УДК 538.911:538.971

СОСТАВ КРЕМНИЯ, СОВМЕСТНО ЛЕГИРОВАННОГО АТОМАМИ ГАЛЛИЯ И ФОСФОРА

© 2024 г. Н. Ф. Зикриллаев[a, *], С. В. Ковешников[a], Х. С. Турекеев[a, **], Б. К. Исмайлов[a]

[a]Ташкентский государственный технический университет, Ташкент, 100095 Узбекистан
*e-mail:zikrillaev@mail.ru
**e-mail:axmet-8686@mail.ru

Поступила редакцию 18.12.2022 г.
После доработки 29.02.2023 г.
Принята к публикации 29.02.2023 г.

Экспериментально исследованы морфология и состав поверхности кремния с помощью сканирующего электронного микроскопа, рентгенофазового анализа и различные пики в спектре комбинационного рассеяния. Исследованы спектральные характеристики кремния, легированного примесными атомами фосфора и галлия. Показано, что в решетке кремния, легированной одновременно атомами галлия и фосфора, примесные атомы образуют бинарные комплексы. Экспериментальное определение концентрации примесных атомов галлия и фосфора позволило выявить значительное увеличение концентрации галлия, по сравнению с его фундаментальной растворимостью в кремнии. Показано, что достаточно большая концентрация таких элементарных ячеек может привести к существенному изменению электрофизических параметров кремния, т.е. возможности получения нового материала на основе кремния.

Ключевые слова: кремний, диффузия, температура, фосфор, галлий, структура, бинарные комплексы, фундаментальные параметры.

DOI: 10.31857/S1028096024010128, **EDN:** DHIPJU

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время многие ученные и специалисты проводят интенсивные исследования полупроводниковых материалов, содержащих нанокластеры и наноструктурированные области, для использования их в фотоэнергетике. Однако до настоящего времени в этом направлении заметных успехов еще не достигнуто [1–4]. Анализ литературных данных показал, что в основном это связано, с одной стороны, с достаточно сложной технологией формирования структуры из примесных атомов на поверхности и в объеме полупроводника, требующей дорогостоящего и сложного оборудования. С другой стороны, в качестве исходного материала используют в основном дорогие и технологически сложные в получении полупроводниковые соединения типа $A^{III}B^{V}$. Поэтому можно предполагать, что даже при достаточно успешном получении таких материалов задача широкомасштабного использования их в качестве основного материала для изготовления приборов и устройств в оптоэлектронике, фотоэнергетике и других областях науки и техники останется не решенной. Для решения этих проблем необходимо выбрать полупроводниковые материалы с более дешевой и хорошо освоенной воспроизводимой технологией получения. К таким материалам относится кремний, который является не только основным материалом электроники, но и имеет отработанную технологию получения монокристаллических пластин большого размера и воспроизводимыми электрофизическими параметрами [5–8].

Целью настоящей работы является получение бинарных элементарных ячеек в решетке кремния, исследование их структурных свойств и спектральных характеристики.

ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала был использован промышленный монокристаллический кремний марки КЭФ-1, выращенный методом

Чохральского, в котором концентрация фосфора составляла N_P ~4×10^{15} см$^{-3}$. Содержания кислорода в этих материалах было равно: N_{O_2} = (4–5)$\times10^{17}$ см$^{-3}$, плотность дислокаций составляла порядка N_D ~10^3 см$^{-2}$. Для диффузии были подготовлены прямоугольные пластинки размером ~1×5×10 мм. Диффузия примесных атомов (фосфора и галлия) в кремнии осуществлена из порошкообразной смеси фосфида галлия при температуре T = 1250°C течение t = 2 ч в вакуумированных кварцевых ампулах. После диффузии поверхность всех образцов очищали методом химического травления в растворе HF и NH_4F. Итоговые образцы обладали n-типом проводимости.

Структурные исследования кремния, легированного атомами фосфора и галлия, проводили на рентгеновском дифрактометре Ultima IV (Япония) (с использованием излучения CuK_α). Напряжение на трубке составляло 60 кВ, ток 40 мА. Диапазон сканирования 2θ (–3°–162°), скорость сканирования 2 град/мин, шаг 0.01°.

