СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ ПРИ ЛЕГИРОВАНИИ НИКЕЛЕМ И ЦИНКОМ

Дарьябай Муратбаевич Есбергенов
Нукусский государственный технический университет
e-mail: edaryabay@gmail.com

АННОТАЦИЯ

Методом рентгеновской дифракции исследованы структурные изменения в монокристаллическом кремнии n- и p-типа, легированном никелем (Ni) и цинком (Zn) как раздельно, так и совместно, путем высокотемпературной диффузии (T=1000–1250 °C). Установлено, что легирование обоими элементами приводит к возникновению деформации растяжения в решетке кремния, что проявляется в смещении основного рефлекса Si (111) в сторону меньших углов и увеличении параметра решетки. Наиболее существенные структурные изменения наблюдаются при совместном легировании, которое вызывает значительное уширение дифракционного пика и уменьшение среднего размера областей когерентного рассеяния с ~25 нм до ~15 нм, свидетельствуя о высокой плотности введенных дефектов. Показано, что легирующие примеси активно взаимодействуют с фоновым кислородом и водородом, образуя нанокристаллические фазы оксидов (NiO, ZnO) и гидридов. Ключевым результатом работы является обнаружение при совместном легировании Ni и Zn формирования в кремниевой матрице новой кубической интерметаллической фазы ZnNi со средним размером кристаллитов 14–25 нм. Полученные данные демонстрируют сложный характер взаимодействия примесей в кремнии и возможность синтеза *in-situ* встроенных тройных наноструктур, что открывает перспективы для создания новых функциональных материалов на основе кремния.

Ключевые слова: кремний, легирование, никель, цинк, рентгеноструктурный анализ, междоузельные дефекты, интерметаллиды Zn-Ni.

STRUCTURAL CHANGES IN SILICON DOPED WITH NICKEL AND ZINC

Daryabay Muratbaevich Esbergenov
Nukus State Technical University
e-mail: edaryabay@gmail.com

ABSTRACT

Structural changes in n- and p-type single-crystal silicon, doped with nickel (Ni) and zinc (Zn) separately and simultaneously via high-temperature diffusion (T=1000–1250 °C), were investigated by X-ray diffraction. It was established that doping with both elements induces tensile strain in the silicon lattice, which is evidenced by a shift of the main Si (111) reflection to lower angles and an increase in the lattice parameter. The most significant structural changes are observed under co-doping, which causes substantial broadening of the diffraction peak and a decrease in the average crystallite size from ~25 nm to ~15 nm, indicating a high density of induced defects. The dopants were shown to actively interact with background oxygen and hydrogen, forming nanocrystalline oxide (NiO, ZnO) and hydride phases. The key result of this work is the discovery of a new cubic ZnNi intermetallic phase with an average crystallite size of 14–25 nm, formed within the silicon matrix during Ni and Zn co-doping. These findings demonstrate the complex nature of impurity interactions in silicon and the possibility of *in-situ* synthesis of embedded ternary nanostructures, opening prospects for the creation of new silicon-based functional materials.

Keywords: silicon, doping, nickel, zinc, X-ray diffraction, interstitial defects, Zn-Ni intermetallics.

ВВЕДЕНИЕ

Примеси переходных металлов, таких как никель (Ni) и цинк (Zn), в кремнии (Si) являются предметом давнего научного интереса из-за их значительного влияния на электрофизические свойства полупроводника. В то время как свойства изолированных атомов этих примесей достаточно хорошо изучены [1-4], а структурные изменения и формирование комплексных дефектов или новых фаз при их совместном введении остаются менее исследованной областью. В данной работе представлены результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллического кремния, легированного примесями Ni и Zn как по отдельности, так и совместно, с пересмотренной интерпретацией наблюдаемых дифракционных эффектов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала использовались пластины монокристаллического кремния n- и p-типа проводимости, выращенные методом Чохральского (Cz–Si). Легирование примесями проводилось методом высокотемпературной диффузии в вакуумированных кварцевых ампулах в диапазоне температур T=1000÷1250 °C в течение t=0,5÷5 часов. При совместном легировании на

поверхность образцов сначала напылялся цинк, после чего проводилась диффузия никеля из газовой фазы в тех же температурно-временных режимах**.** Ключевым этапом технологического процесса являлось быстрое охлаждение (закалка) путем сбрасывания ампул в техническое масло. Этот неравновесный процесс предназначен для фиксации высокотемпературного состояния примесей в решетке. Перед анализом все образцы подвергались жидкостному химическому травлению (ЖХТ) в травителе СР-4 ($HF:HNO_3:CH_3COOH$) в течение 3–10 минут для удаления поверхностных слоев [5].

