

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ CdS И ZnS

*Ташкентский государственный технический университет им. А.Р. Беруни,
Университетская, 2, г. Ташкент, 700095, Республика Узбекистан
Национальный университет Узбекистана,
Вузгородок, г. Ташкент*

Авторы по исследованию взаимодействия примесных атомов в полупроводниках показали, что в них эти атомы (в частности, в Si) образуют донорно-акцепторные комплексы или типа А, F-центров. При этом выяснилось, что, во-первых, в комплексообразовании участвует только определенная часть примесных атомов (1–5% от общей концентрации), во-вторых, практически все комплексы являются электрически активными и существенно влияют на свойства материала и, наконец, в-третьих, отсутствуют данные об оптимальных термодинамических условиях образования таких комплексов и управлении их концентрацией.

Работа посвящена исследованию нового типа взаимодействия примесных атомов в кремнии, в результате которого образуются электронейтральные молекулы этих атомов; причем практически все введенные примесные атомы участвуют в таких процессах, и образующиеся при этом молекулы замещают два атома кремния в решетке. А кристалл, сохраняя свою тетраэдрически ковалентную структуру, содержит определенную концентрацию элементарной ячейки Si₂AB (AB-атомы нейтральной молекулы). Управляя концентрацией ячеек в решетке, можно модулировать структуру этой решетки и получить управляемые структуры с квантовыми точками A^{II}B^{VI}.

Впервые на основе исследования ЭПР, активационного анализа, электрических и фотоэлектрических свойств кремния, легированного (как одновременно, так и последовательно) примесями S и Mn, а также Se и Mn, показана [1–3] возможность образования электронейтральных молекул между примесями (S⁺⁺Mn⁻, Se⁺⁺Mn⁻) как в процессе диффузии, так и в последующих термоотжигах. Взаимодействие примесных атомов в полупроводниках такого типа существенно отличается от донорно-акцепторных или типа А, F, E-центров в кремнии, так как оба примесных атома S и Mn, Se и Mn в кремнии, как известно, являются донорами и, образуя по два донорных энергетических уровня, находятся в виде S⁰, S⁺, S⁺⁺, Se⁰, Se⁺, Se⁺⁺, Mn⁰, Mn⁺, Mn⁺⁺. В табл. 1 приведены энергетические уровни S, Se и Mn в кремнии.

Таблица 1. Энергетические уровни S, Se и Mn в кремнии

Сера	Донор	$E_c - 0,11, E_c - 0,18$ эВ $E_c - 0,27, E_c - 0,37$ эВ $E_c - 0,5, E_c - 0,61$ эВ
Селен	Донор	$E_c - 0,1, E_c - 0,19$ эВ $E_c - 0,29, E_c - 0,51$ эВ
Марганец	Донор	$E_c - 0,27, E_c - 0,53$ эВ

Сущность обнаруженного нового физического явления заключается в том, что при определенных термодинамических условиях все введенные атомы примесных S и Mn, Se и Mn участвуют в образовании электронейтральных молекул, в результате чего примесные атомы не создают никаких энергетических уровней в запрещенной зоне и замещают положение двух атомов в решетке кремния.

Результаты исследований последних лет [4–5] показали, что при определенных термодинамических и технологических условиях, а также при выполнении определенных условий, предъявляемых к примесным атомам (валентность, атомный радиус, электроотрицательность и т.д.), имеет место молекулообразование между атомами элементов VI группы (O, S, Se) и элементами I, II, а также переходной группы (Mn, Ni, Co). Определены оптимальные термодинамические условия молекулообразо-

вания и установлена кинетика этого процесса в зависимости от параметров примесных атомов и условий технологического легирования.

На рис. 1 представлена зависимость удельного сопротивления образцов Si *p*-типа с исходным удельным сопротивлением $\rho = 10$ Ом·см, последовательно легированных Mn и S, а также одновременно Mn и S, отожженных при различных температурах и условиях. Как видно из рисунка, Si, легированный S, с увеличением температуры увеличивает свое удельное сопротивление и при $T = 950^\circ\text{C}$ приобретает *n*-тип проводимости; дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к уменьшению удельного сопротивления образцов, а при отжиге $T \sim 1200^\circ\text{C}$ образцы имеют $\rho = 1$ Ом·см. Эти данные хорошо согласуются с литературными, показывающими донорный характер S в кремнии. Кривая 2 на рис. 1 показывает изменение удельного сопротивления образцов Si, легированных Mn при различной температуре. Как видно, здесь также с ростом температуры отжига удельное сопротивление материала растет, и он меняет тип проводимости при $T = 1050^\circ\text{C}$, дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к уменьшению удельного сопротивления материала и приобретению *n*-типа проводимости.