Методом комбинационного рассеяния света, благодаря закономерностям изменения спектров, можно получить информацию о составе основных элементов исследуемого объекта. Спектроскопия комбинационного рассеяния или рамановская спектроскопия является быстрым неразрушающим методом анализа, позволяющим определить ряд характеристик, в том числе элементный состав материала в зависимости от формы и положения пиков рáмановского рассеяния.

Исследование образцов проводили с использованием установки для рамановской спектроскопии SENTERRA II производства компании Bruker (Германия). Для анализа применяли полупроводниковый лазер с длиной волны излучения λ = 785 нм. В процессе измерения использовали дифракционную решетку с периодом 1200 линий/мм.

Шероховатость поверхности образцов измеряли на атомно-силовом микроскопе CoreAFM в контактном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 представлены результаты исследования образцов кремния после диффузии примесных атомов галлия и фосфора с помощью растрового электронного микроскопа TESCAN MIRA 3. Установлено, что после диффузии примесных атомов на поверхности кремния соотношение концентрации примесных атомов галлия и фосфора составляет 1:1.

Наличие достаточно большой концентрации положительно заряженных атомов фосфора (P^+) практически создает электрические потенциалы, распределенные от поверхности кристалла по глубине образца в кремнии, что стимулирует повышение количества атомов галлия в процессе диффузии, которые в кремнии действуют как акцепторная примесь в виде отрицательного иона Ga^-.

На рис. 2 представлена рентгенограмма кремния, легированного атомами фосфора и галлия. Как видно, в дифракционной картине

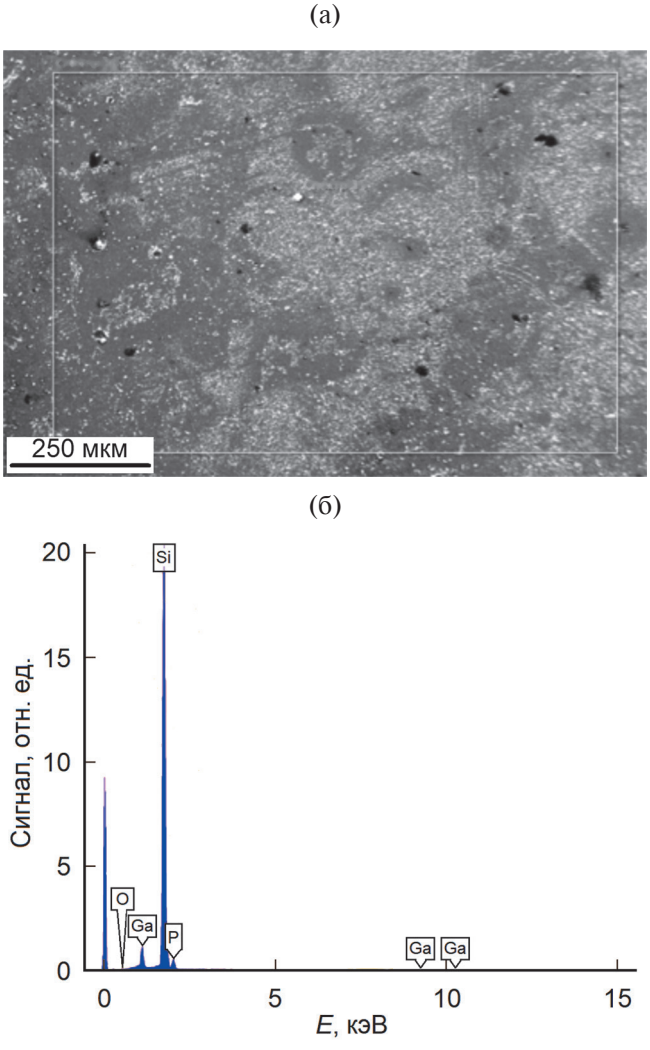

Рис. 1. Морфология (а) и состав (б) приповерхностного слоя образца кремния после диффузии примесных атомов фосфора и галлия по данным растровой электронной микроскопии. Элементный состав образца по результатам анализа: Si 86.2(8); Ga 9.2(9); P 4.2(2); O 0.4(2) вес. %.

