

## РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛООБРАЗОВАНИЯ $S^{++}Mn^{--}$ и $Se^{++}Mn^{--}$ В РЕШЕТКЕ Si

*Ташкентский государственный технический университет,  
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан*

В работе приводится один из возможных путей создания наноразмерных структур на основе образования молекул ( $S^{++}Mn^{--}$ ) и ( $Se^{++}Mn^{--}$ ) между примесными атомами S, Se, Mn в решетке кремния. Установлены зависимости концентрации молекул ( $S^{++}Mn^{--}$ ), ( $Se^{++}Mn^{--}$ ) от концентрации примесных атомов.

В настоящее время разрабатывается технология, позволяющая управлять концентрацией, структурой и составом наноразмерных структур на основе молекул.

Проблема создания управляемых наноразмерных структур в объеме полупроводниковых материалов представляет большой научный и практический интерес с точки зрения целенаправленного управления фундаментальными параметрами материалов и создания на их основе новых электронных приборов.

Образование молекул примесных атомов – эволюционное начало наноразмерных кристаллов и кластеров примесных атомов в решетке [1]. Установление оптимальных термодинамических условий образования молекул примесных атомов позволит управлять их распределением, концентрацией и наконец на основе такого молекулообразования – наноразмерными объектами в кристалле с различной структурой и размерами в решетке.

Для исследования молекулообразования примесных атомов в кремнии выбраны марганец, сера и селен. Выбор этих примесей диктовался тем, что, во-первых, в кремнии они по отдельности выступают как доноры и создают по несколько донорных уровней [2, 3]. Поэтому донорно-акцепторные взаимодействия между этими примесными атомами отсутствуют. Во-вторых, технология легирования кремния этими примесными атомами достаточно хорошо отработана, и, в-третьих, кремний, легированный этими примесями, обладает уникальными свойствами [4, 6].

Легирование кремния примесными атомами Mn, S, Se, а также Mn-Se, Mn-S одновременно производилось из газовой фазы при одинаковом парциальном давлении этих примесей в интервале температур  $T = 1050-1250$  °С в течение 10–25 часов. Разработанная многоэтапная диффузионная технология позволяет не только полностью исключить эрозию поверхности кремния, которая всегда имеет место при диффузии этих примесей, но и однородно легировать образцы достаточно больших размеров ( $3 \times 1 \times 0,5$  см<sup>3</sup>).

При абсолютно одинаковых условиях в отдельных ампулах проводилась диффузия серы, марганца и селена, а также совместно марганца и серы, марганца и селена. Механическая и химическая обработки после диффузионного отжига, создание омического контакта, а также определение физических параметров во всех образцах проводились в абсолютно одинаковых условиях. При каждой температуре диффузии было использовано по пять образцов, чтобы обеспечить достоверность результатов исследования электрических параметров образцов кремния, легированного серой, марганцем, а также совместно марганца с серой (см. таблицу).

Установлено, что в кремнии, легированном по отдельности марганцем или серой, эти примеси действуют как доноры. Энергия ионизации энергетических уровней этих примесных атомов определена из фотопроводимости и эффекта Холла, что хорошо соответствует литературным данным. Однако, как видно из таблицы, в образцах, совместно легированных серой и марганцем Si<B,Mn,S>, при всех исследуемых температурах диффузии концентрация электроактивных атомов и серы, и марганца стала значительно меньше, чем в образцах Si<B,Mn> и Si<B,S>.

Интересный эффект наблюдается в образцах, легированных при  $T = 1100$  °С. При этом независимо от длительности диффузии образцы Si<B,Mn,S> приобретают параметры, близкие к исходным (см. таблицу), то есть как будто в образцах отсутствуют примеси серы и марганца. Поэтому методом активационного анализа исследовалось содержание серы и марганца в образцах Si<B,Mn>, Si<B,S>, Si<B,S,Mn>, легированных этими примесями при  $T = 1100$  °С. Как показали результаты исследова-

дования, концентрация марганца и серы в образцах Si<B,S,Mn> почти в 1,5–2 раза больше, чем марганца в Si<B,Mn> и серы в Si<B,S>. Эта разница возрастает с увеличением длительности диффузии и давления паров диффузанта.

