz

Исамов Собиржон Болтаевич, PhD, доцент, Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, Узбекистан, e-mail: sobirjon.isamov@tdtu.uz

Аннотация: Установлено, что дополнительное легирование кремния никелем при температуре $T=1100\div 1200$ °C, позволяет обеспечить достаточно высокую термостабильность его электрических параметров в интервале температур $T=450\div 1200$ °C. Кластеры примесных атомов никеля в кристаллической решетке кремния действуют как активные центры подавляющие генерацию термодоноров и других рекомбинационных центров. Использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии EDS был определен состав кластеров примесных атомов никеля состоящих из атомов кремния 51,61 % и никеля 48,39 %.

Ключевые слова: Кластеры атомов никеля, время жизни, диффузия, термодоноры, термостабильность, электрические параметры.

**INCREASING THE THERMAL STABILITY OF SILICON IN THE FORMATION
OF CLUSTERS OF IMPURITY NICKEL ATOMS**

Zikrillayev Nurullo Fatkhullayevich*, Dr. of Phys. and Math. Sc., Professor, Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: nurulla.zikrillaev@tdtu.uz

Ismaylov Bayram Kanatbaevich*, Doctoral Student of Karakalpak State University, Nukus, Uzbekistan, e-mail: i.bairam@bk.ru

Tachilin Stanislav Anatolevich, PhD, Associate Professor, Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: stanislav.tachilin@tdtu.uz.

Isamov Sobirjon Boltayevich, PhD, Associate Professor, Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan, e-mail: sobirjon.isamov@tdtu.uz

Annotation: It is established that additional alloying of silicon with nickel at a temperature of $T=1100\div 1200$ °C, allows to provide rather high thermal stability of its electric parameters in the

range of temperatures of $T=450\div 1200$ °C. Clusters of impurity nickel atoms in the silicon lattice act as active centers that suppress the generation of thermal donors and other recombination centers. Using the EDS energy dispersion X-ray spectroscopy method, the composition of clusters of impurity nickel atoms consisting of silicon atoms 51,61% and nickel 48,39% was determined.

Keywords: Nickel atom clusters, lifetime, diffusion, thermodonors, thermal stability, electrical parameters.

1. Введение

Практический интерес представляет проведение исследований по определению влияния формирования электронейтральных кластеров атомов никеля в решетке кремния на электрофизические параметры материала с точки зрения получения кремния со стабильными параметрами, который всегда в процессе изготовления электронных полупроводниковых приборов подвергается различными температурным воздействиям. В отличие от других элементов переходных групп в кремнии, атомы никеля имеют самый большой коэффициент диффузии и достаточно большую растворимость около 10^{18}см^{-3} [1,2]. Однако максимальная концентрация электроактивных атомов составляет менее чем 0,1% от общего количества атомов при данной температуре, то есть основная часть атомов никеля находится в электронейтральном состоянии. В работах [3,4] было показано, что эта часть атомов находясь в междоузлиях может образовывать примесные кластеры в решетке кремния. Структура, размер и распределение таких кластеров в основном определяются условиями легирования и скоростью охлаждения после диффузионного отжига, а также температурой и временем последующего дополнительного термоотжига.

2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала был выбран монокристаллический кремний, полученный методом Чохральского как *n*- так и *p*-типа проводимости с концентрацией бора и фосфора $2\cdot 10^{15}\text{см}^{-3}\div 5\cdot 10^{14}\text{см}^{-3}$, соответственно. Концентрация кислорода в исследуемых образцах составляла $6\cdot 10^{17}\text{см}^{-3}$, плотность дислокаций 10^3см^{-2} . Диффузия проводилась в печи как на воздухе, так и в вакуумированных до $P\sim 10^{-6}$ атм кварцевых ампулах при температуре $T=1000\div 1200$ °C из напыленной в вакууме металлической пленки никеля. Время диффузии выбиралось таким образом, чтобы обеспечивалось равномерное распределение атомов никеля в объеме образцов. Размер образцов составлял 0,8 мм × 4 мм × 8 мм.

Чтобы оценить влияние диффузионного отжига на электрофизические параметры образцов, отжигались контрольные образцы кремния, не содержащие атомов никеля, в отдельных ампулах в аналогичных условиях. Чтобы исследовать объёмные свойства материала, после диффузионного отжига со всех сторон образцов кремния сошлифовывалось по 30 мкм. В идентичных условиях проводилась механическая и химическая обработка всех образцов. Электрические параметры образцов измерялись методом эффекта Холла, время жизни неосновных носителей заряда измерялось методом модуляции проводимости в точечном контакте.