Структурный анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Empyrean Malvern PANalytical с использованием монохроматизированного CuKα-излучения (λ=0,15418 нм) в режиме пошагового сканирования ω−2θ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. Структурные характеристики исходного кремния

Дифрактограмма исходного образца Cz−Si (рис. 1) демонстрирует интенсивный рефлекс Si(111) при угле 2θ=28,62°, что свидетельствует о высоком кристаллическом совершенстве материала. Наличие слабых рефлексов, отнесенных к фазам SiO_2 и Si_3H, является ожидаемым. Фаза SiO_2 закономерно присутствует в виде кислородных преципитатов, так как кремний, выращенный методом Чохральского, изначально содержит высокую концентрацию растворенного кислорода [6]. Фазы гидрида кремния (Si_3H), в свою очередь, являются следствием взаимодействия поверхности кристалла с водородом, выделяющимся в процессе химического травления в травителе СР-4.

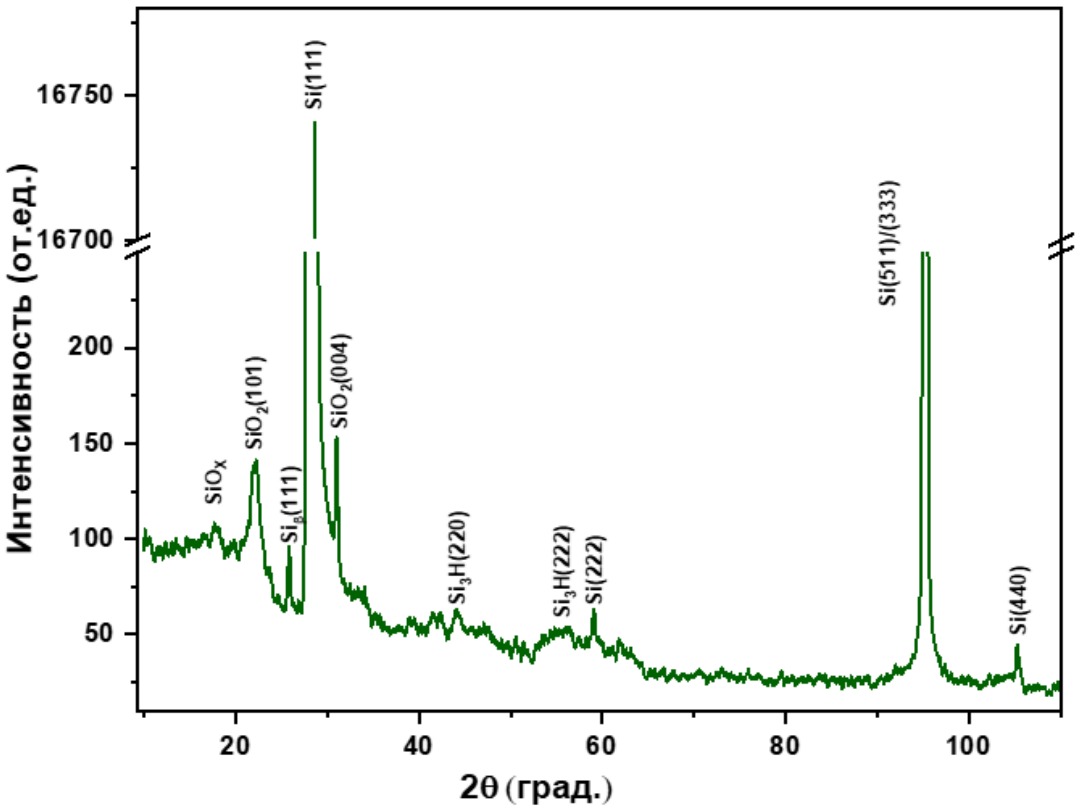


Рис.1. Рентгенограмма исходного образца Si<P>

Уширение основного рефлекса Si(111) (FWHM=6,5·10^{-3} рад) для монокристаллического образца определяется в первую очередь инструментальным уширением дифрактометра и исходным уровнем микронапряжений в кристалле. Применение уравнения Шеррера для оценки «размера кристаллитов» в данном случае некорректно, так как оно предназначено для поликристаллических материалов. Поэтому в дальнейшем анализе уширение пиков будет рассматриваться как качественная мера уровня микронапряжений, индуцированных легирующими примесями [7].