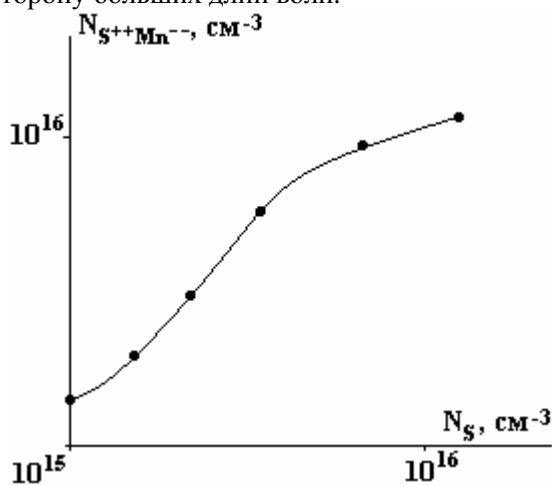
*Результаты исследования электрических параметров образцов*

Параметры образцов до диффузии		Температура диффузии $T, ^\circ\text{C}$	Параметры образцов после диффузии			Концентрация электроактивных атомов, $\text{см}^{-3}$	
Удельное сопротивление, Ом·см	Тип проводимости		Образцы	Удельное сопротивление, Ом·см	Тип проводимости	сера	марганец
10	P	1250	Si<B,S>	0,4÷0,5	n	$2,4 \cdot 10^{16}$	
10	P	1250	Si<B,Mn>	$(3 \div 4) \cdot 10^3$	n		$2,1 \cdot 10^{15}$
10	P	1250	Si<B,S, Mn>	18÷20	n	$2,2 \cdot 10^{15}$	
10	P	1200	Si<B,S>	1,5÷1,7	n	$6 \cdot 10^{15}$	
10	P	1200	Si<B,Mn>	$(1 \div 2) \cdot 10^3$	n		$2,1 \cdot 10^{15}$
10	P	1200	Si<B, Mn,S>	25÷30	n	$2 \cdot 10^{15}$	
10	P	1150	Si<B,S>	6,5÷7	n	$3,1 \cdot 10^{15}$	
10	P	1150	Si<B,Mn>	$(3 \div 4) \cdot 10^2$	n		$2 \cdot 10^{15}$
10	P	1150	Si<B, Mn,S>	$(4 \div 5) \cdot 10^4$	p	$1,7 \cdot 10^{15}$	
10	P	1100	Si<B,S>	$(5 \div 5,5) \cdot 10^2$	n	$2,03 \cdot 10^{15}$	
10	P	1100	Si<B,Mn>	$(7 \div 8) \cdot 10^3$	n		$2 \cdot 10^{15}$
10	P	1100	Si<B, Mn,S>	10÷11	p	$<10^{13}$	$<10^{13}$
10	P	1050	Si<B,S>	$(6 \div 7) \cdot 10^3$	p	$1,97 \cdot 10^{15}$	
10	P	1050	Si<B,Mn>	$10^5$	i		$2 \cdot 10^{15}$
10	P	1050	Si<B, Mn,S>	85÷90	p	$1,8 \cdot 10^{15}$	

Результаты исследования спектральной зависимости фотопроводимости оптического поглощения в Si<B,S,Mn> показали отсутствие какого-либо энергетического уровня серы и марганца в запрещенной зоне кремния, то есть все атомы серы и марганца в этих материалах находятся в электронейтральном состоянии. Такое поведение атомов серы и марганца можно объяснить образованием электронейтральных молекул ( $S^{++}Mn^-$ ),  $[S(s^2p^4)-2e=S^{++}(s^2p^2)$  и  $Mn(d^5s^2)+2e=Mn^-(s^2p^2)]$  между этими примесными атомами.

Такие молекулы замещают два соседних узла в решетке кремния. При этом не нарушается ковалентно-тетраэдрическая связь в решетке – атомы серы и марганца не могут образовывать какие-либо энергетические уровни в запрещенной зоне кремния. В результате такого молекулообразования в решетке кремния появляется новая элементарная ячейка типа  $(Si_2S^{++}Mn^-)$ . Следует обратить внимание на тот факт, что концентрация электроактивных атомов серы в Si<B,S> и марганца в Si<B,Mn>, легированных при  $T = 1250 ^\circ\text{C}$ , составляет  $N_s = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $N_{Mn} = 2,1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Эти значения определены на основе экспериментальных данных (см. таблицу) с учетом степени ионизации энергетических уровней данных примесей в кремнии. Поэтому можно предположить, что концентрация молекул  $(S^{++}Mn^-)$  определяется концентрацией электроактивных атомов марганца в кремнии при данной температуре, которая составляет около 10% электроактивных атомов серы в кремнии. Тогда нетрудно убедиться,