Образцы выбирались так, чтобы исключить влияние концентрации электроактивных атомов никеля на электрофизические параметры исходного кремния, то есть такие, где

концентрация исходных примесей бора и фосфора всегда была больше концентрации электроактивных атомов никеля при данной температуре диффузии. В таб. 1 приведены электрические параметры и время жизни неосновных носителей заряда в образцах до и после диффузии атомов никеля при различных температурах и времени. Из полученных результатов видно, что при диффузии атомов никеля при температуре $T=1200^{\circ}\text{C}$ в образцы p -типа с $\rho=10$ Ом·см ($N_{\text{В}}=2 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$), основные электрические параметры и время жизни образцов практически сохраняют свои исходные значения. В тоже время удельное сопротивление контрольных образцов увеличивается почти в 30 раз - до $\rho=285$ Ом·см, а время жизни уменьшается в 5-6 раз до $2 \div 4$ мкс.

Таблица 1

Изменение электрических параметров и времени жизни неосновных носителей заряда контрольных и легированных никелем образцов при различных температурах диффузии (К – не легированные контрольные образцы, Ni – образцы легированные никелем)

№	До отжига			Условия отжига			После отжига		
	ТП	ρ , Ом·см	τ , мкс	$T,^{\circ}\text{C}$	t , час	Примесь	ТП	ρ , Ом·см	τ , мкс
К-1	p	9,7	25÷40	1200	2	Ni	p	10,9	15÷20
	p	10,1	25÷40	1200	2	Ni	p	11,6	15÷20
	p	11,2	25÷40	1200	2	К	n	285	2÷4
К-2	p	9,7	25÷40	1150	2	Ni	p	10,9	15÷20
	p	11,3	25÷40	1150	2	Ni	p	10,9	20÷30
	p	10,6	25÷40	1150	2	К	n	$9 \cdot 10^4$	4
К-3	p	11	25÷40	1100	2	Ni	p	11,2	20÷30
	p	11,3	25÷40	1100	2	Ni	p	10,9	15÷20
	p	11,4	25÷40	1100	2	К	i	$2,9 \cdot 10^5$	< 1
К-4	p	11,2	25÷40	1050	2	Ni	p	10,9	15÷20
	p	12,2	25÷40	1050	2	Ni	p	12,3	20÷35
	p	7,2	25÷40	1050	2	К	p	13,6	15÷30
К-5	p	41	25÷40	1150	2	Ni	p	42,5	10÷30
	p	40	25÷40	1150	2	К	n	$1,1 \cdot 10^3$	< 1
К-6	n	11,9	40÷50	1150	2	Ni	n	11,4	50÷70
	n	10,2	40÷50	1150	2	К	n	12,8	15÷30
К-7	n	43	40÷50	1100	2	Ni	n	42,7	50÷70
	n	41	40÷50	1100	2	К	n	40,5	15÷30

3. Экспериментальные результаты

Экспериментальные результаты показывают, что при выбранных температурах отжига генерируется достаточно большая концентрация термодоноров $N > 1,9 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, что также подтверждают результаты работ [5-7]. Основным источником термодоноров в кремнии является кислород [10,11], который действует как рекомбинационный центр. Это достаточно ярко проявилось в контрольных образцах без никеля. В образцах, легированных никелем, не только не генерируются термодоноры, но и рекомбинационные центры. Для подтверждения

данного утверждения, нами также была проведена диффузия никеля при более низких температурах $T=1100\div 1150^\circ\text{C}$, при тех же температурах, в таких же условиях подвергались термоотжигу контрольные образцы без никеля. Как видно из таб. 1 с понижением температуры отжига удельное сопротивление контрольных образцов существенно увеличивается на 3 и 4 порядка и достигает $9\cdot 10^4$ и $2,9\cdot 10^5$ Ом·см, а время жизни неосновных носителей заряда уменьшается в $10\div 30$ раз. В тоже время в образцах, легированных никелем их исходные электрические и рекомбинационные параметры, полностью сохраняются. Эти данные свидетельствуют о том, что действительно наличие атомов никеля в кремнии практически полностью подавляет генерацию термодоноров.

