

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ АТОМОВ НИКЕЛЯ В РЕШЁТКЕ КРЕМНИЯ

З.М.Сапарниязова – доктор философии по физика-математическим наукам

К.А.Исмаилов – доктор физика-математических наук, профессор

Т.Б.Исмаилов – ассистент преподаватель

Б.С.Алланиязова – магистрант

Каракалпакский государственный университет имени Бердаха

Таянч сўзлар: кремний, арашамали кластер, шаклланиш, диффузия, совитиш тезлиги, никель, наноструктура, диффузия коэффициенти, кластер зичлиги.

Ключевые слова: кремний, примесный кластер, формирование, диффузия, скорость охлаждения, никель, наноструктура, коэффициент диффузия, плотность кластеров.

Key words: silicon, impurity cluster, formation, diffusion, cooling rate, nickel, nanostructure, diffusion coefficient, cluster density.

Введение. Исследование влияния условий легирования на свойства кластеров атомов никеля представляет собой большой как научный так и практической интерес. Так как исследование свойств кластеров, их стабильности и деградиционных процессов в них, дает возможность создавать необходимые микро- и наноструктуры кластер-кремний, кластер-кремний-кластер и т.п [1; 2].

Следует также отметить, что эти элементы создают в запрещенной зоне несколько глубоких уровней, но основная часть введенных атомов находится в электронейтральном состоянии (90-99,99)%. В условиях высокотемпературного диффузионного легирования, практически все элементы переходных групп образуют силициды с атомами кремния с различным составом [3], поэтому можно предполагать, что легирование кремния элементами переходных групп с помощью высокотемпературной диффузии не позволяет формировать кластеры атомов. В связи с этим нами был предложен новый способ легирования кремния атомами никеля так, называемое низкотемпературное и поэтапное легирование. Сущность этого способа легирования заключается в проведение диффузии примеси с постепенным и поэтапным увеличением температуры диффузии начиная с комнатной до определенного значения, с определенной скоростью и выдержки образцов определенное время на каждом этапе диффузии [4].

Возникает вопрос, что даёт, такое легирование? Оно даёт следующее:

1. В области низких температур, концентрации равновесных вакансий очень маленькие и при этом практически отсутствует захват примесных атомов вакансиями.

2. В области низких температур примесь вынуждена диффундировать только по междоузлиям, что обеспечивает не только высокий коэффициент диффузии, но и существенно увеличивает вероятность взаимодействия примесных атомов между собой.

3. В условиях низкотемпературного легирования, практически полностью отсутствует образование силицидов и других твердых сплавов, так как концентрация примесных атомов будет недостаточна для образования силицидов [1;5].

4. Для примесей диффундирующих из газовой фазы (Mn, Zn, S, Se, Te) исключается эрозия поверхности образца, которая всегда имеет в условиях высокотемпературного легирования [6;7].

Таким образом, можно сказать, что новый способ легирования может создать оптимальные условия для формирования кластеров примесных атомов.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Для исследования влияния максимальной температуры диффузии на состояние кластеров были изготовлены образцы на основе кремния n-типа с $\rho \sim 40$ Ом·см, с концентрацией кислорода $N \sim 7 \cdot 10^{17}$ см⁻³. При этом максимальные температуры были $T = 1100$ °C, 1150 °C, 1200 °C и 1250 °C, другие условия легирования и условия охлаждения были одинаковы.

При этом основное внимание было уделено определению закономерностей изменения плотности, размера и структуры кластеров от температуры. Размер класте-

ров определялся сравнением с калибровочным эталоном шириной 75 мкм при максимальном увеличении ИНФРАМ-И, средняя плотность определялась подсчетом числа кластеров на определенной площади. При этом среднеквадратичная ошибка измерений была $10 \div 12$ %.