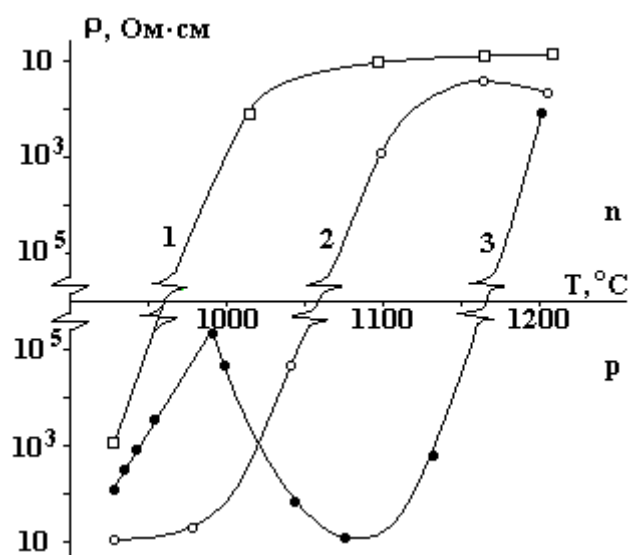


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления образцов $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$, $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}, \text{Mn}\rangle$ от температуры диффузии марганца: 1 – повторный отжиг $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}\rangle$; 2 – $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$; 3 – $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}, \text{Mn}\rangle$

Эти результаты также подтверждают донорный характер Mn в кремнии. Интересные результаты получены в образцах, легированных одновременно Mn и S (кривая 3). Как видно, с ростом температуры отжига также наблюдается рост удельного сопротивления материала, и оно имеет максимум при $T = 1000^\circ\text{C}$. При этом образцы не меняют тип проводимости и остаются *p*-типа. А дальнейший рост температуры отжига приведет не к увеличению удельного сопротивления материала, как в случае Si, легированного Mn или S, а, наоборот, – к его уменьшению, а при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ материал приобретает свой исходный тип проводимости и удельное сопротивление, то есть как будто в образцах не существуют примесные атомы Mn и S. При дальнейшем увеличении температуры отжига $T > 1100^\circ\text{C}$ удельное сопротивление образцов опять растет, и при $T = 1160\text{--}1170^\circ\text{C}$ меняется тип проводимости и образцы приобретают *n*-тип проводимости, затем с ростом температуры удельное сопротивление образцов уменьшается и при $T = 1200^\circ\text{C}$ практически совпадает с удельным сопротивлением образцов, легированных только Mn. Поведение кремния, легированного S и Mn при температуре отжига $T = 1100^\circ\text{C}$, исследовано также методами ЭПР, активационного анализа. Результаты этих исследований показали, что в объеме кремния не происходит никакого геттерирования примесных атомов S и Mn и спектр ЭПР отдельных атомов S и Mn в этих образцах отсутствует. Спектр поглощения образцов Si, легированных S и S-Mn, показал, что область примесного поглощения связана с атомами S в кремнии. В образцах кремния, легированных Mn и S, область примесного поглощения отсутствует. На основе этих результатов установлено, что между атомами S и Mn в кремнии в области температур $T = 1080\text{--}1100^\circ\text{C}$ происходит интенсивное молекулообразование.

