

УДК 621.315.592

RESEARCH OF PROPERTIES OF SILICON WITH BINARY COMPLEXES INVOLVING MN AND S ATOMS

Tursunov M. **Doctor of Philosophy in physical and mathematical sciences,
Termez State University, Termez city, st. Barkamol avlod-43, Uzbekistan***Iliev Kh.,***Doctor of Physics and Mathematical science. Professor,
Tashkent state technical University, st. Universitet-2, Tashkent, Uzbekistan***Abdiev U.,***Doctor of science, Assistant professor, Head of Department,
Termez State University, Termez city, st. Barkamol avlod-43, Uzbekistan***Bobomuratov S.,***assistant teacher, Termez State University, Termez city, st. Barkamol avlod-43, Uzbekistan*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КРЕМНИЯ С БИНАРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ С УЧАСТИЕМ АТОМОВ Mn и S

Турсунов М.О.**(PhD), доктор философии по физико-математическим наукам, Термезский государственный университет, ул. Баркамол авлод-43, г. Термез, Узбекистан***Илиев Х.М.***д.ф.-м.н., профессор, Ташкентский государственный технический университет, ул. Университет-2, г. Ташкент, Узбекистан***Абдиев У.Б.***Дос, доцент, заведующий кафедры Термезского государственного университета, ул. Баркамол авлод-43, г. Термез, Узбекистан***Бобомуратов С.А.***преподаватель Термезский государственный университет, ул. Баркамол авлод-43, г. Термез, Узбекистан*<https://doi.org/10.5281/zenodo.10009604>**Abstract**

The interaction of manganese atoms with atoms of group VI elements (S, Se, Te) in the silicon lattice has been studied. The formation of electrically neutral molecules with ionic-covalent bonds between Mn atoms and group VI elements, which possibly lead to the formation of new binary unit cells $\text{Si}_2\text{B}_{\text{VI}}^{++}\text{Mn}^-$ in the silicon lattice, has been experimentally established. It has been established that in Si <S, Mn> samples, intense complexation occurs at a temperature of $T=1065^\circ\text{C}$, respectively.

Аннотация

Изучено взаимодействия атомов марганца с атомами элементов VI группы (S, Se, Te) в решетке кремния. Экспериментально установлено образование электронейтральных молекул с ионно-ковалентной связью между атомами Mn и элементами VI группы, которые возможно приводят к формированию новых бинарных элементарных ячеек $\text{Si}_2\text{B}_{\text{VI}}^{++}\text{Mn}^-$ в решетке кремния. Установлено, что в образцах Si <S, Mn> происходит интенсивное комплексообразование при температуре $T=1100^\circ\text{C}$, соответственно.

Keywords: single crystal, interactions, electrically neutral molecules, diffusion, complexation, thermal annealing.

Ключевые слова: монокристалл, взаимодействия, электронейтральные молекулы, диффузия, комплексообразование, термоотжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование взаимодействия примесных атомов в решетке кремния, представляет не только научный интерес, но и позволяет разработать перспективные методы формирования наноконструкций по всему объёму кристалла, то есть создать объёмнонаноструктурированные полупроводники [1-2]. Как показывают результаты исследований [3-4], в таких материалах не только наблюдается ряд интересных и новых физических явлений, но и они

имеют большие функциональные возможности при разработке новых классов оптоэлектронных и фотомагнитных приборов, а также высокоэффективных фотоэлементов. Это связано с тем, что увеличение концентрации наноконструкций (квантовых точек) в кристалле позволяет существенно изменить фундаментальные параметры (E_g , μ и зонную структуру) основного материала кремния и, соот-

ветственно, получить на основе кремния новые материалы, обладающие другими фундаментальными параметрами.

ТЕХНОЛОГИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала был использован промышленный монокристаллический кремний p типа с удельным сопротивлением $\rho=5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, концентрацией кислорода $N_{O_2} \sim (5\div 6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и плотностью дислокаций $\delta=10^3 \text{ см}^{-2}$.

Диффузия S проводилась из газовой фазы в кварцевых ампулах, откачанных до остаточного давления 10^{-6} Па , при температуре $T=1250^\circ\text{C}$ и времени диффузии 10 час. Давление газовой фазы в ампулах, согласно расчету, было 0,8 атм. Время диффузии выбиралось таким образом, чтобы обеспечить равномерное легирование образцов по всему объёму. В каждой ампуле было по 5 образцов с раз-

мерами $8 \times 3 \times 0.8 \text{ мм}^3$. Чтобы ослабить эрозию поверхности образцов, которая сильно проявляется в обычных условиях проведения диффузии S , диффузионный отжиг проводился по новой технологии. Диффузия проводилась путем постепенного повышения температуры от $T=25^\circ\text{C}$ до 600°C со скоростью нагрева $5\div 7^\circ\text{C}/\text{мин}$, затем при $T=600^\circ\text{C}$ образцы выдерживались $15\div 20$ минут и далее эти образцы нагревались со скоростью $15\div 17^\circ\text{C}/\text{мин}$ до конечной температуры диффузии [5-6]. Как показали результаты исследования, при этом поверхность образцов практически не подвергается эрозии.