2. Влияние легирования никелем

Легирование никелем приводит к драматическим изменениям в дифракционной картине (рис. 2). Рефлекс Si(111) смещается в область меньших углов (2θ=28,40°), его интенсивность значительно падает (с 16740 до 184,3 отн. ед., т.е. на ~99%), а ширина пика (FWHM) заметно увеличивается до 8,6·10^{-3} рад.

Эти эффекты наилучшим образом объясняются формированием пересыщенного твердого раствора междоузельного никеля. Быстрое охлаждение (закалка) «замораживает» атомы Ni, которые при высоких температурах обладают высокой подвижностью, в междоузлиях кристаллической решетки кремния [8-10].

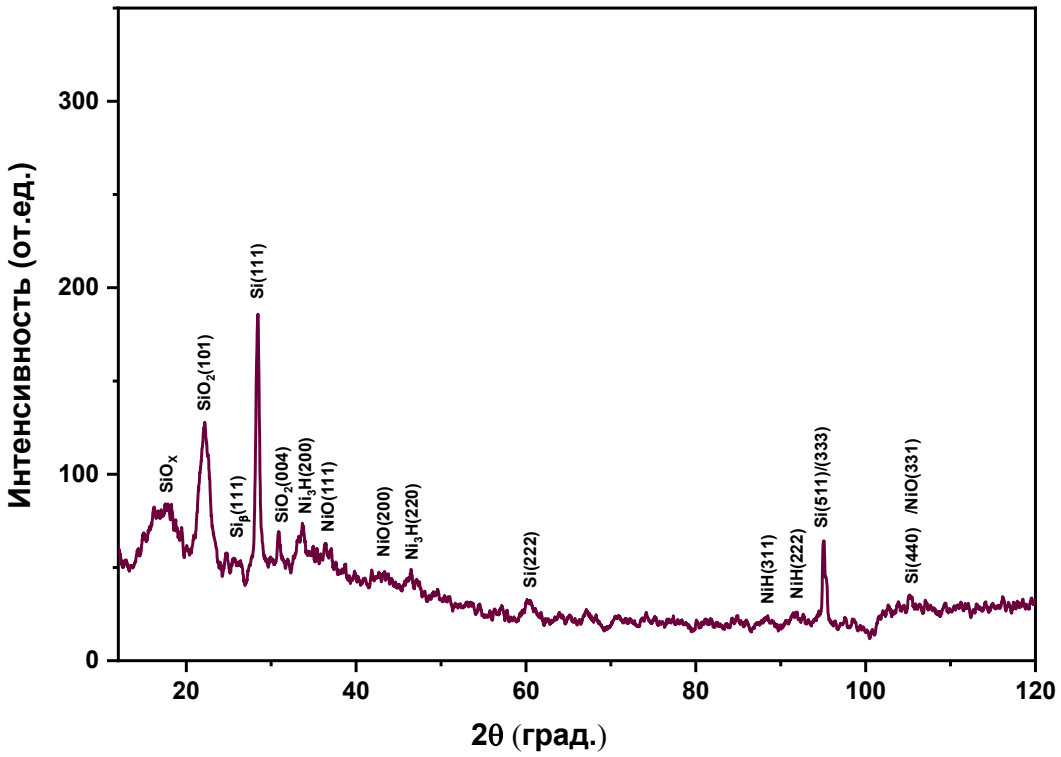


Рис.2. Рентгенограмма образца Si<Ni> при T=1100 °C, t=3 ч., с быстрым охлаждением

Междоузельные атомы создают сильные локальные искажения, что приводит к:

- Увеличению параметра решетки (смещение пика влево), так как атомы Ni «распирают» решетку изнутри.
- Резкому падению интенсивности из-за сильного нарушения периодичности решетки (статический эффект Дебая-Валлера).
- Значительному росту микронапряжений (увеличение FWHM).