На рис. 2 показано изменение удельного сопротивления образцов кремния, легированного Zn; кремния, легированного S, а также кремния, легированного S и Zn одновременно, в зависимости от температуры отжига. Как видно из рисунка, в этом случае поведение кремния, легированного S, такое же, как на рис.1, а удельное сопротивление образцов кремния, легированного Zn, существенно не ме-

няется в зависимости от температуры отжига, все время остается *p*-типа с удельным сопротивлением $\rho \approx 10$ Ом·см. Эти данные свидетельствуют о том, что Zn в кремнии является акцепторной примесью. В образцах, легированных одновременно Zn и S, с ростом температуры отжига удельное сопротивление увеличивается и достигает своего максимального значения при $T=1025-1030^\circ\text{C}$, затем с ростом температуры оно уменьшается, а при $T = 1090-1100^\circ\text{C}$ образцы практически приобретают свое исходное удельное сопротивление. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к росту ρ образцов. Такое поведение удельного сопротивления образцов, легированных Zn и S, можно объяснить следующим образом: рост удельного сопротивления в области температур $T = 975-1025^\circ\text{C}$ в основном связан с образованием донорных уровней примеси S в кремнии, в области $T = 1025-1100^\circ\text{C}$ начинается образование молекул между атомами Zn и S. Оптимальная температура образования молекул между ними $T = 1090-1100^\circ\text{C}$, при этом практически все введенные примесные атомы участвуют в образовании комплексов, а при $T > 1100^\circ\text{C}$ начинается частичный распад этих комплексов и опять возрастает роль S в кремнии.

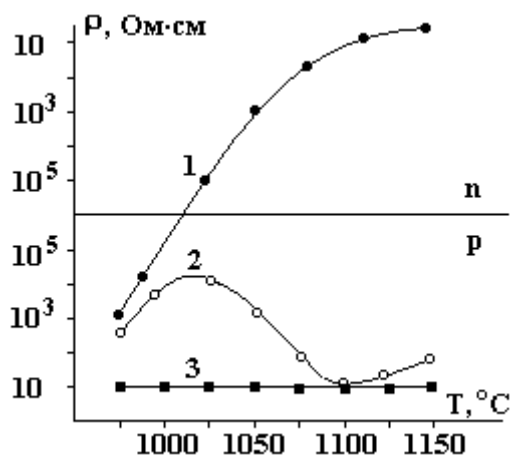


Рис. 2. Изменения параметров образцов $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}\rangle$, $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}, \text{Zn}\rangle$ и $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Zn}\rangle$ при различных температурах: 1 – $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}\rangle$; 2 – $\text{Si}\langle\text{B}, \text{S}, \text{Zn}\rangle$; 3 – $\text{Si}\langle\text{B}, \text{Zn}\rangle$

Результаты исследований кремния, легированного одновременно S и Cd, показали, что в этом случае эффективной температурой образования комплексов между атомами S и Cd в кремнии является $T=720^\circ\text{C}$. При этой температуре практически все введенные атомы S и Cd участвуют в образовании молекул. На основе экспериментальных результатов определены энергии образования молекул MnS, ZnS и CdS в решетке кремния, которые составляют 220, 177 и 145 кЖ/моль соответственно.

Основной задачей является управление концентрацией таких комплексов молекул в кремнии и определение закономерности их распределения. Экспериментально установлено, что, используя специальную технологию, можно достичь легирования кремния примесью S с достаточно большой концентрацией (в основном в приповерхностной области кремния с глубиной до 1 мкм) $N_S \sim 5 \cdot 10^{17} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Затем эти образцы легируются дополнительно в отдельности Zn, Mn и Cd. Показано, что наличие большой концентрации S в приповерхностной области кремния существенно увеличивает растворимость примесей Zn, Mn и Cd. В настоящее время получены материалы с управляемыми концентрациями молекул ZnS, CdS и MnS в кремнии.

При этом в качестве исходного материала использован кремний *p*-типа с $\rho=0,5-1$ Ом·см. После диффузии примесей Zn, S; Cd, S; и Mn, S и обработки этих образцов в вакууме при определенном низкотемпературном отжиге с определенным временем выдержки удалось создать на поверхности кремния слои толщиной $d=0,1-5$ мкм, обогащенные молекулами CdS, ZnS и MnS. Результаты исследования показали, что эти слои имеют *n*-тип проводимости с удельным сопротивлением от 0,06 до 3–4 Ом·см в зависимости от типа молекул и условий дополнительной термообработки. Объем образца сохраняет свой тип проводимости (*p*-тип) и исходные электрофизические параметры. Таким образом, образуется *n-p* – структура. В табл. 2 приведены значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания структур, полученных после диффузии Cd и S и термообработки их при различных температурах. Как видно из таблицы, после диффузии напряжение холостого хода, а также ток короткого замыкания имеют достаточно низкие значения. После термообработки этих структур при $T = 650^\circ\text{C}$ в течение нескольких минут значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания существенно улучшаются. При дальнейшем увеличении температуры низкотемпературного от-