Диффузия марганца проводилась при $T=1065^\circ\text{C}$ в течение 40 минут также из газовой фазы, но после диффузии охлаждение производилось сбрасыванием ампул на масло.

Таким образом было подготовлено по 20 образцов (Рис.1):

- Si <B, S>

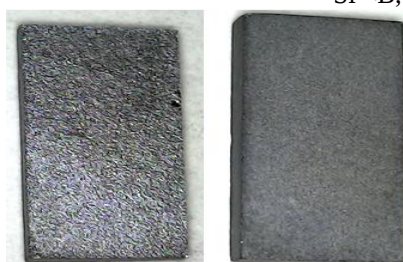


Рис. 1. Образцы Si легированные S по усовершенствованной технологии.

После легирования, образцы шлифовались со всех сторон по 50 мкм, чтобы удалить поверхностный слой силицидов. Равномерность легирования по объёму проверялась методом послойной шлифовки, снимая с поверхности по 50 мкм до половины толщины образцов. Как показали результаты

исследования, во всех случаях образцы были равномерно легированы по объёму (за исключением поверхностного слоя). Среднее значение электрических параметров образцов, легированных различными примесями представлено в таблице 1.

Таблица 1.

Электрические параметры образцов после диффузии.

Образцы	Тип проводимости	ρ , [Ом·см]	μ , [см ² /В·с]	Концентрация носителей заряда, [см ⁻³]
Исходный материал	p	5.0	275	$5 \cdot 10^{15}$
Si <B, Mn>	p	$6 \cdot 10^3$	105	$1.9 \cdot 10^{15}$
Si <B, S>	n	5.75	807	$1.3 \cdot 10^{15}$

Полученные образцы делились на три группы.

Первая группа образцов (легированные S+Mn) легировалась марганцем в отдельных ампулах в диапазоне температур $T=1050\div 1200^\circ\text{C}$ (с шагом температуры 50°C), длительностью 40 минут, чтобы изучить влияние атомов Mn на состояние атомов S в решетке кремния

Вторая группа образцов (легированные S), отжигалась в кварцевых ампулах, при тех же условиях, что и образцы I группы. Тем самым определялось влияние повторного термоотжига на состояние атомов S в решетке кремния.

Третья группа образцов кремния, легированных только марганцем, подвергалась такой же термообработке, как I и II группа, чтобы определить изменение состояния атомов марганца в решетке кремния в результате дополнительного отжига.

После каждого этапа термоотжига, образцы подвергались необходимой механической и химической обработке в идентичных условиях, а их электрические параметры определялись методом эффекта Холла (таблица 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Таблица 2.

Среднее значение электрических параметров образцов I, II и III групп при различных температурах диффузионного отжига.

Si<B, S, Mn>				
T, °C	Тип проводимости	ρ , [Ом·см]	μ , [см ² /В·с]	N, [см ⁻³]
1050	p	$4 \cdot 10^3$	245	$6,4 \cdot 10^{15}$
1100	p	$5 \div 7$	257	$5 \cdot 10^{15}$
1150	p	$4,6 \cdot 10^4$	108	$1,3 \cdot 10^{12}$
1200	n	11	1062	$5 \cdot 10^{14}$
Si<B, S>				
T, °C	Тип проводимости	ρ , [Ом·см]	μ , [см ² /В·с]	N, [см ⁻³]
1050	n	40	1070	$1,5 \cdot 10^{14}$
1100	n	10,5	1255	$5 \cdot 10^{14}$
1150	n	3,2	1008	$1,9 \cdot 10^{15}$
1200	n	1,33	1034	$4,6 \cdot 10^{15}$
Si<B, Mn>				
T, °C	Тип проводимости	ρ , [Ом·см]	μ , [см ² /В·с]	N, [см ⁻³]
1050	p	$7,7 \cdot 10^2$	254	$3,2 \cdot 10^{13}$
1100	p	$6 \cdot 10^3$	98	$1 \cdot 10^{13}$
1150	n	$7 \cdot 10^2$	1250	$7 \cdot 10^{12}$
1200	n	$4,7 \cdot 10^2$	1000	$1,3 \cdot 10^{13}$

