Особенности технологии и некоторые свойства гетероэпитаксиальных структур Si-Ge/Si

Б.М. Абдурахманов[*,1], Х.Б. Ашуров[1], Ш.К. Кучканов[1], С.Е. Максимов[1], С.Ж. Ниматов[2]

[1]Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, ул. Дўрмон йўли, 33, 100125, Ташкент, Узбекистан
[2]Ташкентский государственный технический университет имени И.А.Каримова, Университетская 4, 100095 Ташкент, Узбекистан

Получена 17.12.2020

*Corresponding author: e-mail: bogarab@mail.ru,Phone: +998-93-573-17-89

Экспериментально обнаружено появление термо-эдс на нагреваемых *p-n* гетероструктурах, содержащих на поверхности кремниевых подложек осажденные из газовой фазы плёнки твёрдого раствора Si-Ge, сильно легированные титаном. Появление термо-эдс объяснено тепловольтаическим эффектом, то есть генерацией носителей заряда за счёт поглощения субзонных фотонов с участием глубоких энергетических уровней, обусловленных как структурными дефектами Si-Ge плёнок, так и примесью титана. Показано, что при нагреве *p-n* структур до 800 К величина эдс составляет несколько мВ, а дополнительная локальная засветка поверхности приводит к увеличению тока в 15 раз.

Ключевые слова: генерация носителей заряда, тепловольтаический эффект, глубокие энергетические уровни, структурные дефекты, кремний-германиевые эпитаксиальные пленки, легирование примесью титана, термо-эдс.

The appearance of thermoelectric power on heated *p-n* heterostructures containing on the surface of silicon substrates the deposited films from a Si-Ge solid solution heavily doped with titanium was experimentally observed. The appearance of the thermoelectric power, even with uniform heating of the samples, had been explained by the thermal-voltaic effect, that is the generation of charge carriers due to the absorption of subband photons with the participation of deep energy levels caused by both structural defects of Si-Ge films and an impurity of titanium. It is shown that when the *p-n* structures are heated to 800 K, the emf is several mV, and the additional local illumination of the surface leads to an increase in the current by a factor of 15.

Keywords: generation of charge carriers, thermal-voltaic effect, deep energy levels, structural defects, silicon-germanium epitaxial films, titanium impurity doping, thermoelectric power.

I. Введение

Интерес к исследованию электрофизических свойств различных полупроводников при их нагреве обусловлен поиском приемлемых по доступности и стоимости новых термоэлектрических материалов, которые могли бы заменить дорогие и дефицитные традиционные на основе теллурида висмута и других редкоземельных элементов, причём даже не только в энергетических системах, сколько в бытовых термопреобразователях или в различных термочувствительных датчиках. В [1] описано возникновение аномально высоких термо-эдс у нагреваемых образцов поликристаллического кремния, а

точнее на *p-n* структурах, выполненных на подложках из мультикремния, представляющего собой вторичный литой поликристаллический кремний (ВЛПК) [2-4], изготавливаемый переплавом отходов производства кремния-сырца и монокристаллического кремния, в том числе с добавлением в шихту технического кремния (ТК) [5], или получаемый из подобной по составу шихты, но в процессе вытягивания по Чохральскому [6], а также на образцах, полученных зонной переплавкой ТК на солнечной печи [7]. Наблюдаемые при нагреве этих образцов аномально высокие значения коэффициента Зеебека объясняли проявлением тепловольтаического эффекта [1, 8], суть которого заключается в генерации носителей заряда за счет поглощения субзонных фотонов с участием глубоких энергетических уровней, обусловленных дефектами структуры, которыми изобилуют границы зерен как ВЛПК, так и переплавленного ТК. Другой источник глубоких уровней в ТК – это примеси типа Fe, Cu, Mn, Mg, Ti и др., всегда присутствующие в сырье и переходящие в образцы, имеющие мелкозернистую поликристаллическую структуру, в количествах, намного превышающих критическую концентрацию глубоких уровней 4×10^{18} $см^{-3}$, являющуюся, согласно [8, 9], обязательным условием для проявления тепловольтаического эффекта. Отметим, что указанный эффект по своей природе отличается от термовольтаического [10], обнаруженного на образцах сульфида самария SmS и объясняемого изменением валентности этого материала при нагреве.