На дифрактограмме также идентифицированы фазы NiO и гидриды никеля (NiH, Ni_3H). Их образование, по аналогии с исходным образцом, связано с взаимодействием введенного никеля с фоновыми примесями: кислородом, изначально присутствующим в Cz–Si, и водородом, поступающим из травителя в процессе ЖХТ.

3. Влияние легирования цинком

В образце, легированном цинком (рис. 3), рефлекс Si(111) также смещается к меньшему углу (2θ=28,43°), указывая на расширение решетки. Однако остальные эффекты выражены несравнимо слабее, чем в случае с никелем: интенсивность снижается лишь на ~32% (до 11400 отн. ед.), а уширение пика (FWHM=$6{,}6\cdot10^{-3}$ рад) практически не отличается от исходного образца.

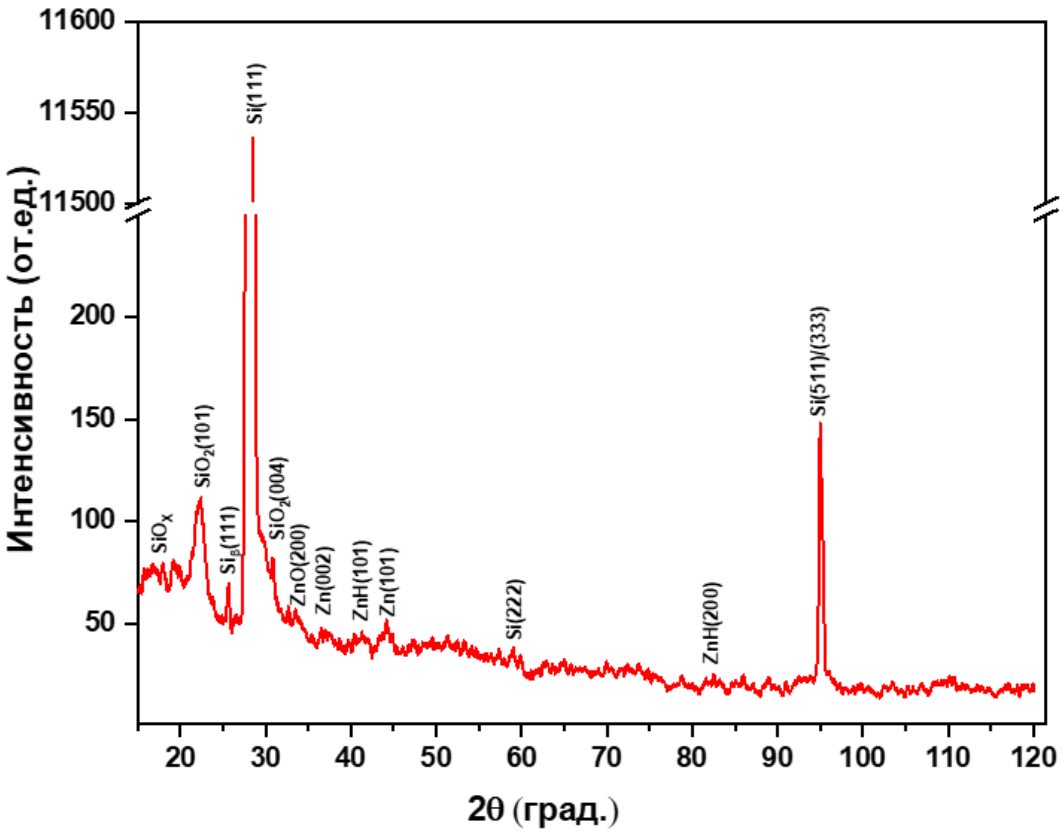


Рис.3. Рентгенограмма образца Si<Zn> при T=1100 °C, t=3 ч., с быстрым охлаждением

Такое кардинальное различие в воздействии Ni и Zn свидетельствует о разных механизмах их встраивания в решетку кремния. Можно предположить, что атомы цинка, в отличие от никеля, имеют большую склонность занимать позиции замещения, то есть располагаться в узлах кристаллической решетки вместо атомов кремния [11, 12]. Такой механизм вызывает меньшие локальные искажения и, как следствие, приводит к менее значительному падению интенсивности и росту микронапряжений. Обнаруженные фазы ZnO и ZnH также объясняются взаимодействием с кислородом и водородом.