Атомы серы и марганца в кремнии являются донорными примесями и создают по два энергетических уровня ($E_1=E_C+0.18$), ($E_2=E_C+0.3$) и ($E_1=E_C+0.27$), ($E_2=E_C+0.49$) соответственно. Материал, полученный введением только донорных примесей должен быть n типа проводимости и сравнительно низкоомным. Однако опыт показывает, что в процессе диффузии марганца при температуре $T=1100^\circ\text{C}$ получается материал p типа с удельным сопротивлением $\rho = (5 \div 7)$ Ом·см, то есть образцы приобретают практически свои исходные параметры. Следовательно, введенные примеси серы и марганца теряют электрическую активность. При этом Si<S> из II группы остаются n типа, хотя их удельное сопротивление стало немного больше, чем до повторного отжига. Это означает, что в них атомы серы существуют и действуют как донорные примеси. Образцы Si<Mn> из III группы при повторном отжиге практически сохраняют свои параметры, полученные после диффузии марганца (ρ типа с $\rho=5 \cdot 10^3$ Ом·см), что также подтверждает сохранение атомов марганца в них и его донорные свойства.

Поэтому мы предполагаем, что между атомами серы и марганца происходит «химическое» взаимодействие (в процессе диффузии марганца), при этом существует оптимальная температура (около 1100°C) для образования электронейтральных молекул $S^{++}Mn^{--}$. При более высоких температурах термообработки ($T>1100^\circ\text{C}$) связи между атомами S и Mn разрушаются, и они будут действовать как обычные донорные примесные атомы.

Это означает, что как показывают результаты исследования (таб-2) при диффузии марганца в Si<S> при $T=1100^\circ\text{C}$ независимо от существенного различия в концентрации S и Mn. Согласно

формуле $N = 2.42 \cdot 10^{20} \exp\left(\frac{-1.24}{kT}\right)$ была

расчитана растворимость марганца при температуре 1100°C достигающая значения $N \sim 7 \cdot 10^{15}$. Согласно формуле

$N = 1.5 \cdot 10^{22} \exp\left(\frac{-1.65}{kT}\right)$ была расчитана

растворимость S при температуре 1100°C достигающая $N \sim 1.3 \cdot 10^{16}$. Образцы приобретают свои исходные параметры p типа с $\rho=(5 \div 7)$ Ом·см.

Эти результаты свидетельствуют о том, что формирование электронейтральных молекул ($S^{++}Mn^{--}$), стимулирует повышение растворимости атомов марганца в кремнии. [7-8].

Таким образом установлено, что атомы марганца в решетке кремния образуют электронейтральные комплексы с атомами VI группы (S). Комплексообразование хотя и происходит во всех областях температур диффузионного отжига, но оптимальная температура, стимулирующая такое комплексообразование для примеси S - $T=1100^\circ\text{C}$.

Теперь несколько слов о природе молекул, содержащих марганец и элементы VI группы. Как известно [9-10], атомы S, Se и Te в кремнии в основном находятся в узлах решетки и могут отдавать свои два электрона в зону проводимости. В зависимости от термодинамических условий они могут находиться в нейтральном, одно- и двукратно заряженном состоянии.

Поэтому мы предполагаем, что комплексы образуются переходом междоузельного атома марганца в соседний узел рядом с атомами S. При этом два лишних электрона из этих элементов переходят к атому марганца и образуется электронейтральная комплекс типа $S^{++}Mn^{--}$ (Рис. 2).

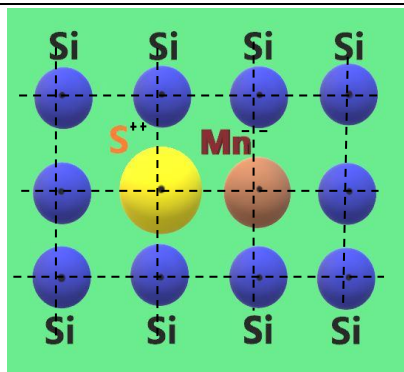


Рис. 2. Структура комплексов $\text{Si}_2\text{Mn-S}^{++}$ в решетке кремния.

В результате этого формируются новые (бинарные) ячейки решетки типа $\text{Si}_2\text{B}_{\text{VI}}^{++}\text{Mn}^-$. В этом случае атомы Mn и элементы S, Se, и Te не будут действовать как примесные атомы и не создают энергетических уровней в запрещенной зоне кремния.