Установлено, что параметры легированных никелем и контрольных образцов при температуре отжига $T=1050^\circ\text{C}$ существенно не отличаются. Это связано с тем, что концентрация образующихся термодоноров при таких температурах отжига меньше, чем концентрация дырок в исходных образцах. В связи с этим на следующем этапе в качестве исходного материала нами был использован p -Si с удельным сопротивлением $\rho \sim 40$ Ом·см ($p \approx 5\cdot 10^{14}\text{см}^{-3}$). Как показали результаты исследования в таб. 1 контрольные образцы кремния меняют тип проводимости, то есть становятся n -типом с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^3$ Ом·см, а время жизни становится $\tau < 1$ мкс. Образцы, легированные Ni практически сохраняют свои исходные параметры и время жизни неосновных носителей заряда. Аналогичные результаты были получены при легировании кремния n -типа с $\rho = 10\div 60$ Ом·см.

Исследование влияния термоотжига в течении $t=10\div 40$ мин на удельное сопротивление образцов, легированных никелем при $T=1150^\circ\text{C}$ и контрольных образцов без никеля p -типа проводимости с $\rho = 10$ Ом·см, было проведено при $T=450^\circ\text{C}$, где термодоноры в кремнии генерируются наиболее интенсивно [8,9]. На рис. 1 представлено относительное изменение удельного сопротивления образцов, предварительно легированных никелем при $T=1150^\circ\text{C}$ и контрольных образцов p -типа с $\rho = 10$ Ом·см от времени термоотжига при $T=450^\circ\text{C}$. Как видно электрические параметры образцов, предварительно легированных никелем, практически существенно не меняются. В тоже время удельное сопротивление контрольных образцов с увеличением времени термоотжига увеличивается и достигает своего максимального значения при $t=30\div 40$ мин, затем меняется тип проводимости. Полученные результаты дополнительно подтверждают, что наличие примесных атомов никеля, то есть их электрически нейтральная часть, практически полностью подавляет генерацию термодоноров в широком интервале температур $T=450\div 1200^\circ\text{C}$.

Далее было исследовано состояние электронейтральных кластеров примесных атомов никеля в решетке кремния, методом ИК-микроскопии на микроскопе ИНФРАМ-И. Было установлено, что основная электронейтральная часть введенных атомов никеля находится в кристаллической решетке в виде кластеров, равномерно распределенных по объему кристалла, что подтверждают результаты работ [2-4].

На рис. 2 показано распределение кластеров примесных атомов никеля на поверхности кремния полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN (Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)).

Чтобы убедиться в том, что наблюдаемые кластеры являются кластерами атомов никеля, их состав был исследован нами с использованием метода энергодисперсионной

рентгеновской спектроскопии EDS, на рис. 3 представлены полученные результаты проведенных исследований.

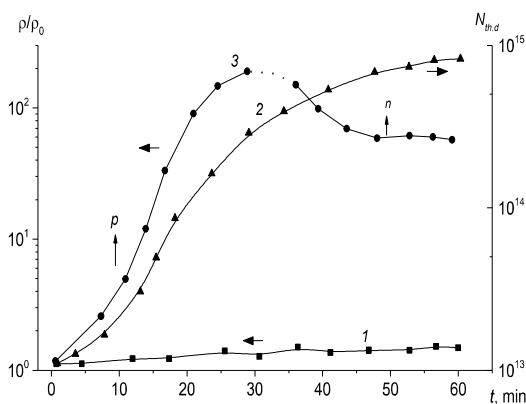


Рис. 1. Изменение проводимости и концентрации термодоноров в Si (Ni) и в контрольных образцах в зависимости от времени ТО, $T=450$ °C.
1-Si(Ni), 2,3 – контрольные образцы

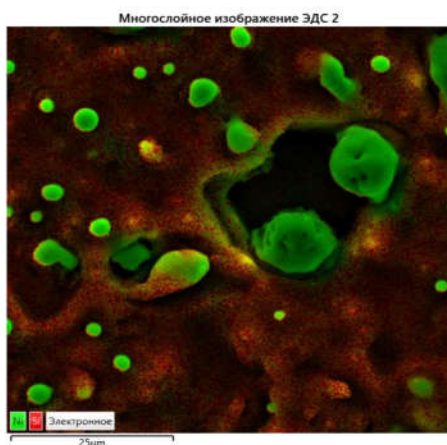


Рис 2. Распределение кластеров атомов никеля в образцах кремния легированных при $T=1200$ °C, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA 3 TESCAN, (Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM))

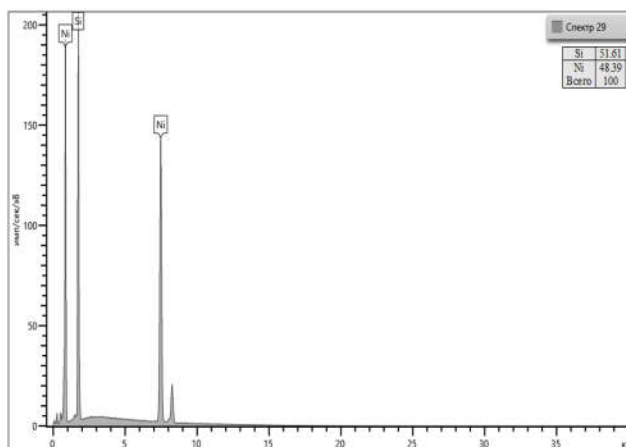


Рис. 3. Состав кластеров примесных атомов никеля «Спектр 29» определен с использованием метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии EDS.