4. Эффекты совместного легирования

Образец, легированный одновременно цинком и никелем (рис. 4), демонстрирует наиболее сильные искажения основной кремниевой матрицы. Интенсивность рефлекса Si(111) падает до минимального значения (136 отн. ед.), а уширение пика становится максимальным (FWHM=$9{,}2\cdot10^{-3}$ рад). Это указывает на то, что доминирующий вклад в создание напряжений вносит никель, который, по-прежнему частично остается в междоузельном состоянии.

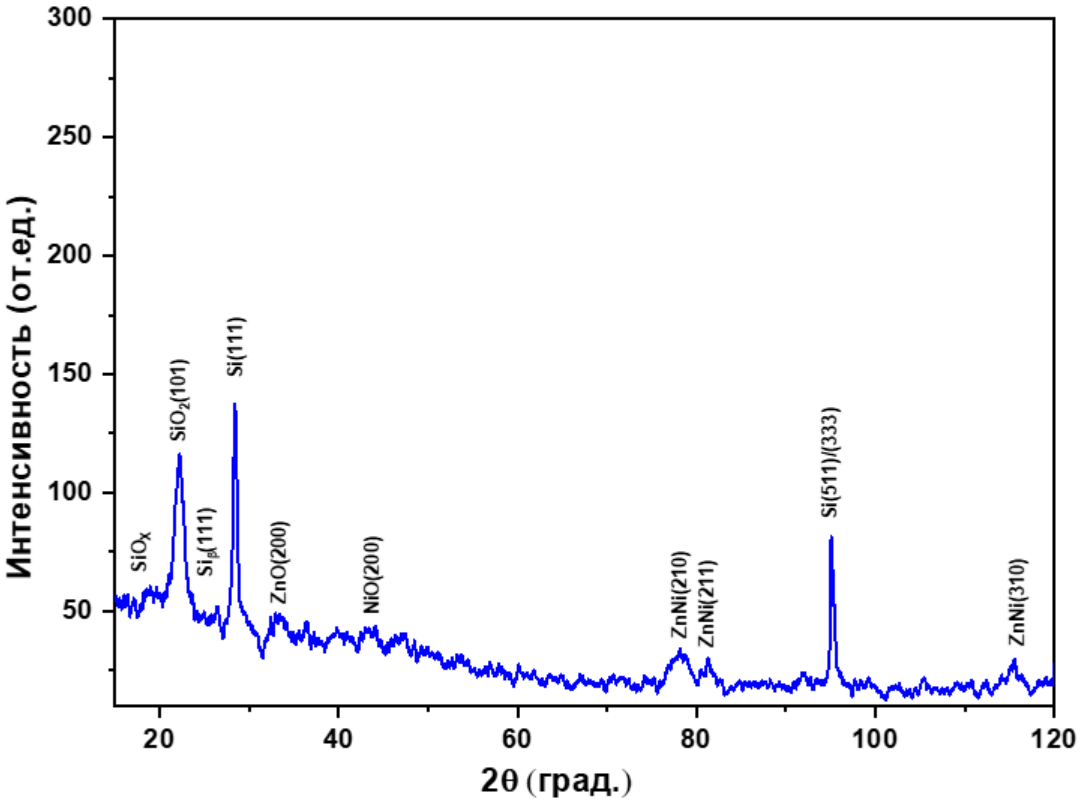


Рис.4. Рентгенограмма образца Si<Zn+Ni> при T=1100 °C, t=3 ч., с быстрым охлаждением

Ключевым результатом для этого образца является идентификация рефлексов, принадлежащих новой фазе — интерметаллическому соединению ZnNi [13-15]. Это свидетельствует о том, что при совместном присутствии атомы Ni и Zn активно взаимодействуют друг с другом, формируя нанокристаллические преципитаты новой фазы со средним размером зерен 14–25 нм. Таким образом, в системе реализуется сложный механизм: часть атомов никеля остается в междоузлиях решетки Si, вызывая ее сильную дисторсию, в то время как другая часть реагирует с атомами цинка, образуя термодинамически более стабильные интерметаллические включения.