II. Описание объекта и методов исследования

В качестве исследуемого материала были выбраны гетероструктуры Si-Ge/Si с легированными примесью титана до высоких концентраций Si-Ge пленками, полученными газофазной эпитаксией в системе $SiCl_4$-$GeCl_4$-$TiCl_4$-H_2 на Si подложках марок КДБ-10 и КДБ-40 соответственно с ориентацией (111) и (100). Структуры Si-Ge/Si были получены в условиях, аналогичных [11], минимизирующих попадание в растущую плёнку неконтролируемых примесей. Это позволяет более точно оценить влияние на упомянутые явления специально вводимой в процессе газофазного осаждения примеси титана, дающего глубокий энергетический акцепторный (E = 0.26 эВ) уровень в кремнии и неглубокий, тоже акцепторный, (E = 0.01 эВ) в германии на фоне влияния неизбежных специфических дефектов кристаллической структуры, характерных для эпитаксиальных слоев твердых растворов Si-Ge с содержанием Ge в концентрациях, превышающих несколько процентов. Описанные образцы нагревали и измеряли на них темновые ток короткого замыкания и напряжение холостого хода. Схемы размещения двух металлических контактов при измерении *p-n*-структур Si-Ge:Ti/Si показаны на рис. 1.

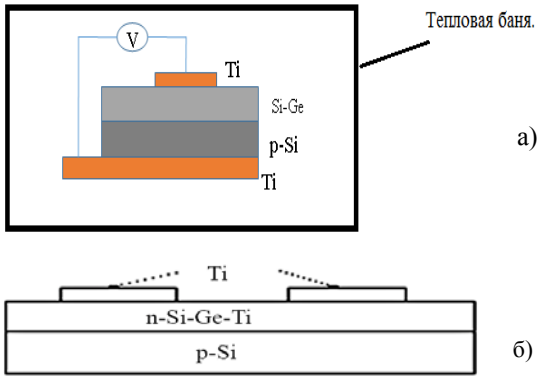


Рисунок 1. Схема измерения образцов при нагреве.

Видно, что в варианте (*а*) один из макроскопических контактов из титана размещен на свободной поверхности пленки Si-Ge, а второй прижат к тыльной поверхности Si подложки. В варианте (*б*) оба титановых контакта находятся на поверхности плёнки. Большинство измерений термо-эдс и тока короткого замыкания были проведены в условиях обеспечения равномерного нагрева и последующего плавного охлаждения всей системы, приведенной на рис. 1, в температурном диапазоне от 300 К до 900 К. Для обеспечения надлежащей точности температурные измерения выполняли, согласно рис. 1, в теплоизолированной камере типа «тепловая баня», представляющей собой электропечь с манипуляторами и средствами измерения температуры, размещёнными в электро-, магнито- и теплоизолированном корпусе [12]. Плёночные *p-n* структуры Si-Ge:Ti/Si измеряли также в условиях одновременного нагрева и освещения со стороны пленки монохроматическим светом с λ = 0.886 мкм, соответствующим максимуму на кривых спектральной чувствительности U_{xx} и $I_{кз}$ данных структур.

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.

III. Описание и анализ результатов

Результаты измерений показали, что в структурах, вблизи металлургической границы пленка-подложка, возникают *p-n* переходы, обусловленные остаточным содержанием фосфора в исходных тетрахлориде кремния $SiCl_4$ и тетрахлориде германия $GeCl_4$. В частности, содержание галогенида фосфора в исходном тетрахлориде кремния было на уровне, при котором удельное сопротивление выращенных из него монокристаллических, эпитаксиальных и сравнительно бездефектных плёнок не превышало 20 Ом·см [13]. Удельное сопротивление эпитаксиальных плёнок Ge, выращенных из использованного в экспериментах тетрахлорида германия, не превышало 1–2 Ом·см [14].