жиги параметры структур существенно улучшаются и достигают максимального значения при $T = 700^\circ\text{C}$. Следует отметить, что при этом, несмотря на невысокие значения напряжения холостого хода, ток короткого замыкания существенно увеличивается. Полученные данные в десятках образцов показали, что действительно в таких структурах значение тока короткого замыкания значительно больше, чем в обычных фотоэлементах на основе кремния. Дальнейшее увеличение температуры низкотемпературного отжига приводит к ухудшению параметров таких структур. При этом самые низкие значения получены после отжига при $T = 800^\circ\text{C}$. А при $T > 800^\circ\text{C}$, хотя наблюдается некоторое улучшение параметров, они хуже, чем при термообработке $T = 700^\circ\text{C}$. Аналогичные исследования проведены для структур, полученных после диффузии Zn и S, а также Mn и S. Результаты исследования показали, что, подбирая условия диффузии (температуру, время), а также условия последующей термообработки (температуру, время), можно управлять не только толщиной обогащенного слоя, но также существенно варьировать их электрофизические свойства и на их основе – параметры готовых структур.

Таблица 2. Значения напряжения холостого хода и тока короткого замыкания структур, полученных после диффузии Cd и S и термообработки при различных температурах

$U_{\text{хх}}, \text{В}$	$I_{\text{кз}}, \text{мА/см}^2$	Условия термообработки
0,3–0,35	18–20	После диффузии, без дополнительного отжига
0,39–0,41	30–32	Дополнительный отжиг при 650°C
0,47–0,51	47–49	// - // при 700°C
0,23–0,25	10–12	// - // при 800°C
0,48–0,51	30–32	// - // при 850°C

Нам кажется, это весьма интересное технологическое решение, позволяющее создать как на поверхности, так и на определенной глубине слои с обогащенными квазинейтральными молекулами (атомы $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$) с управляемой концентрацией и расположением, открывает новые возможности для разработки различных структур, в частности более совершенных гетероструктур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахадирханов М.К., Аскарлов Ш.И., Норкулов Н. Некоторые особенности взаимодействия примесных центров с глубокими донорными уровнями в кремнии // Физика и техника полупроводников. 1987. Т. 21. № 8. С.1456–1459.
2. Бахадирханов М.К., Аскарлов Ш.И., Норкулов Н. О стабильности комплексов, образованных серой и марганцем в кремнии // Известия АН СССР «Неорганические материалы». 1989. Т. 25. № 7. С.1202–1203.
3. Бахадирханов М.К., Аскарлов Ш.И., Норкулов Н. Химически связанные комплексы с участием быстродиффундирующих примесей в кремнии // Известия АН СССР «Неорганические материалы». 1990. Т.26. №10. С.2005–2008.
4. Bakhadirkhanov M.K., Askarov Sh.I., Norkulov N. Some features of chemical interaction between a fast diffusing impurity and a croup VI element in silicon // Phys. solid. stat. 1994. Т. 142. P. 339–346.
5. Бахадирханов М.К., Аскарлов Ш.И., Норкулов Н., Сражеев С.Н., Тошбоев Т.У. Влияние быстродиффундирующих примесей на кинетику генерации термодоноров в кремнии при $300\text{--}500^\circ\text{C}$ // Физика и техника полупроводников. 1996. Т. 29. № 8. С. 1396–1403.

Поступила 27.01.05

Summary

The article is devoted to the investigation of molecule formation between impurity atoms of VI group elements (S, Se) and elements of I,II group as well as with elements of transient group, inserted in the crystal lattice of silicon. Thus, molecules being formed, are electrically neutral. Optimal thermodynamic conditions and kinetic of the process of structures' formation with quantum dots of $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ are described. The possibilities of prospective use of the obtained materials for enhanced solar cells are also described.