На рис. 1 представлена динамика изменения состояния кластеров никеля в зависимости от температуры максимума диффузии. Как видно из рисунка с ростом температуры отжига наблюдается увеличение плотности и уменьшение размеров кластеров. Таким образом установлено, что с изменением температуры отжига от $T = 1100$ °C до 1250 °C плотность кластеров увеличивается почти на 1-1,5 порядка, а их размер уменьшается в 5÷6 раз. Для исследования влияния скорости охлаждения, были изготовлены 3 партии образцов в трех ампулах с одинаковыми геометрическими параметрами. Они легировались при $T = 1200$ °C, первая партия образцов охлаждалась сбрасыванием ампулы сразу в масло ($T = 25$ °C). Расчет показывает, что при этом скорость охлаждения составляет около $v = 300$ °C/с. Вторая партия образцов, охлаждалась, на массивной металлической плите. При этом скорость охлаждения составляет ~ 100 °C/с. Третья партия образцов была оставлена в печи, после ее выключения, и которая охлаждалась очень долго примерно в течение 160÷180 минут до температуры $T = 200$ °C. Состояние кластеров в образцах охлажденных с различной скоростью представлено на рис. 2.

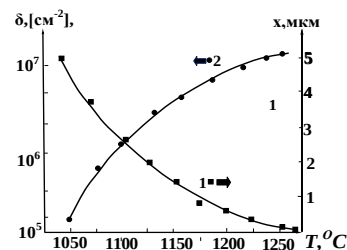


Рис.1 Изменение параметров кластеров никеля в зависимости от температуры в конце диффузии.

Для исследования влияния скорости охлаждения, были изготовлены 3 партии образцов в трех ампулах с одинаковыми геометрическими параметрами. Они легировались при $T = 1200$ °C, первая партия образцов охлаждалась сбрасыванием ампулы сразу в масло ($T \sim 25$ °C). Расчет показывает, что при этом скорость охлаждения составляет около $v = 1000$ °C/с. Вторая партия образцов, охлаждалась, на массивной металлической плите. При этом скорость охлаждения составляет ~ 150 °C/с. Третья партия образцов была оставлена в печи, после ее выключения, и которая охлаждалась очень

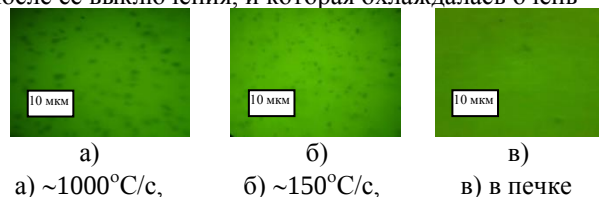


Рис. 2 Влияние скорости охлаждения на состояние кластеров

долго примерно в течение 160÷180 минут до температуры $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Состояние кластеров в образцах охлажденных с различной скоростью представлено на рис. 2. а, б, в.

Как видно в образцах охлажденных со скоростью $91\sim1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$, наблюдается существенное уменьшение плотности кластеров и заметное увеличение их размера. В то же время в образцах охлажденных в печи, микроскоп ИНФАРМ-И с $5000\times$ кратностью увеличения не позволил наблюдать наличие каких либо кластеров не только на поверхности, но и по всему объему. Таким образом выяснилось, что меняя условия легирования, оказывается можно управлять плотностью и размером кластеров. Нам кажется для получения кластеров с воспроизводимыми параметрами оптимальной скоростью охлаждения является $200\div300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$. Меняя температуру диффузии ($1100\div1250\text{ }^{\circ}\text{C}$) можно получить необходимую плотность и размер кластеров.

Физическая сущность взаимодействия кластеров примесных атомов в полупроводниках- это стремление системы к состоянию с минимальной свободной энергией [8], т.е. к постепенному восстановлению равновесного состояния системы. Отсюда следует, что взаимодействие кластеров примесных атомов обладающих маленьким коэффициентом диффузии (т.е. примесь образующая твердый раствор замещения) происходит очень медленно, практически не заметно. Однако для таких примесных атомов с высокой концентрацией ($N\sim10^{21}\div10^{22}\text{ см}^{-3}$) процесс взаимодействия кластеров существенно ускоряется [4]. В связи с этим представляют интерес примесные атомы обладающие достаточно большим коэффициентом диффузии т.е. примеси образующие твердые растворы внедрения. Таким образом можно утверждать, что с точки зрения термодинамики кластерообразование примесных атомов - это естественный процесс. Но скорость этого процесса, как было сказано выше, в основном определяется коэффициентом диффузии и уровнем пресыщенности твердого раствора.