Вольтамперные характеристики (ВАХ), снятые при размещении обоих контактов на поверхности пленки (рис. 2 (*б*)), указывают на отсутствие выпрямления, по крайней мере, в диапазоне приложенных значений напряжения ±10 вольт, а различие наклонов ВАХ, измеренных при разных температурах, указывает на ее влияние на сопротивление пленок. Абсолютные значения генерируемых токов и напряжений, снятых на структурах по схеме измерения рис. 1 (*а*), и на плёнках по схеме рис. 1 (*б*) в указанном температурном диапазоне оказались выше, чем полученные в [15], где также измерялись свойства нагреваемых варизонных образцов Si-Ge.

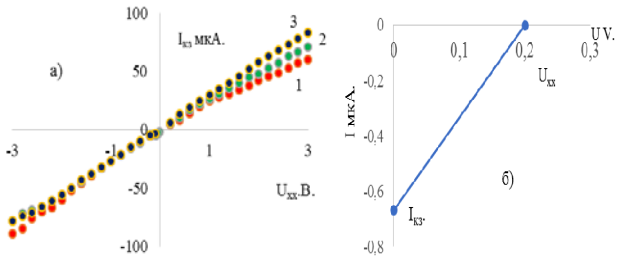


Рисунок 2. Вольт-амперные характеристики, снятые при размещении контактов на поверхности Si-Ge:Ti плёнки по схеме рис. 1(*б*); *а*) ВАХ при температуре: *1* – 300 K, *2* – 350 K, *3* – 400 K; *б*) ВАХ в IV квадранте.

Необходимо отметить, что при этом температурный ход величины тока и напряжения в нашем случае также резко отличается от наблюдаемых в [15]. Так, семейство темновых ВАХ (рис. 2а), снятых при разных температурах, представляет собой веер кривых (квазипрямых вблизи начала координат) с разным наклоном, из которых только одна, снятая при 300 K, проходит через начало координат. Остальные кривые через начало координат не проходят, отсекая на осях *U* и *I* в IV квадранте (см. рис. 2б) значения темновых U_{xx} и $I_{кз}$, соответствующие данной температуре нагрева, что, во-первых, указывает на естественную для полупроводников зависимость сопротивления от температуры, а во-вторых, смещение кривых ВАХ нагретых образцов от начала координат указывает на наличие факта генерации носителей заряда обоих знаков, который и обусловливает возникновение термо-эдс, т.е. темновое U_{xx}, а при ее замыкании на нагрузку протекание темнового тока.

Анализ полученных данных и их сопоставление с результатами измерений на поликристаллических кремниевых образцах различного технологического происхождения показывает, что наличие в запрещённой зоне измеряемых плёнок Si-Ge:Ti глубоких уровней, обусловленных примесью титана, оказывает влияние на процессы генерации носителей заряда и величину ЭДС, но, по-видимому, не является решающим. Видимо, в соответствии с [8], достижение необходимой критической концентрации глубоких уровней не связано только лишь с примесными атомами Ti и может быть, вообще говоря, различным. Влияние на упомянутые процессы оказывают и собственные дефекты [16, 17] в такого типа структурах, к числу которых, априори, необходимо отнести характерные дефекты упаковки, дислокации и т.д., присущие кремниевым пленкам, плотность которых в исследуемых образцах составляет $\sim 10^4$–10^6 см^2, а также макродефекты и всевозможные кристаллографические нарушения, характерные для решетки Si-Ge, обусловленные различием размеров составляющих их атомов германия и кремния. Это, несомненно, должно влиять на генерацию и перенос носителей заряда и соответственно на электрофизические характеристики образцов. Так, из спектральных характеристик (рис. 3а,б), снятых при 300 K, видно, что имеет место сдвиг максимума спектральной чувствительности в сторону более длинных волн, а появление «инверсии», т.е. изменение полярности $I_{кз}$ и U_{xx} наблюдается при длинах волн светового излучения, превышающих $l \geq 1.2$ мкм.

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.

