

Канатбай ИСМАЙЛОВ,

Профессор Каракалпакского государственного университета, д.ф.-м.н.

E-mail: kanatbay.ismailov@gmail.com

Tel: (91) 384 60 41

Ерназар КОСБЕРГЕНОВ,

Старший преподаватель Национального государственного университета,

PhD по физика -математическим наукам

E-mail: ernazar.kosbergenov@gmail.com

Рецензент: доцент Ташкентского Государственного университета, PhD

Ш. Ибодуллаев

THERMAL STABILITY OF ELECTRICAL PARAMETERS OF NICKEL-DOPED SILICON DURING GROWTH

Annotation

In this paper it is shown that the introduction of nickel atoms in the process of silicon crystal growth allows to obtain a material with stable electro physical parameters in the process of thermal annealing in a wide range of temperatures 450...1050 °C and durations ($t=0.5...25$ hours). This is the most cost-effective way to create a material for semiconductor devices and solar cells with stable parameters.

Keywords: silicon, thermal donor, nickel, alloying, thermal stability.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ

Аннотация

В данной работе показано, что введение атомов никеля в процессе выращивания кристалла кремния позволяет получить материал со стабильными электрофизическими параметрами в процессе термоотжига в широком интервале температур 450...1050 °C и длительностях ($t=0,5...25$ час). Это наиболее экономически эффективный способ создания материала для полупроводниковых приборов и солнечных элементов со стабильными параметрами.

Ключевые слова: кремний, термодонор, никель, легирование, термостабильность.

O'STIRISH JARAYONIDA NIKEL BILAN LEGIRLANGAN KREMNIY ELEKTR PARAMETRLARINING HARORATGA STABILIGI

Annotatsiya

Mazkur ishda, kremniy kristalining o'sishi jarayonida unga nikel atomlarining kiritilishi 450...1050 °C haroratlarda va $t = 0,5...25$ soat davomiylikdagi termik ishlov berishda elektrofizik parametrlari stabil qoladigan material olish imkonini berishi ko'rsatilgan. Bu stabil parametrlarga ega yarimo'tkazgichli qurilmalar va quyosh batareyalari uchun material yaratishning eng tejamkor usuli hisoblanadi.

Kalit so'zlar: kremniy, termodonor, nikel, legirlash, termik barqarorlik.

Введение. Процесс изготовления полупроводниковых приборов на основе кремния, включающий в себя различные термические обработки, сопровождается многочисленными изменениями его электрофизических свойств. Тем не менее, к полученным полупроводниковым приборам предъявляются жесткие требования по стабильности их параметров.

Введением различных примесей можно не только изменить природу термических дефектов (ТД), но и улучшить термическую стойкость кремния. В работе [1] исследовано влияние низкотемпературного отжига на электрические, оптические и структурные свойства кремния, легированного никелем (*Si-ЛН*) диффузионным методом. Показано, что при термообработках в интервале температур 300...500 °C электрические свойства *Si-ЛН* практически остаются стабильными достаточно длительное время.

В работе [2] показано, что атомы никеля в кремнии в основном находятся в электронейтральном состоянии и формируют различные виды кластеров. Установлено что в составе кластерах наблюдается достаточно высокие концентрации атомов кислорода, а также быстро диффундирующих атомов (Fe, Cu, Cr).

На основе полученных результатов авторы [2,3] утверждали, что термостабильность электрофизических параметров кремния при диффузионном легировании связана с геттерирующими свойствами кластеров атомов никеля, а именно с геттерированием кислорода (который приводит к генерации ТД в процессе термообработок кремния в процессе изготовления приборов). Данное предположение подтверждается в работах [4,5], где установлено, что дополнительное легирование кремния никелем существенно влияет на эффективность кремниевых фотоэлементов. Результаты этих и других работ [6,7] показывают, что легирование кремния никелем диффузионным методом является наиболее эффективным способом, обеспечивающим термостабильность электрофизических параметров кремния при термообработках в широком интервале температур, а также при длительном времени термоотжига.

Однако такой способ (диффузионное легирование кремния никелем) улучшения параметров и термостабильности кремния требует ряда дополнительных технологических операций, таких как: напыление никеля (или химическое осаждение никеля), высокотемпературный диффузионный отжиг, а также механическая обработка и химическая очистка до и после диффузии никеля, а самое главное при этом необходимо обрабатывать каждую кремниевую пластину. Все эти операции существенно усложняют технологию изготовления приборов на основе кремния.

В связи с этим стоит обратить внимание на исследование кремния, легированного никелем при выращивании кристалла (*Si-ЛНВ*). Легирование кремния никелем при выращивании кристалла позволяет получить большие слитки монокристаллического кремния, равномерно легированные никелем с необходимой концентрацией по всему объему без дополнительных операций и затрат. Поэтому целью данной работы являлось изучение влияния термообработки на электрофизические свойства *Si-ЛНВ*.

Изготовление образцов и методы исследования.