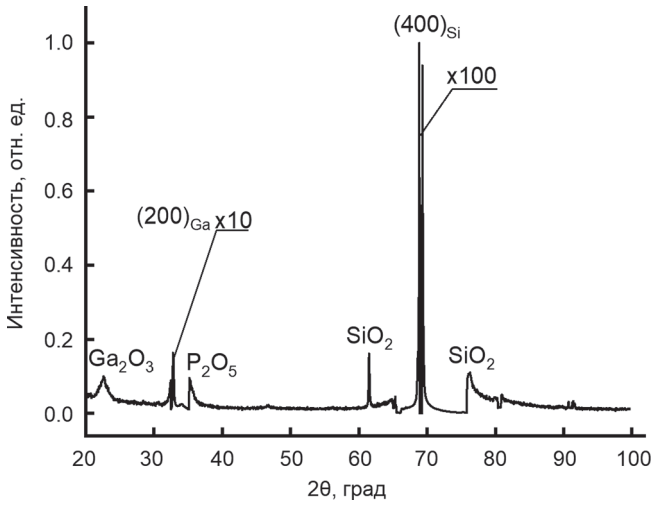

Рис. 2. Рентгенограмма кремния, легированного атомами фосфора и галлия. На графике отмечено, каким фазам соответствуют найденные рефлексы. Рефлексы 200_{GaP} и 400_{Si} показаны в увеличенном масштабе.

присутствуют несколько рефлексов различной интенсивности. На рентгенограмме присутствуют серии рефлексов $h00$ с большой интенсивностью, соответствующих разным фазам: 200_{GaP} с $d/N = 0.546$ нм и 400_{Si} с 0.27 нм (где d – межплоскостное расстояние, N – порядок отражения). Сравнительно узкий пик большой интенсивности 400_{Si} (4×10^5 импульс/с) соответствует основной матрице из атомов кремния [9–12].

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света позволяет получить информацию о связях между атомами, характерных частотах фононов, силовых константах межатомных связей, о фонон-фононном и фонон-электронном взаимодействиях. На рис. 3 представлен спектр комбинационного рассеяния в чистых образцах промышленного монокристаллического фосфида галлия марки ФГЭЧ-1-17. Анализ спектров, полученных при температуре $T = 300$ K, позволяет предположить, что наблюдаемые пики при значениях волнового числа ~363 и ~403 см$^{-1}$ соответствуют атомам фосфида галлия. Этот вывод подтвержден результатами, которые были получены авторами работ [13, 14].

На рис. 4 представлен спектр комбинационного рассеяния света образца монокристаллического кремния, легированного атомами фосфора и галлия, полученный при температуре $T = 300$ K, в нем присутствуют пики при 365, 404 и 515 см$^{-1}$. Сдвиг первых двух соответствующих максимумов в фосфиде галлия на частоты 363 и 403 см$^{-1}$, возможно, обусловлен влиянием комбинации поперечных акустических фононов и поперечных оптических фононов. Линия при 404 см$^{-1}$ обусловлена поверхностными фононами. Эти результаты согласуются с данными, приведенными авторами в работах [15–18].

Исследование морфологии поверхности методом атомно-силовой микроскопии (рис. 5) проведено для образцов кремния, легированного атомами фосфора и галлия, а также для образцов кремния, легированного только ато-

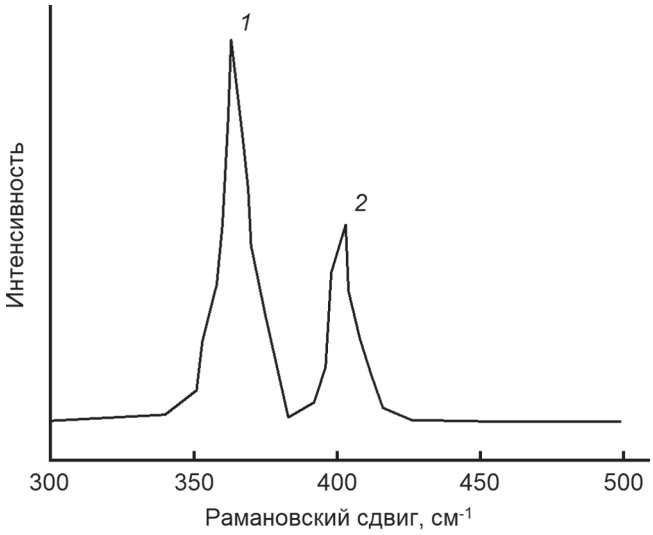

Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического фосфида галлия. Максимумы соответствуют поперечным (*1*) и продольным (*2*) оптическим фононам.