Эффект «инверсии» наблюдался ранее в *p-n*-структурах, изготовленных из мелкозернистого (*d* зёрна менее 10 мкм) поликристаллического кремния [18], а также в поликристаллических структурах для солнечных элементов различного технологического происхождения, включая структуры на основе ВЛПК [2], облученных быстрыми электронами с $E \sim 1$ МэВ [19]. «Инверсию» на спектральной характеристике в [18]

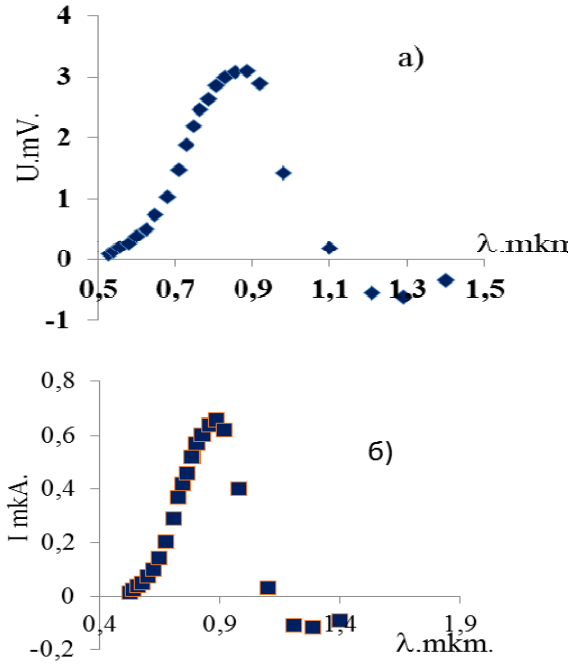


Рисунок 3. Спектральные зависимости U_{xx} (*а*) и $I_{кз}$ (*б*) кремний-германиевой *p-n*-структуры, осаждённой на поверхности КДБ-40(100), снятые при комнатной температуре.

связывали с возникновением барьера, обусловленного границами зерен в поликристаллических образцах, а в случае структур, облучённых быстрыми электронами [7, 19], еще и с высокой концентрацией наведённых радиацией дефектов, поскольку измерения таких структур намеренно вели как до отжига, так и после отжига упомянутых дефектов; из сопоставления результатов этих измерений была выявлена определенная корреляция. В нашем случае, очевидно, имеет место ситуация, подобная ранее описанной. А именно, полученные плёнки имеют сильно нарушенную поликристаллическую структуру (рис. 4), первопричиной которой является несоответствие размеров кристаллических решеток Si-Ge, проявляющееся даже при намного меньшем, чем в нашем случае, 5% содержании Ge в Si пленке, а также высокая ($\sim 10^{20}$ см$^{-3}$) концентрация примеси Ti, приводящая к появлению специфических дефектов структуры с высокой их плотностью. Возможно, что может возникать и сверх суммарный эффект, опять-таки вызванный дефектностью структуры плёнок, обусловленной указанными причинами.

На рис. 4 приведены данные, иллюстрирующие типичную морфологию поверхности исследуемых плёнок. Видно, что поверхность изобилует специфическими макроскопическими дефектами, возникающими на начальном этапе роста на металлургической границе и прорастающими через всю толщу наращенной Si-Ge пленки.

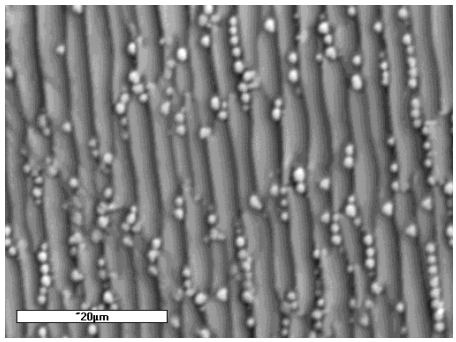


Рисунок 4. Микрофотография поверхности *n*-типной плёнки, полученной газофазным осаждением на поверхности подложки КДБ-10 (100). Растровый электронный микроскоп JEOL JXA-8800R, увеличение 2500.