Кинетику формирования кластеров примесных атомов в кристаллической решетке полупроводника можно описать следующей моделью. В процессе после диффузионных термоотжига примесные атомы находятся в крайне неравновесном, должны уйти в своих равновесных положений к центрам (зародышам) будущих кластеров. Этот процесс обеспечивает системе приобретение минимальной свободной энергии. Кинетика процесса определяется следующими факторами:

1. Коэффициентом перенасыщенности K , который определяется отношением растворимости примесных атомов при температуре диффузии к растворимости при температуре термоотжига. Чем больше величина K , тем больше система находится в неравновесном состоянии. Поэтому можно считать, что K является основным движущим фактором формировании кластеров.

2. Формирование кластеров примесного атома в узлах решетки ограничивается не только коэффициентом диффузии, но одновременно образованием достаточно большой концентрации вакансий. Когда примесные атомы находятся в междоузлиях, процесс существенно ускоряется за счет большого коэффициента диффузии и возможностью формирования кластеров в междоузлиях с определенными состояниями и структурами, что не требует существенной перестройки кристаллической решетки и энергии. Коэффициент диффузии примесных атомов при температуре термоотжига определяется соотношением.

$$D_t = D_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT_t}\right)$$

где E —энергия активации диффузии; k – постоянная Больцмана. Из этого соотношения видно, что с ростом температуры увеличивается коэффициент диффузии, но при этом соответственно уменьшается значение коэффициента K .

3. Зародышами кластеров могут служить все виды дефектов – дислокации, вакансии, примесных атомов и др. Анализ экспериментальных работ [9] показывает, что плотность кластеров не зависит от плотности дислокации и на несколько порядков превышает их плотность. Поэтому можно считать, что вклад дислокации в качестве зародыша кластеров не является основным. Расчеты показывают, что концентрация равновесных вакансий в кремнии, которые определяются соотношением:

$$N_v = N_0 \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) = 5 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right)$$

и области низкотемпературных отжигов существенно меньше, чем концентрации кластеров примесных атомов в решетке, что и позволяет сделать вывод о том, что хотя вакансии могут быть зародышами кластера, их вклад ничтожно мал. В связи с этим в упрощенной модели можно считать, что концентрации примесных атомов, которые находятся в равновесном состоянии при температуре отжига, может служить концентрацией кластеров.

4. Число атомов в кластерах, в основном, определяется значением коэффициента перенасыщенности K . Поэтому можно предполагать, что, управляя значением K , можно получить как молекулы, состоящие из нескольких атомов, так и нанокластеры и кластеры с размерами от 0,1 до 10мкм. Число атомов в кластерах будет равно

$$N_v = \frac{N_0 - N_t}{N_t} = \frac{N_0}{N_t} - 1$$

На основе результатов исследований на микроскопе ИНФРАМ-И установлено, что размер кластеров меняется в пределах 0,1÷3 мкм. Нам кажется, что это есть размер деформированной области кристаллической решетки кремния, в которой находятся кластеры. Поэтому можно предполагать, что истинный размер кластера составляет 0,05÷1,5 мкм.

Результаты микронзондового анализа на Jeol JXA-8800R и электрические свойства кластеров показали, что кластеры атомов никеля имеют проводимость близкую к металлической. Тогда можно предполагать, что каждая структура кластер-кремний, есть барьер Шоттки, т.е. Шоттки диод. Особенности такого диода Шоттки в отличие от обычных диодов Шоттки являются во-первых отсутствие в них поверхностных состояний в контактной области металл-полупроводник, это идеальный барьер Шоттки, во-вторых можно создать “захороненные” диоды Шоттки, в третьих можно создать структуру кластер-кремний-кластер или кремний-кластер-кремний с идеальной контактной областью, в четвертых можно управлять площадью таких структур с радиусом $\sim0,05\div1\text{ мкм}$.