Таблица 1. Сводные структурные параметры для исследованных образцов

Параметр	**Si⟨P⟩ (исходный)**	**Si⟨Ni⟩**	**Si⟨Zn⟩**	**Si⟨Zn+Ni⟩**
2θ пика Si(111), град.	**28,62**	**28,40**	**28,43**	**28,42**

Интенсивность Si(111), отн. ед.	**16740**	**184,3**	**11400**	**136**
FWHM пика Si(111), рад.	**$6{,}5\cdot10^{-3}$**	**$8{,}6\cdot10^{-3}$**	**$6{,}6\cdot10^{-3}$**	**$9{,}2\cdot10^{-3}$**
Относительные микронапряжения	**Базовый уровень**	**Высокие**	**Низкие**	**Очень высокие**
Идентифицированные вторичные фазы	**SiO_2, Si_3H**	**NiO, Ni_3H, NiH**	**ZnO, ZnH, Zn**	**ZnO, NiO, ZnNi**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного рентгеноструктурного анализа и пересмотренной интерпретации данных были установлены ключевые закономерности структурных изменений в кремнии, легированном никелем и цинком. Было показано, что введение обеих примесей приводит к увеличению параметра кристаллической решетки кремния. При этом структурные искажения, вносимые никелем, оказались на порядки сильнее, чем искажения от цинка. Такое различие объясняется разным преимущественным расположением примесей: междоузельным для Ni и, предположительно, замещающим для Zn. Использованный метод быстрой закалки является ключевым технологическим фактором, способствующим фиксации атомов никеля в метастабильных междоузельных позициях.

Кроме того, исследование выявило активное взаимодействие легирующих элементов с фоновыми примесями. Наблюдаемые оксидные (NiO, ZnO) и гидридные (NiH, ZnH) фазы являются закономерными побочными продуктами, образовавшимися в результате химических реакций с кислородом из подложки Cz-Si и водородом из травителя.

Наиболее значимым результатом является обнаружение формирования нанокристаллических преципитатов новой интерметаллической фазы ZnNi при совместном легировании. Важно отметить, что даже при образовании этой фазы в решетке кремния сохраняется высокий уровень микронапряжений, что, по-видимому, обусловлено той частью атомов никеля, которая осталась в междоузлиях и не вошла в состав интерметаллида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Graff, K. *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*. Springer, 2000.
2. Istratov, A. A., et al. "Transition metal impurities in silicon." *Applied Physics A* 70.5 (2000): 489-534.
3. Istratov, A. A., et al. "Nickel solubility in intrinsic and doped silicon." *Journal of Applied Physics* 97.2 (2005): 023505.
4. Fuller, C. S., and Morin, F. J. "Electrical Properties of Zinc in Silicon." *Physical Review* 105.2 (1957): 379.
5. Ali, A., et al. "Effects of zinc doping on current-voltage and capacitance-voltage-frequency characteristics of n-silicon Schottky diode." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 33.20 (2022): 16429-16440.
6. Borghesi, A., et al. "Oxygen precipitation in Czochralski-grown silicon." *Journal of Applied Physics* 77.9 (1995): 4169-4241.
7. Holy, V., et al. "Application of high-resolution x-ray diffraction for detecting defects in SiGe(C) materials." *Journal of Physics D: Applied Physics* 32.10A (1999): A13.
8. Saidovich, N. S., Muratbaevich, E. D., & Maxambetyarovna, N. E. (2021). Nickel-related complex defects in silicon. *European science review*, (7-8), 6-8.
9. Насриддинов, С. С., & Есбергенов, Д. М. (2022). Исследования комплексного дефектообразования в кремнии, легированном никелем. *Известия высших учебных заведений. Физика. 2022. Т. 65, № 9. С. 126-130.*
10. Kittler, M., et al. "Transition metal interaction and Ni-Fe-Cu-Si phases in silicon." *Journal of Applied Physics* 108.4 (2010): 044901.
11. Zunger, A. "Electronic structure of 3d transition-atom impurities in silicon." *Physical Review B* 28.10 (1983): 5878.
12. Schroder, D. K. "Gettering of metal impurities in silicon." *Materials Science and Engineering: B* 73.1-3 (2000): 65-74.
13. Murarka, S. P. "Metal silicides: An integral part of microelectronics." *JOM* 57.9 (2005): 24-30.
14. Есбергенов, Д. М. (2024). Измерение фотоёмкости образцов кремния, легированных атомами Ni и Zn. *Вестник науки*, *4*(12 (81)), 1940-1945.
15. Есбергенов, Д. М. (2023). Взаимодействие примесей Zn и Ni с технологическими примесями в кремнии. *Известия высших учебных заведений. Физика. 2023. Т. 66, № 5. С. 53-59.*