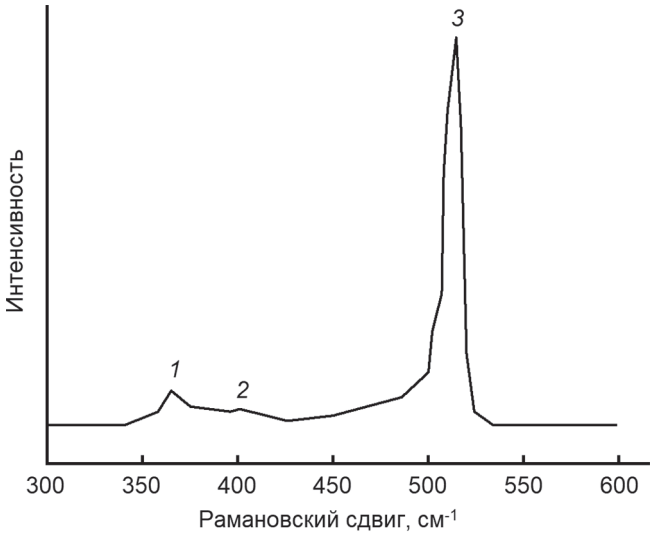

Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния образца монокристаллического кремния, легированного атомами фосфора и галлия. Максимумы соответствуют поперечным (*1*) и продольным (*2*) оптическим фононам и взаимодействию Si–Si (*3*).

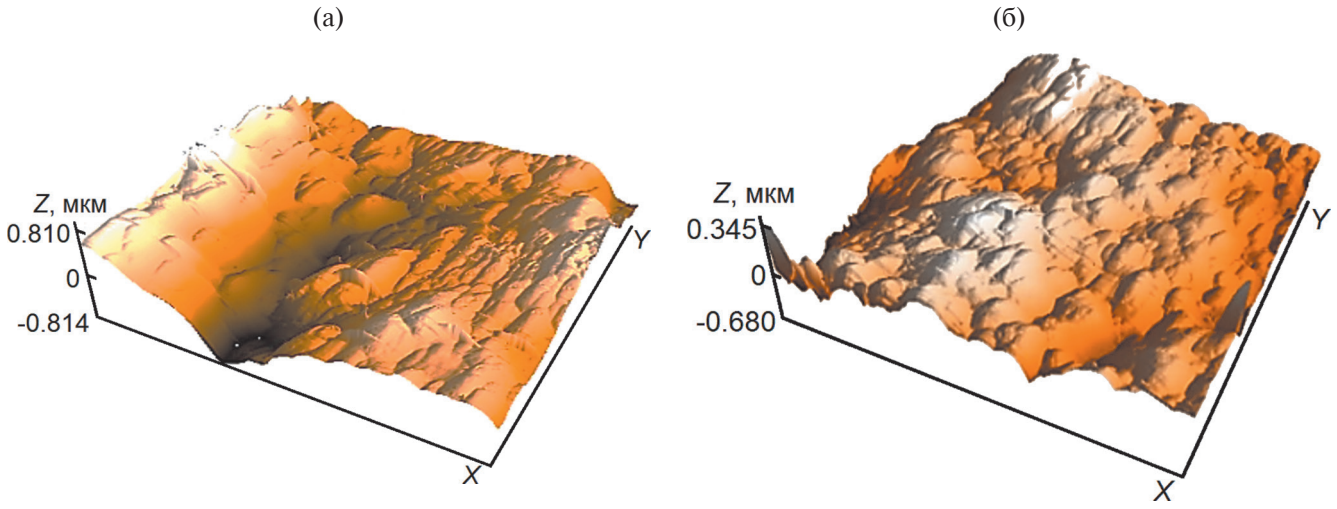

Рис. 5. Изображения поверхности кремния, легированного атомами фосфора и галлия (а), и кремния, легированного атомами только фосфора (б), полученные методом атомно-силовой микроскопии. Размер поля сканирования равен 10×10 мкм.

мами фосфора. Неровности рельефа образцов кремния связанны с концентрацией комплексов примесных атомов фосфора и галлия. Из изображений видно, что формирование островков на основе примесных компонентов на поверхности кремния, легированного атомами фосфора и галлия (рис. 5а), увеличивает средний размер шероховатости, по сравнению с образцами кремния, легированного атомами только фосфора (рис. 5б), в ~1.6 раза [19–21].