Вывод. Все эти особенности показывает очень интересные новые функциональные возможности кремния с кластерами атомов никеля. Например, возможность создания практически идеальных барьеров Шоттки, с гигантскими частотными свойствами, создания фотоприемников с временем отклика порядка несколько пикосекунд, а также объемных интегральных схем со сверхвысокой степенью интеграции и т. п.

Литература

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. –М.: Ком

Книга, 2006. -С.592.

2. Абдурахманов Б.А., Илиев Х.М., Сапраниязова З.М., Саттаров О.Э. Термодинамические условия формирования кластеров атомов никеля в решетке кремния. *Узбекский физический журнал*. –Ташкент: 2011. –В vol.13(№5). –С.341-344.

3. Зайнабидинов С. З., Тургунов Н. А. Некоторые закономерности распределения атомов основных и технологических примесей по объёму приципитата в монокристаллах кремния, легированного никелем. // *Узб. Физ. жур.* –Ташкент: 2003. –Т. 5. №5-6. -С. 371-374.

4. Bakhadyrkhanov G.K.H. Mavlonov, S.B.Isamov, Kh.M.Iliev, K.S.Ayupov, Z.M. Saparniyazova, S.A. Tachilin// *Transport properties of silicon doped with manganese via low temperature diffusion. Neorganicheskie Materialy*, 2011, Vol. 47, No 5, pp. 545-550.

5. Бахадырханов М.К., Мавлонов Г.Х., Аюпов К.С., Исамов С.Б.. Отрицательное магнитосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца $[Mn]_4$ // *ФТП*, 2010, Т. 44, №9, -С. 1181-1184.

6. Bakhadyrkhanov M. K., Mavlyanov A. Sh., Sodikov U. Kh., Khakkulov M. K. // *Silicon with binary elementary cells as a novel class of materials for future photoenergetics. Applied Solar Energy*, 2015, Volume 51, Issue4, pp. 258–261.

7. Saparniyazova Z.M., Bakhadyrkhanov M.K., Sattarov O.E., Iliev Kh.M. Ismailov K.A., Norkulov N., and Asanov D.Zh // *Interaction between multiply charged manganese nanoclusters// Inorganic materials*, Moscow 2012, Vol. 48, No. 4, pp. 325-328.

8. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках-новый подход к формированию свойств материалов. // *Физика и техника полупроводников*. -Санкт–Петербург: 1998. Т. 32. – С. 513-522.

9. Iliev Kh. M., Saparniyazova Z. M., Ismailov K. A., Sattarov O. E., Nigmonkhodzhaev S «Interaction of radiation defects with nickel atom clusters in silicon» *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011. №5, pp. 12-14.

РЕЗЮМЕ

Ушбу ишда, тобланиш ҳарорати ва совутиш тезлиги ошиши билан кластер зичликнинг ошиши ва ўлчамнинг пасайиши кузатилганлиги аниқланди. Куйдириш ҳарорати $T=1100^{\circ}\text{C}$ dan 1250°C гача ўзгарганда, кластер зичлиги деярли 1-1,5 баравар кўпаяди ва уларнинг ўлчами 5÷6 карра камаяди. Қайта тикланадиган параметрларга эга кластерларни олиш учун энг яхши совутиш тезлиги $200 \div 300^{\circ}\text{C/s}$ ни ташкил қилади.

РЕЗЮМЕ

В работе обнаружено, что с ростом температуры отжига и скорости охлаждения наблюдается увеличение плотности и уменьшение размеров кластеров. Установлено, что с изменением температуры отжига от $T=1100^{\circ}\text{C}$ до 1250°C плотность кластеров увеличивается почти на 1-1,5 порядка, а их размер уменьшается в 5÷6 раз. Нам кажется для получения кластеров с воспроизводимыми параметрами оптимальной скоростью охлаждения является $200\div300^{\circ}\text{C/c}$.