4. Обсуждение результатов

Из результатов проведенных исследований видно, что кластеры состоят из атомов кремния и никеля, в среднем процентное содержание данных элементов составляет: кремний – 51,61%, никель – 48,39%. На основе данных результатов можно утверждать, что именно формирование кластеров примесных атомов никеля позволяет обеспечить достаточно высокую термостабильность электрических параметров кремния в результате подавления генерации термодоноров, что и обеспечивает стабильность электрических и рекомбинационных параметров в процессе различных термообработок.

Таким образом нами установлено, что:

- электронейтральные атомы никеля в кристаллической решетке кремния находятся в основном в виде нейтральных кластеров;
- кластеры примесных атомов никеля - это микро- и нано- области кремния состоящие атомов никеля (48,39%) и кремния (51,61 %);
- кластеры примесных атомов никеля в решетке кремния действуют как активные центры, подавляющие генерацию термодоноров и других рекомбинационных центров.

5. Заключение

Полученные результаты показывают, что для термостабилизации в широкой области температур $T=400\div 1200^{\circ}\text{C}$ исходных параметров кремния не зависимо от типа его проводимости и концентрации исходных примесных атомов, необходимо предварительное легирование никелем при $T=1100\div 1200^{\circ}\text{C}$ в течении $t=30\div 60$ минут. Предложенный метод важен при изготовлении различных электронных приборов и особенно при производстве высокоэффективных солнечных элементов на основе кремния.

Авторы благодарят академика М.К. Бахадырханова за ценные советы и помощь при обсуждении полученных результатов.

Литература

1. Lindroos, Jeanette & Fenning, David P. & Backlund, Daniel J. & Verlage, Erik & Gorgulla, Angelika & Estreicher, Stefan K. & Savin, Hele & Buonassisi, Tonio. Nickel: A very fast diffuser in silicon. Journal of Applied Physics. 2013. pp.7.0021-8979 (printed). DOI: 10.1063/1.4807799
2. Abdurahmanov B.A., Bakhadyrkhanov M.K., Ismailov K.A., Ismaylov B.K., Saparniyazova Z.M. Functional possibilities of silicon with clusters of impurity atoms: Science and Education in Karakalpakstan. 2019, vol. 9, No 1, pp. 43-47.
3. Астащенко А.С., Бринкевич Д.И., Петров В.В. Свойства кремния, легированного примесью никеля методом диффузии // Доклады Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 2018. Том 38, № 8, с. 37-43.
4. Bakhadyrkhanov M.K., Ismailov K.A., Ismaylov B.K., Saparniyazova Z.M. Clusters of nickel atoms and controlling their state in silicon lattice, Semiconductor physics quantum electronics and optoelectronics, 2018. V. 21, N 4. P. 392-396.
5. В.М. Бабич, и др. Кислород в монокристаллах кремния Киев, Интерпрес ЛТД, 1997. с. 46.
6. Неймаш В.Б., Пузенко Е.А., Кабалдин А.Н., Крайчинский А.Н., Красько Н.Н. О природе зародышей для образования термодоноров в кремнии (или еще один вариант ускоренной диффузии кислорода) ФТП 1999, Т 33, вып 12.
7. Селищев П.А. Кинетика образования кислородсодержащих термодоноров в кремнии и формирования их неоднородного распределения: аналогические решение//ФТП, 2001, Т.35, вып 1.
8. Воронков В.В., Воронкова Г.И., Батунина А.В., Головина В.Н., Мильвидский М.Г., Гуляева А.С., Тюрина Н.Б., Арапкина Л.В. Генерация термодоноров в кремнии: влияние собственных межузельных атомов // Физика твердого тела, 2000, Т 42, вып. 11.

9. Рябухин А.Г., Новоселова Е.Г., Самарин И.И. Окисление никеля на воздухе с образованием тонких пленок Вестник Южно-Уральского государственного университета, №10, с. 34-40.