Для проведения исследований в качестве исходного материала, был использован монокристаллический Si, полученный методом Чохральского *p*-типа проводимости, удельном сопротивлением $\rho \sim 70$ Ом·см, диаметром $d \sim 76$ mm,

легированный атомами никеля во время роста кристалла. Концентрация кислорода в этих материалах составляла $N_{O_2} \sim (5...6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Все приведенные данные были получены из паспорта материала, завода изготовителя. Использование такого материала (p -типа, с концентрацией $p \sim 2...3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) диктовалось тем, чтобы более четко определить влияние ТД, генерирующихся при термообработке кремния концентрация которых могут достичь $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [9-10]. Из этих слитков были изготовлены образцы размером $1,3 \times 5 \times 10 \text{ мм}^3$. Электрические параметры образцов измерялись методом эффекта Холла.

Для контроля использовали материал без никеля с удельным сопротивлением $\rho \sim 40 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (p -типа), который отжигали в тех же температурных режимах, что позволяло оценить реальную скорость генерации ТД.

Результаты и обсуждение

1. Влияние низкотемпературного отжига.

Кинетике накопления кислородных ТД в кремнии в процессе низкотемпературного отжига посвящено огромное число работ [8-12]. Температурные дефекты в кремнии в зависимости от кинетики образования, концентрации и природы можно разделить на несколько групп. Одна из групп – низкотемпературные термодоноры, то есть кремнекислородные комплексы типа SiO_4 , образующиеся при низкотемпературных термообработках $T=300...500^\circ\text{C}$ [8-9].

Для изучения влияния низкотемпературных термообработок на свойства Si-LNB образцы подвергались отжигу при $T=450^\circ\text{C}$ различной продолжительности времени на воздухе. Отжиг проводился в несколько этапов (длительности этапов показаны в таблице 1). Каждый этап отжига завершался охлаждением на воздухе и с последующим химической очисткой. После каждого этапа термоотжига, электрические параметры образцов определялись методом эффекта Холла. В табл. 1 показаны электрические параметры образцов Si-LNB , а также контрольных образцов. Концентрация ТД рассчитывали по формуле $N_{\text{ТД}}=p_0-p_{\text{ТД}}$, где $N_{\text{ТД}}$ — концентрация термодоноров, $p_{\text{ТД}}$ - концентрация дырок в образце после термообработки, p_0 - концентрация дырок в образце до термообработки. Как показали результаты исследований (табл. 1) не зависимо от длительности термообработки электрические параметры образцов Si-LNB практически сохраняют свои исходные значения (с максимальным отклонением $\sim 5\%$). В тоже время параметры контрольных образцов существенно меняются с увеличением времени термообработки, а при времени отжиге более 12 часов меняется тип проводимости, то есть образцы приобретают n - тип проводимости с удельным сопротивлением $\rho \sim 6.6 \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что соответствует результатам работ [10-12].

Таблица 1

Изменение электрических параметров в контрольных образцах и в Si-LNB после термообработки при 450°C

Время отжига, час	Параметры образцов					
	Контроль			Si-LNB		
	Тип	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$N_{\text{ТД}}, \text{ см}^{-3}$	Тип	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	$N_{\text{ТД}}, \text{ см}^{-3}$
Без отжига	p	40	-	p	70	-
1	p	55	$1.2 \cdot 10^{13}$	p	73,6	$1.2 \cdot 10^{13}$
3	p	10^2	$1.58 \cdot 10^{13}$	p	70,9	$2.5 \cdot 10^{13}$
6	p	$5.5 \cdot 10^2$	$3.68 \cdot 10^{13}$	p	71,8	$2.9 \cdot 10^{13}$
9	p	$3.6 \cdot 10^3$	$1.3 \cdot 10^{14}$	p	70,3	$2.9 \cdot 10^{13}$
12	p	$7.9 \cdot 10^3$	$2.8 \cdot 10^{14}$	p	69,6	$3.3 \cdot 10^{13}$
15	n	$6.6 \cdot 10^3$	$4.7 \cdot 10^{14}$	p	68,9	$3.5 \cdot 10^{13}$
20	n	$2.5 \cdot 10^3$	$7.15 \cdot 10^{14}$	p	71	$3.73 \cdot 10^{13}$
25	n	$2.3 \cdot 10^3$	$8,36 \cdot 10^{14}$	p	74	$3.8 \cdot 10^{14}$

Примечание. После изменения типа проводимости контрольного образца, концентрация ТД в контрольных образцах определялась по формуле $N_{\text{ТД}}=p_0+p_{\text{ТД}}$.

Полученные результаты убедительно показывают, что образцы Si-LNB действительно обладают высокой термостабильностью, то есть в них генерация термодоноров практически подавляется полностью.

2. Влияние температурного отжига в области $T=530...1050^\circ\text{C}$

Ещё один тип термических дефектов, сильно влияющий, на параметры кремния называется высокотемпературным или закалочным, он образуется с участием быстро диффундирующих примесей [8-12]. Для изучения влияния никеля на образование термозакалочных дефектов, образцы отжигались в интервале температур $T=530...1050^\circ\text{C}$ и завершался быстрым охлаждением со скоростью около $200^\circ\text{C}/\text{сек}$.