SUMMARY

In this work, it was found that with an increase in the annealing temperature and cooling rate, in the density and a decrease in the size of clusters is observed. It has been found that with a change in the annealing temperature from $T=1100^{\circ}\text{C}$ to 1250°C , the density of clusters increases by almost 1-1,5 orders of magnitude, and their size decreases 5÷6 times. It seems to us that for obtaining clusters with reproducible parameters the optimal cooling rate is $200\div300^{\circ}\text{C/c}$.

ГЕТЕРОСТРУКТУРАЛИ ҚУЁШ БАТАРЕЯСИ ФОТОЭЛЕМЕНТИНИНГ ҲОҲДАЛИ ИШ КОЭФФИЦИЕНТИ

Д.Тошпўлатова – ўқитувчи

А.Қодирий номидаги Жиззах давлат педагогика институти

Таянч сўзлар: қуёш энергетика қурилмалари, фотоэлектр ячейкалари, аморф кремний, фотоэлементнинг ҳоҳдалиниш коэффицентини.

Ключевые слова: устройства солнечной энергии, фотоэлементы, аморфный кремний, эффективность фотоэлементов.

Key words: solar energy devices, photoelectric cells, amorphous silicon, efficiency of photocell.

Тўйинтирувчи қуёш энергетика қурилмалари турли шакли кузулар ёрдамида қуёш нурларини юқори ҳароратли иссиқлик энергия манбаига айлантиради. Иссиқлик буг турбинасига ўтиб, турбогенератор ёрдамида электр энергиясига айлантирилади. Бу технологиялар қуёш энергиясидан ўртача қувватга эга энергетика қурилмаси шаклида узок муддат ҳоҳдалиниш имконини беради ва одатда у икки қисмдан иборат бўлади: биринчиси, қуёш энергиясини тўплаб, уни иссиқлик энергиясига айлантиради, иккинчиси, иссиқлик энергиясини электр энергиясига айлантиради. Фотоэлектр ячейкалари ёруғлик нурларини энергиясини электр энергиясига айлантиради ва технологик ривожланиш бўйича уч авлодга бўлинади:

- Фотоэлектр ячейкаларининг биринчи авлоди моно ёки поликристалл кремнийдан ҳоҳдалинишга асосланган. Фотоэлектр ячейканинг бу тури бутун дунёда ўрнатилган тизимларнинг 80 фоизини ташкил этади. Фотоэлектр ячейкаларининг биринчи авлоди энг кенг тарқалган бўлиб, ундан самарали ҳоҳдалинишмоқда ва илғор технология ҳисобланиши мумкин. Яқин келажакда айнан шундай фотоэлектр ячейкалар фотоэлектр

қурилмалар бозорида энг харидоргир маҳсулотлардан бўлади. Бу ячейкаларнинг ҳоҳдали иш коэффицентини 11-16 фоизни ташкил этади;

- Фотоэлектр ячейкаларининг иккинчи авлоди аморф кремний, кадимий-теллурид ёки мис-индий-селендан тайёрланган юпка плёнкадир. Фотоэлектр ячейкаларининг иккинчи авлоди ҳоҳдали иш коэффицентини қарийб 8 фоизни ташкил этади, бироқ фотоэлектр ячейкаларининг биринчи авлодига қараганда тайёрланиши арзонроқ;

- Фотоэлектр ячейкаларининг учинчи авлоди ҳоҳдали иш коэффицентини 30-60 фоизга ошириш учун улар устма-уст ўрнатилиши мумкин. Одатда бу ячейкалар фотоэлектррокимёвий, органик ёки пластик ячейкалардан иборат бўлади ва ҳар бирининг ҳоҳдали иш коэффицентини 7 фоизни ташкил этади. Фотоэлектр ячейкаларининг учинчи авлоди ҳам ривожланиш палласида ва ҳозирча тўлиқ шаклланган технология ҳисобланмайди. Тахминларга қўра, оддийлиги ва арзон материаллардан тайёрланганлиги туфайли келажакда бундай технологияларни ишлаб чиқаришда янада кам маблағ талаб қилинади.