Микроскопические исследования показали, что осаждённые плёнки Si-Ge имеют одинаковый на всей поверхности рельеф, распределение дефектов однородно и не зависит от толщины плёнок в пределах от 4 до 10 мкм. Анализ поверхности плёнок на растровом электронном микроскопе JEOL JXA-8800R подтверждает данные оптической микроскопии и свидетельствует, что разброс толщины пленок по площади не превышает нескольких процентов. Элементный анализ состава полученных пленок, проведенный также на JEOL JXA-8800R, дал следующие результаты: Si – 89.69%, Ge ~10.30%, Ti ~0.01%, причём отличия в стехиометрическом составе у различных плёнок состоят в изменении относительного содержания германия в пределах ±5% от среднего значения.

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.

На рис. 5 a,b приведены данные, иллюстрирующие совместное влияние нагрева и локальной засветки поверхности структур Si-Ge:Ti/Si со стороны пленки. Эта методика, основанная на использовании перемещаемого по поверхности «светового зонда» малого диаметра, ранее применялась нами для изучения активности границ зёрен поликристаллического кремния [20], что позволило осуществить ряд тонких экспериментов на этом физически интересном материале, результаты которых описаны в [21].

В данных экспериментах методика была модифицирована, а именно, при локальной засветке поверхности образцов использовалось излучение с заданной длиной волны. При этом

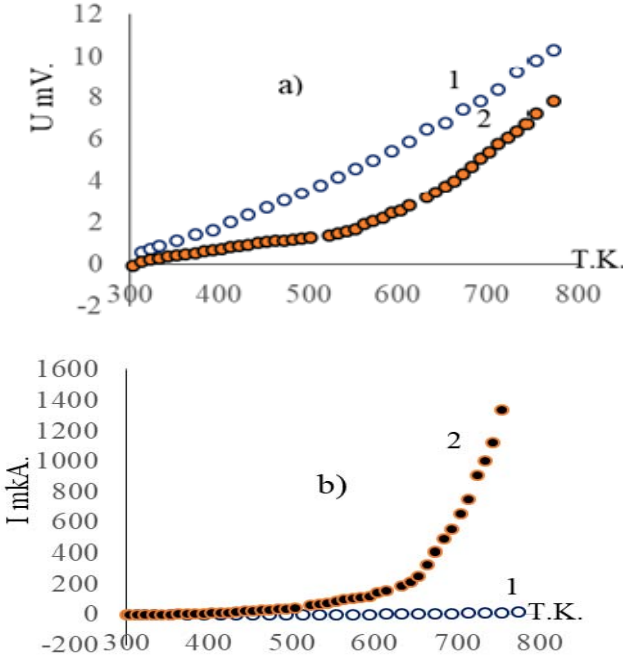


Рисунок 5. Температурные изменения напряжения холостого хода U_{xx} (а) и тока $I_{кз}$ (б) возникающие в структурах Si-Ge:Ti/Si при локальном освещении (кривая *2*) и в темноте (кривая *1*).

один из контактов был на плёнке, а другой на подложке, как на рис. 1a. Видно, что локальная засветка в пределах пятна площадью ~2 мм^2, что составляет 2% от площади образца, влияет на величину U_{xx}, которая возрастает на ~3 мВ во всем диапазоне нагрева, однако намного интересней температурное изменение тока $I_{кз}$, величина которого возрастает почти в 15 раз до 1.4 мкА по сравнению с теми токами, которые протекали в структуре при ее нагреве в темноте. Эти изменения невозможно объяснить просто суммой или разностью тока $I_{кз}$ и фототока, возникающего при локальной засветке с $\lambda = 0.886$ мкм при 300 К, тем более что его величина при 300 К, как это видно из спектральных характеристик (рис. 5 b), снятых в аналогичных условиях засветки поверхности образцов, не превышает 1 мкА. Т.е. приведённый на рис. 5 экспериментальный факт не может быть объяснен с позиций сложения термо- и фототока и должен рассматриваться как проявление фото-тепловольтаического эффекта, теоретически предсказанного в работах Саидова [22] и ранее в той или иной мере наблюдавшегося рядом исследователей на кремниевых *n-p* поликристаллических структурах и варизонных кремний-германиевых образцах.

IV. Заключение

Обнаруженное проявление тепловольтаического эффекта на нагреваемых структурах Si-Ge/Si, легированных до N~10^{20} см$^{-3}$ изовалентной примесью титана, вызвано генерацией носителей заряда с участием глубоких уровней, обусловленных как структурными дефектами, так и примесью титана.