На рис. 6 показана спектральная зависимость тока короткого замыкания полученных структур с *p*–*n*-переходом на основе кремния, легированного только атомами фосфора (кривая *1*) и легированного молекулами фосфида галлия (кривая *2*). Установлено, что спектральная зависимость тока короткого замыкания в структурах, в которых были сформированы комплексы типа $Ga^{-}P^{+}$ в кристаллической решетке кремния, существенно отличается значениями тока короткого замыкания в образцах легированного только фосфором. В этом случае наблюдается существенный сдвиг длинноволновой границы чувствительности солнечного элемента, изготовленного на основе кремния, легированного фосфидом галлия в интервале энергии падающих фотонов $h\nu = 1.12–2.70$ эВ.

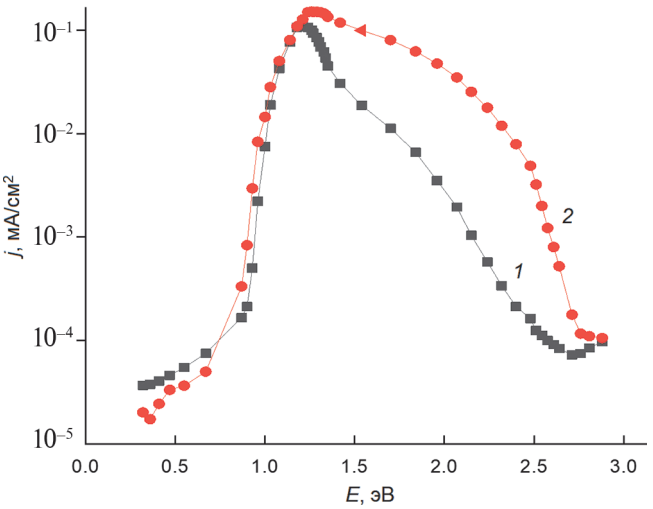

Рис. 6. Спектральная зависимость тока короткого замыкания образцов кремния, легированного только атомами фосфора (*1*) и легированного молекулами фосфида галлия (*2*).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальное определение концентрации примесных атомов галлия и фосфора с помощью растрового электронного микроскопа показывает значительное увеличение концентрации галлия, по сравнению с его фундаментальной растворимостью в кремнии. Такое увеличение может быть объяснено образованием комплексов, состоящих из атомов фосфора и галлия. Аналогичные результаты были получены при исследовании образцов методом рентгенофазового анализа, были зарегистрированы рефлексы, которые соответствуют комплексам фосфида галлия и атомарного кремния. Из полученных результатов исследований методом атомно-силового микроскопии установлено, что в образцах кремния, легированного ато-

мами фосфора и галлия, увеличивается средний размер шероховатости поверхности, который связан с образованием фосфида галлия.

Таким образом, на месте однородного кристалла кремния формируется множество новых разнообразных нанокристаллов. Каждый из таких новых сформированных нанокристаллов имеет свои собственные энергетические связи, подвижности носителей заряда и зонную структуру. Это означает, что на основе исходного кремния создается новый материал, свойства и параметры которого существенно отличаются друг от друга, а самое главное – каждый из них дает свои вклад в общие электрические, фотоэлектрические и оптическое свойства [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе анализа методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, комбинационного рассеяния и спектральной зависимости тока короткого замыкания можно однозначно сказать, что после диффузии примесных атомов фосфора и галлия в кремний на поверхности образуются частицы, состоящие из атомов фосфора и галлия с соотношением 1:1. Эти результаты можно объяснить тем, что при диффузии примесных атомов фосфора и галлия образуется новая бинарная элементарная ячейка типа Si_2GaP на поверхности кристаллического кремния (рис. 7) [23, 24].

Это означает, что на основе исходного монокристаллического кремния можно получить новый материал с уникальными электрофизическими и оптическими параметрами, свойства и фундаментальные параметры которого существенно отличаются от исходного кремния и чистого соединения фосфида галлия. В этом случае предполагаемая зонная структура итогового материала представлена на рис. 8 и проявляет собой гетероваризонную структуру, при поверхности кремния появляется новый материал с большими запрещенными зонами, чем в кремнии, которые могут играть роль широкозонного окна. Поэтому такие материалы будут очень перспективны для будущего фотоэнергетики. Установлено, что в комплексах типа Si_2GaP каждый атом, участвующий в химической связи, дает свой вклад в образование нового материла с новыми электрическими, фотоэлектрическими и оптическими свойствами.