10. Abdurakhmanov B.A., Bakhadir khanov M.K., Ayupov K.S., Iliyev H. M., Saitov E.B., Mavlyanov A., Kamalov H.U. Formation of Clusters of Impurity Atoms of Nickel in Silicon and Controlling Their Parameters, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, vol. 4, no. 2, pp. 23-26.

11. Bakhadyrkhanov M.K., Valiev S.A., Zikrillaev N.F., Koveshnikov S.V., Saitov E.B., Tachilin S.A. Silicon photovoltaic cells with clusters of nickel atoms *Applied Solar Energy*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 278–281.

References

1. Lindroos, Jeanette & Fenning, David P. & Backlund, Daniel J. & Verlage, Erik & Gorgulla, Angelika & Estreicher, Stefan K. & Savin, Hele & Buonassisi, Tonio. Nickel: A very fast diffuser in silicon. *Journal of Applied Physics*. 2013. pp.7.0021-8979 (printed). DOI: 10.1063/1.4807799.

2. Abdurahmanov B.A., Bakhadyrkhanov M.K., Ismailov K.A., Ismaylov B.K., Saparniyazova Z.M. Functional possibilities of silicon with clusters of impurity atoms *Science and Education in Karakalpakstan*. 2019. vol. 9, no. 1, pp. 43-47.

3. A.S. Astashenkov, D.I. Brinkevich, V.V. Petrov. *Svoistva kremniya, legirovannogo primesyu nikelya metodom diffuzii* [Properties of silicon doped with nickel impurity by diffusion], *Doklady Belorusskii gosudarstvennyi universitet informatiki i radioelektroniki* [Reports of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics.], 2018. vol. 38, no. 8, pp. 37-43 (In Russ.)

4. Bakhadyrkhanov M.K., Ismailov K.A., Ismailov B.K., Saparniyazova Z.M. Clusters of nickel atoms and controlling their state in silicon lattice *Semiconductor physics quantum electronics and optoelectronics*, 2018. vol. 21, No 4. pp. 392-396.

5. Babich V.M., i dr. *Kislorod v monokristallakh kremniya* [Oxygen in silicon single crystals] *Interpres LTD*, 1997 - 46. (In Russ.)

6. Neimash V.B., Puzenko E.A., Kabaldin A.N., Kraichinskii A.N., Krasko N.N. *O prirode zarodyshei dlya obrazovaniya termodonorov v kremnii* [On the nature of nuclei for the formation of thermal donors in silicon] (*ili eshe odin variant uskorennoi diffuzii kisloroda*) [or another variant of accelerated diffusion of oxygen]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Semiconductors] 1999, vol. 33, no. 12. (In Russ.)

7. Selishev P.A. *Kinetika obrazovaniya kislorod sodержashikh termodonorov v kremnii i formirovaniya ikh neodnorodnogo raspredeleniya: analogicheskie reshenie* [Kinetics of the formation of oxygen-containing thermal donors in silicon and the formation of their inhomogeneous distribution: similar solutions] *Fizika i tekhnika poluprovodnikov* [Semiconductors] 2001, vol. 35, no. 1. (In Russ.)

8. Voronkov V.V., Voronkova G.I., Batunina A.V., Golovina V.N., Milvidskii M.G., Gulyaeva A.S., Tyurina N.B., Arapkina L.V. *Generatsiya termodonorov v kremnii: vliyaniye sobstvennykh mezhuzelnykh atomov* [Thermodonor generation in silicon: the influence of intrinsic interstitial atoms] *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics] 2000, vol. 42, no. 11. (In Russ.)

9. Ryabukhin A.G., Novoselova E.G., Samarin I.I. *Okisleniya nikelya na vozdukh s obrazovaniem tonkikh plenok* [Oxidation of nickel in air with the formation of thin films] *Vestnik Yuzhno-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta* [Herald South Ural State University] no. 10, pp. 34-40. (In Russ.)

10. Abdurakhmanov B.A., Bakhadir Khanov M.K., Ayupov K.S., Iliiev H. M., Saitov E.B., Mavlyanov A., Kamalov H.U. Formation of Clusters of Impurity Atoms of Nickel in Silicon and Controlling Their Parameters, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2014. vol. 4, no. 2, pp. 23-26.

11. Bakhadyrkhanov M.K., Valiev S.A., Zikrillaev N.F., Koveshnikov S.V., Saitov E.B., Tachilin S.A., Silicon photovoltaic cells with clusters of nickel atoms *Applied Solar Energy*, 2016. vol. 52, no. 4, pp. 278–281.