В табл. 2 показаны электрические параметры образцов как Si-LNB , так и параметры контрольных образцов отожженных при идентичных условиях после отжига при температурах 530, 850, 1050 $^\circ\text{C}$. После каждого этапа термоотжига проводились химические обработки образцов и измерялись электрические параметры эффектом Холла. Как видно из табл. 2 электрические параметры образцов Si-LNB во всех термоотжигах сохраняют не только тип проводимости, но и величину электрических параметров, в отличие от контрольных образцов, в которых электрические параметры существенно изменяются, доходя до смены типа проводимости материала. Полученные данные позволяют сделать вывод, что даже при высокотемпературных отжигах, наличие никеля, введенного в процессе выращивания монокристалла кремния, обеспечивает стабильность электрических параметров материала, то есть генерация закалочных дефектов подавляется примесью никеля.

Таблица 2

Изменение электрических параметров в контрольных образцах и в Si-LNB после отжига

Время отжига, час	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Параметры образцов			
		Контроль		Si-LNB	
		Тип	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$	Тип	$\rho, \text{ Ом}\cdot\text{см}$
Без отжига	-	p	40	p	70
1	550	p	60	p	71,1
15	550	n	$5.6 \cdot 10^3$	p	77
1	850	p	$2 \cdot 10^2$	p	73,4
1	1050	n	10^3	p	77,8

Заключение.

Результаты эксперимента показывают, что введение атомов никеля при выращивании кристаллов кремния позволяет получить материал со стабильными электрическими параметрами не только при низкотемпературных (450 °С) обработках, но и отжиге в области температур 530...1050 °С.

Полученные результаты эксперимента показывают, для получения кремния со стабильными электрофизическими параметрами в широком интервале ($T=450...1050^{\circ}\text{C}$) температур термообработок наиболее эффективным методом является легирование кремния никелем в процессе выращивания с концентрацией никеля $N \geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Это позволяет создать приборы и солнечные элементы на основе такого материала технологически доступно, с минимальными затратами, и с высокой воспроизводимостью. Также следует отметить, что при этом основная часть введенных атомов никеля (99,99 %) в решетке кремния находятся в электронейтральном состоянии. Это означает, что введение атомов никеля в кремний при выращивании кристалла, не влияет на основные параметры монокристаллического кремния, необходимого для использования в электронной промышленности и в производстве кремниевых фотоэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бахадирханов М.К.* Исследование физических явлений в кремний, компенсированном элементами переходной группы железа и возможности его использования в полупроводниковой электронике//дис. на соиск. ученой степени доктора физико-математических наук. – Ташкент: 1982. С. 479.
2. *Бахадирханов М.К., Исмаилов Б.К.* Геттерирующие свойства кластеров атомов никеля в решетке кремния//Приборы. 2020. №6, С. 44-48.
3. *Исмаилов К.А., Исмаилов Б.К., Зикриллаев Х.Ф., Илиев Х.М., Ковешников С.В., Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С.* Перестройка кластеров атомов никеля в кремнии// - Вінниця: Матеріали VI міжнародної науково-практичної конференції. 2018. С. 200-202.
4. *Бахадирханов М.К., Исамов С.Б., Кенжаев З.Т., Ковешников С.В.* Изучение влияния легирования никелем кремниевых солнечных элементов с глубоким р–п-переходом// Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. Вып. 19. С. 3-6.
5. *Бахадирханов М.К., Кенжаев З.Т.* Оптимальные условия легирования никелем для повышения эффективности кремниевых фотоэлементов// ЖТФ. 2021. Вып. 6. С. 981-987.
6. *Асташенков А.С., Бринкевич Д.И., Петров В.В.* Свойства кремния, легированного примесью никеля методом диффузии// Доклады БГУИР 2008 № 8 (38). С. 37-43.
7. *Талипов Ф.М., Бахадирханов М.К.* Влияние никеля на образование термодоноров в монокристаллах кремния// ФТП.1990. Т. 24. Вып. 12. С. 2202-2203.
8. *Батавин В.В., Кочина Э.А., Сальник З.А.* О механизме образования термодоноров в содержащем кислород кремнии//ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 4. С. 692–696.
9. *Бабич В.М., Блецкан Н.И., Венгер Е. Ф.* Кислород в монокристаллах кремния// -Київ: Інтерпрес ЛТД. 1997. С. 240.
10. *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// ФТП. 2000. Т. 42. Вып. 11. С. 1969-1975.
11. *Yutaka Y., Guido L.* Defects and Impurities in Silicon Materials// -Japan: Springer. 2015. pp. 273-341.
12. *Вабищевич Н.В., Бринкевич Д.И., Просолович В.С.* Кислородные преципитаты и формирование термодоноров в кремнии// ФТП. 1998. Вып. 6. С. 712.