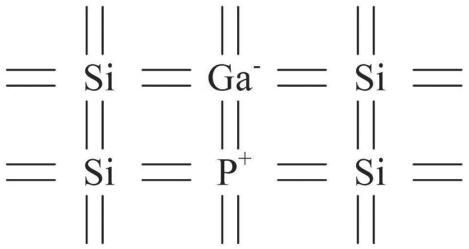

Рис. 7. Предложенная бинарная элементарная ячейка типа Si_2GaP в кремнии.

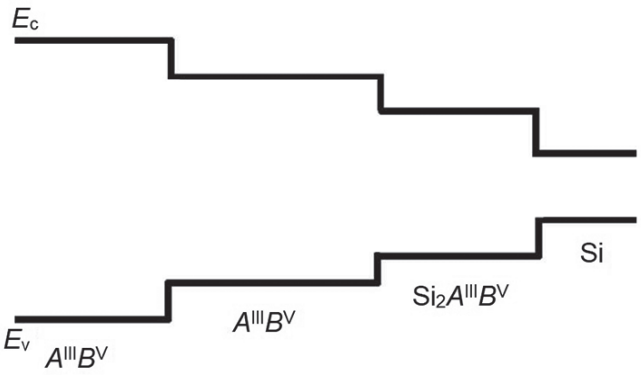

Рис. 8. Зонная структура кремния с обогащенными бинарными элементарными ячейками $Si_2A^{III}B^{V}$.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в рамках научного проекта-54 (фундаментальный проект) 21101836.

Конфликт интересов. Авторы заявляют, что у них нет конфликтов интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Adachi S.* Properties of Semiconductor Alloys Group–IV, III–V and II–VI semiconductors. John Wiley & Sons, Ltd, 2009. 400 p.
2. *Saidov A.S., Saparov D.V., Usmonov Sh.N., Kutlimuratov A., Abdiev J.M., Kalanov M., Razzakov A.Sh., Akhmedov A.M.* // Adv. Condensed Matter Phys. 2021. https://doi.org/10.1155/2021/3472487
3. *Соболев М.С., Лазаренко А.А., Никитина Е.В., Пирогов Е.В., Гудовских А.С., Егоров А.Ю.* // ФТП. 2015. Т. 49. № 4. С. 569.
4. *Bakhadirkhanov M.K., Isamov S.B., Kenzhaev Z.T.* // Euroasian J. Semicond. Sci. Engineering. 2020. V. 2. № 5. P. 9.
5. *Бахадирханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Исамов С.Б., Турекеев Х.С., Валиев С.А.* // ФТП. 2022. Т. 56. № 2. С. 199. https://doi.org/10.21883/0000000000/
6. *Исмайлов К.А., Зикриллаев Н.Ф., Ковешников С.В., Косбергенов Е.Ж.* // ФТП. 2022. Т. 56. № 4. С. 438. https://doi.org/10.21883/FTP.2022.04.52200.9768/