Атомы (S, Se, и Te) действуют как основные атомы новой решетки, а формирование таких элементарных ячеек обеспечивает более выгодное термодинамическое состояние для системы:

- При формировании таких новых ячеек решетки (имеющих ионно-ковалентную связь) не нарушаются тетраэдрические связи в основной решетке кремния.
- Формирование таких ячеек, снимает электрический и деформационный потенциал, которые существуют, когда эти примеси находятся по отдельности в виде S^{++} , Se^{++} , и Te^{++} в узле и Mn^{++} междуузлах.

- Суммарный ковалентный радиус атомов марганца и S, Se, и Te не существенно превышает ковалентный радиус двух атомов кремния [11-12].

Все эти факторы стимулируют формирование таких бинарных ячеек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом экспериментально установлено образование электронейтральных молекул с ионно-ковалентной связью между атомами Mn и элементами VI группы, которые возможно приводят к формированию новых бинарных элементарных ячеек в решетке кремния.

Поскольку энергия связи атомов в таких бинарных элементарных ячейках будет существенно отличается от энергии связи атомов в решетке кремния, это означает, что при увеличении концентрации таких элементарных ячеек в кристалле, мы можем создать объёмнонаноструктурированный материал - новый класс материала на основе кремния с абсолютно другими фундаментальными параметрами шириной запрещенной зоны, подвижностью и структурой зон. Это позволяет надеяться на существенное расширение спектральной чувствительности фотопроводимости кремния как в сторону ИК, так и в сторону УФ спектра.

Список литературы:

1. М.К. Bakhadirkhanov, Kh.M. Iliev, M.O. Tursunov, S.B. Isamov, S.V. Koveshnikov, M.Kh. Majitov. Electrical Properties of Silicon Doped with Manganese via High-Temperature Diffusion // Inorganic Materials. 2021. Vol. 57, No. 7, pp. 655-662.
2. Bakhadyrkhanov M.K., Isamov S.B., Zikril-laeв N.F., Tursunov M.O. Anomalous Photoelectric Phenomena in Silicon with Nanoclusters of Manganese Atoms // Semiconductors, 2021, Vol. 55, No. 6, pp. 636-639.
3. X.M.Илиев, М.О.Турсунов, С.В.Ковешников, А.С.Аллаёров. Энергии связи комплексов марганца с элементами VI группы в решетке кремния // VII Международная научно-практическая конференция «Энергетика и Энергосбережение: теория и практика» г. Кемерово, 7-9 декабря 2022. С. 227, 1-5
4. Ismailov K.A, Iliev X.M, Tursunov M.O, Ismaylov B.K. Formation of complexes consisting of impurity Mn atoms and group VI elements in the crystal lattice of silicon. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2021, Vol. 24, No. 3, pp. 255-260.
5. Бахадирханов М.К., Илиев Х.М., Исамов С.Б., Тачилин С.А., Зикриллаев Н.Ф., Ибодуллаев Ш.Н., Турсунов М.О. Особенности фотоэлектрических свойств кремния с наноклатерами атомов марганца в области $\lambda=1,5...2,5$ мкм // Приборы. Россия, 2019. Т.231. вып 10. 52-55.
6. Бахадирханов М.К., Илиев Х.М., Турсунов М.О., Исамов С.Б., Ковешников С.В., Маджитов М.Х. Электрические свойства кремния, легированного марганцем методом высокотемпературной диффузии // Неорганические материалы. 2012. Т. 57. Вып. 7. С. 685-692.
7. Абдурахманов К.П., Лебедев А.А., Крейсель Й., Утамурадова Ш.Б., Глубокие уровни в кремнии, связанные с марганцем // ФТП. 1985. 19(2). 213-216.
8. Bakhadyrkhanov M.K., Mavlonov G.Kh., Isamov S.B., Iliev Kh.M., Ayupov K.S., Saparniyazova Z.M., and Tachilin S.A. Transport Properties of Silicon Doped with Manganese via Low Temperature Diffusion // Inorganic Materials. 2011. Vol. 47, No. 5, pp. 479-483.
9. Бахадирханов М.К., Исамов С.Б., Исмаилов Б.К. Безэррозионная технология легирования кремния серой повышение

концентрации ее электроактивных атомов // Приборы. Россия, 2019. Т.226. вып 4. 26-28.

10. 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.

11. Academician of RAS V.I. Kolesnikov, Yu.F. Migal, V.N. Doronkin, E.S. Novikov, and I.V. Kolesnikov. Interaction of atoms of impurity and alloying elements with steel grain surfaces // Вестник Южного Научного Центра РАН. 2012. Volume 8. Pages 27-33.

12. Таскин. А.А. Димеры халькогенов в кремнии // Физика и техника полупроводников. 2002. Т. 36. вып. 10. 1164-1170.