Обнаружено возникновение термо-эдс как при размещении измерительных контактов по схеме пленка-подложка, так и только на поверхности самой подложки. Показано, что совместное действие нагрева образца до температур выше 500 К и локальной засветки поверхности пленки приводит к усиленной генерации как электронов, связанных с глубокими уровнями, обусловленными дефектами и примесью титана, так и носителей тока, появление которых связано с распадом комплексов SiO_4, априори имеющихся в структуре за счет кислорода, содержащегося в исходной подложке.

Результаты измерений на Si-Ge пленках с Ti и без него позволяют сделать вывод, что наличие этой глубокой примеси оказывает сильное влияние на процессы генерации носителей заряда и величину термо-эдс, но не является решающим. Следовательно, создание необходимой концентрации глубоких уровней, достаточной для проявления тепловольтаического эффекта, вызвано не только наличием в плёнках примеси Ti, но и зависит от плотности собственных дефектов в структурах Si-Ge, обусловленных

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.

кристаллографическими несоответствиями, связанными с различием размеров составляющих их атомов германия и кремния. Этот вывод совпадает с результатами наблюдений аномально высоких термо-эдс на образцах поликристаллического и гранулированного кремния, поверхность зерен и частиц которых изобилует всевозможными дефектами, связанными с нарушениями структуры, и кислород-содержащими комплексами.

Благодарности. Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Ш.Т. Хожиеву за обсуждение материалов данной работы.

Метаданные

Features of the technology and some properties of heteroepitaxial structures Si-Ge/Si

B.M. Abdurakhmanov[1], Kh.B. Ashurov[1], Sh.K. Kuchkanov[1], S.E. Maksimov[1], S.J. Nimatov[2]

[1]U.A. Arifov Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies, Durmon Yuli str., 33, 100125, Tashkent, Uzbekistan
[2]I.A. Karimov Tashkent State Technical University, University str., 2, 100095 Tashkent, Uzbekistan

The appearance of thermoelectric power on heated *p-n* heterostructures containing on the surface of silicon substrates the deposited films from a Si-Ge solid solution heavily doped with titanium was experimentally observed. The appearance of the thermoelectric power, even with uniform heating of the samples, had been explained by the thermal-voltaic effect, that is the generation of charge carriers due to the absorption of subband photons with the participation of deep energy levels caused by both structural defects of Si-Ge films and an impurity of titanium. It is shown that when the *p-n* structures are heated to 800 K, the emf is several mV, and the additional local illumination of the surface leads to an increase in the current by a factor of 15.

Keywords: generation of charge carriers, thermal-voltaic effect, deep energy levels, structural defects, silicon-germanium epitaxial films, titanium impuritydoping, thermoelectric power.

Литература (References)