7. *Абрамкин Д.С., Петрушков М.О., Путято М.А., Семягин Б.Р., Емельянов Е.А., Преображенский В.В., Гутаковский А.К., Шамирзаев Т.С.* // ФТП. 2019. Т. 53. № 9. С. 1167. https://doi.org/10.21883/FTP.2019.09.48118.01/
8. *Уваров А.В., Баранов А.И., Вячеславова Е.А., Каложный Н.А., Кудряшов Д.А., Максимова А.А., Морозов И.А., Минтаиров С.А., Салий Р.А., Гудовских А.С.* // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 14. С. 51. https://doi.org/ 10.21883/PJTF.2021.14.51189.18781
9. *Зайнабиддинов С.З., Саидов А.С., Бобоев А.Й., Усмонов Ж.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр, и нейтрон. исслед. 2021. № 1. С. 107. https://doi.org/10.31857/S1028096022120342
10. *Schneider K., Welter P., Baungarther Y., Hahn H., Czornomaz L., Seidler P.* // J. Light Wave Technol. 2018. V. 36. № 14. P. 2994.
11. *Feifel M., Rachow Th., Banick J., Ohlmann J., Janz S., Hermle M., Dimroth F., Lackner D.* // IEEE Journal of Photovoltaics. 2015. V. 6. № 1. P. 384. https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2478062
12. *Zhou A*. Analyse structurales de pseudo-substrats GaP/Si et d'hétérostructures CIGS/GaP/Si pour des applications photovoltaïques: Doctoral dissertation. INSA de Rennes, Français, 2019. 128 p.
13. *Xiong Q., Gupta R., Adu K.W., Dickey E.C., Lian G.D., Tham D., Fischer J.E., Eklund P.C.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2003. V. 3. № 4. P. 335.
14. *Заварицкая Т.Н., Караванский В.А., Квит А.В., Мельник Н.Н.* // ФТП. 1998. Т. 32. № 2. С. 235.
15. *Cano P., Ruiz C.M., Navarro A., Galiana B., Garsia I., Rey-Stolle I.* // Coatings. 2021. V. 11. P. 398.
16. *Жиляев Ю.В., Криволапчук В.В., Назаров Н., Никитина И.П., Полетаев Н.К., Сергеев Д.В., Травников В.В., Федоров Л.М.* // ФТП. 1990. Т. 24. № 7. С. 1303.
17. *Хожиев Ш.Т., Ганиев А.А., Ротштейн В.М., Косимов И.О., Муродкобилов Д.М.* // Международный научно-исследовательский журнал. 2020. Т. 98. № 8. С. 54. https://doi.org/10.23670/IRJ.2020.98.8.007
18. *Лунин Л.С., Лунина М.Л., Девицкий О.В., Сысоев И.А.* // ФТП. 2017. № 51. Т. 3. 403 с. https://doi.org/ 10.21883/FTP.2017.03.44216.8299
19. *Абрамкин Д.С., Петрушков М.О., Емельянов Е.А., Ненашев А.В., Есин М.Ю., Васев А.В., Путято М.А., Богомолов Д.Б., Гутаковский А.К., Преображенский В.В.* // ФТП. 2021. Т. 55. № 2. С. 139. https://doi.org/ 10.21883/FTP.2021.02.50500.9529
20. *Уваров А.В., Шаров В.А., Кудряшов Д.А., Гудовских А.С.* ФТП. 2022. Т. 56. № 2. С. 213. https://doi.org/ 10.21883/FTP.2022.02.51964.9748
21. *Бахадирханов М.К., Исамов С.Б.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 11. С. 1678. https://doi.org/ 10.21883/JTF.2021.11.51528.60-21
22. *Bakhadyrkhanov M.K., Kenzhaev Z.T., Koveshnikov S.V., Usmonov A.A., Mavlonov G.Kh.* // Neorganicheskie Materialy. 2022. V. 58. № 1. P. 3. https://doi.org/10.1134/S0020168522010034
23. *Зикриллаев Х.Ф., Аюпов К.С., Мавлонов Г.Х., Усмонов А.А., Шоабдурахимова М.М.* // ФТП. 2022. Т. 56. № 6. С. 528. https://doi.org/ 10.21883/FTP.2022.06.52582.9829
24. *Зикриллаев Н.Ф., Ковешников С.В., Исамов С.Б., Абдурахманов Б.А., Кушиев Г.А.* // ФТП. 2022. Т. 56. № 5. С. 495. https://doi.org/ 10.21883/FTP.2022.05.52352.9788

Composition of Silicon Jointly Doped with Impurity Atoms of Gallium and Phosphorus

N. F. Zikrillaev[1, *], S. V. Koveshnikov[1], X. S. Turekeev[1, **], B. K. Ismailov[1]

[1]Tashkent State Technical University, Tashkent, 100095 Uzbekistan
**e-mail:zikrillaev@mail.ru*
***e-mail:axmet-8686@mail.ru*

In this work, the morphology and composition of the silicon surface are experimentally studied using a scanning electron microscope, X-ray phase analysis, and various peaks in the Raman spectra. The spectral characteristics of silicon doped with impurity atoms of phosphorus and gallium have been studied. It was shown, that in the silicon lattice simultaneously doped with gallium and phosphorus atoms impurity atoms created binary complexes. Experimental determination of the concentration of gallium and phosphorus atoms made it possible to reveal a significant increase in the concentration of gallium, in comparison with its fundamental solubility in silicon. It is shown that a sufficiently large concentration of such elementary cells can lead to a significant change in the electrophysical parameters of silicon, i.e. the possibility of obtaining a new silicon-based material.

Keywords: silicon, diffusion, temperature, phosphorus, gallium, structure, binary complexes.