что в образцах Si<B, S, Mn> остается концентрация электроактивных атомов серы, не участвующих в молекулообразовании, не меньше чем  $N_s = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Однако, как видно из таблицы, она на порядок меньше и составляет всего  $N \sim 2,2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Это означает, что в молекулообразовании участвуют  $N_c = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  атомов серы (это и есть концентрация молекул). Естественно возникает вопрос, какая должна быть концентрация марганца. Можно предположить, что, во-первых – в молекулообразовании участвуют не только электроактивные, но и электронейтральные атомы марганца. Во-вторых – молекулообразование стимулирует увеличение растворимости марганца: чем больше атомов серы, тем больше атомов марганца. Подтверждением этого могут служить приведенные выше результаты исследования активационного анализа. На основе данных таблицы рассчитана концентрация молекул в зависимости от концентрации серы в кремнии (см. рисунок). Из этих данных следует очень важный вывод о том, что, управляя концентрацией серы в кремнии, можно управлять в широкой области концентрацией молекул, а также концентрацией и распределением наноструктур на их основе. При обычных условиях легирования управление концентрацией таких молекул ограничено из-за малой растворимости этих примесей в кремнии. Поэтому образование наноразмерных структур на основе данных молекул и их влияние на фундаментальные параметры кремния несущественны. Разработанный многоэтапный метод легирования кремния примесными атомами позволил существенно увеличить концентрацию введенных примесных атомов и соответственно концентрацию молекул и наноразмерных структур. Предварительные результаты исследования показали, что в образцах Si<B,S,Mn>, обогащенных молекулами ( $S^{++}Mn^{-}$ ), наблюдаются аномально большая фоточувствительность в области  $h\nu = 0,45-0,7 \text{ эВ}$ , а также существенное смещение края фундаментального поглощения в сторону больших длин волн.



Зависимость концентрации молекул ( $S^{++}Mn^{-}$ ) от концентрации атомов серы

Исследование молекулообразования между примесными атомами Se и марганца в кремнии показало, что, действительно, в этом случае имеет место интенсивное молекулообразование  $S^{++}Mn^{-}$ . Определены эффективные термодинамические условия молекулообразования между атомами селена и марганца в Si. Установлены эффективные термодинамические условия молекулообразования между этими примесными атомами и зависимость концентрации молекул от температуры легирования данными примесями.

В настоящее время разрабатывается технология, позволяющая управлять концентрацией, структурой и составом наноразмерных структур на основе молекул ( $S^{++}Mn^{-}$ ), ( $Se^{++}Mn^{-}$ ). Ведутся исследования по изучению их влияния на фундаментальные параметры кремния, а также электрические

и фотоэлектрические свойства таких материалов, чтобы раскрыть функциональные возможности кремния с наноразмерными структурами на основе молекул примесных атомов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мольвидский М.Г., Чадышев В.В. // ФТП. 1998. 32. № 5. С. 513–552.
2. Bakhadirخانov M.K., Askarov Sh.I., and Norkulov N. // N. phys. Stat. Sol. 1994, 142., p.339.
3. Таскин А.А., Тишковский Е.Г. // ФТП. 2002. 36. № 6. с.641.
4. Омеляновский М, Фистуль В.И. Примеси переходных металлов в полупроводниках. М.: Metallургия, 1983. 192 с.
5. Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Аюпов К.С. // ЖТФ. 2006. 76. № 9. С. 128–129.
6. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Самтаров А. // ФТП. 2005. 39. № 7. С. 823–825.

Поступила 06.03.07

## Summary

In the work is adduced one of the possible ways of making of nano size structures on the basis of molecule formation of ( $S^{++}Mn^{-}$ ) and ( $Se^{++}Mn^{-}$ ) between impurity atoms S, Se, Mn in the lattice of silicon. It is stated dependencies of molecules concentration of ( $S^{++}Mn^{-}$ ), ( $Se^{++}Mn^{-}$ ) on concentration of impurity atoms.