[1] M.S. Saidov, B.M. Abdurakhmanov, L.O. Olimov, Applied Solar Energy **43**, 203 (2007).
[2] B.M. Abdurakhmanov, R.R. Bilyalov, M.S. Saidov, V.P. Chirva, Geliotehnika No 3, 55 (1991).
[3] B.M. Abdurakhmanov, A.L. Kadirov, Sh.K. Kuchkanov, S.E. Maksimov, A.A. Kadirov. Trudy Respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferensii «Ekonomika perspektiv razvitiya vozobnovlyaemih istochnikov energii v Respublike Tadjikistan» (Hudjand, 12-13 Noyabr, 22, 2015).
[4] B. Abdurakhmanov, A.L. Kadirov. Respublikanskaya konferensiya po fizicheckoy elektronike i fotonike (Toshkent 23 oktyabrya, 88, 2019).
[5] M.S. Saidov, A.S. Saidov, Sh.N. Usmonov. Applied Solar Energy **44**, 11 (2008).
[6] V.A. Tatarchenko. Ustoichivyj rost kristallov (Moskva, Nauka, 1988).
[7] A.S. Saidov, A.A. Abakumov, M.S. Saidov. Applied Solar Energy **43**, 266 (2007).
[8] M.S. Saidov, Applied Solar Energy **43**, 199 (2007).
[9] B.M. Abdurakhmanov, L.O. Olimov, F.S. Abdurazzaқov. Uzbek Journal of Physics **11**, No 5-6, 384 (2009).
[10] M.M. Kazanin, V.V. Kaminskii, S.M. Solov'ev, Tech. Phys. **45**, 659 (2000).
[11] J.T. Abdurakhmanov, I.V. Drachuk, K.L. Lyutovich, Uzbek Journal of Physics No 5-6, 74 (1997).
[12] Sh.K. Kuchkanov, Kh.B. Ashurov. Tech. Phys. Lett. **44,** No.4, 334 (2018).
[13] V.V. Kharchenko. Voprosiy epitaksial'nogo osajdeniya kremniya (Tashkent, 1976).
[14] K.L. Lyutovich, J.T. Abdurakhmanov, L.L. Lukashevich, I.V. Drachuk, Uzbek Journal of Physics No 5-6, 31 (1997).
[15] A.S. Saidov, A.Yu. Leiderman, A.B. Karshiev, Tech. Phys. Lett. **42**, 725 (2016).
[16] V.S. Vavilov, V.F. Kiselev, B.N. Mukashev. Defekti v kremnii na ego poverkhnosti (Moscow, Nauka, 1990).
[17] I.A. Pronin, I.A. Averin, A.S. Bozhinova, A.C. Georgieva, D.Ts. Dimitrov, A.A. Karmanov, V.A. Moshnikov, K.I. Papazova, E.I. Terukov, N.D. Yakushova. Tech. Phys. Lett. **41**, 930 (2015).
[18] B.M. Abdurakhmanov, S.G. Baydakov A.V. Kosov, M.S. Saidov. Geliotehnika No 5, 39 (1995).
[19] R. Aliev, DSci. Thesis Abstract (Tashkent, 2001).
[20] B.M. Abdurakhmanov, R. Aliev, R.R. Bilyalov, Semicond. Sci. Technol. **11**, 927 (1996).
[21] L.O. Olimov, DSci. Thesis Abstract (Tashkent, 2016).
[22] M.S. Saidov, Geliotehnika. No.3, 52 (1999).

Si-Ge/Si гетероэпитаксиал тузилмаларининг технологияси ва баъзи хусусиятлари

Б.М. Абдурахманов[1], Х.Б. Ашуров[1], Ш.К. Кучканов[1], С.Е. Максимов[1], С.Ж. Ниматов[2]

[1]У.А. Орифов номидаги Ион-плазма ва лазер технологиялари институти,. Дўрмон йўли, 33, 100125, Тошкент, Ўзбекистон
[2]Ислом Каримов номидаги Тошкент давлат техника университети, Университет кўч. 4, 100095 Тошкент, Ўзбекистон

Газ фазасида ўстирилган плёнка титан билан кучли легирланган Si-Ge қаттиқ аралашмаси, кремний тагликнинг сиртида жойлашган, қиздирилган *p-n* гетероструктураларда иссиқлик ЭЮК нинг пайдо бўлиши тажрибада топилди. Иссиқликда ЭЮК нинг пайдо бўлиши иссиқлик-вольтаик эффекти билан тушунтирилган. Чуқур энергетик сатҳларни инобатга олган ҳолда,

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.

субзона фотонларини ютилиши ҳисобига заряд ташувчиларнинг генерацияси, Si-Ge плёнкасининг структуравий дефектларида қандай бўлса, титан киришмаларида ҳам ҳудди шундай таъминланганлиги аниқланган. *P-n* тузилмалари 800 К га киздирилганда ЭЮК бир неча мВ га тенг ва сиртнинг кўшимча локал ёритилиши окимнинг 15 марта кўпайишига олиб келади.

Калит сўзлар: заряд ташувчилар генерацияси, иссиқлик-вольтаик эффект, чуқур энергетик сатхлар, структурали нуқсонлар, Si-Ge эпитаксиал плёнка, титан билан легирланган,термо-эюк.

© Академия наук Республики Узбекистан, 2020 г.