Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№1) 2019 PP.22-28

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР Mn_4Si_7–Si<Mn>–Mn_4Si_7 и Mn_4Si_7-Si<Mn>–M

Т.С. Камилов[1], А.С. Рысбаев[1], В.В. Клечковская[2], А.С. Орехов[2], И.Х. Турапов[1]

[1]Ташкентский государственный технический университет, 100095, ул. Унивеситетсткая 2, Ташкент, Узбекистан

[2]Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Ленинский просп.,59, Москва, Россия; klechvv@crys.ras.ru

(Получена 05.06.2018)

Олий марганец силициди Mn_4Si_7 ва марганец билан легирланган кремний (Si<Mn>) гетероструктуранинг чегарасидаги ўтиш аморф қатламни унинг фотоэлектрик хоссаларига таъсири ўрганилди. Кремнийни газ фазадан легирлаш жараёнида марганец атомларини киришига монокристалл кремнийнинг юза қатламларидаги структуравий дефектлари таъсири кўрсатилди. Юқори температураларда (T>1050°C) кремний юзасига ўтирган марганец атомлари бирлашиб суюқ марганец томчиларини ҳосил қилиши ва кремний юза қатламларини эритиб Mn-Si суюқ аралашма-эритма ҳосил бўлиши кўрсатилди. Марганец атомларини буғ фазадан суюқ аралашма-эритма ҳолатига ўтиши ва Si атомларини диффузия орқали чегаравий аморф хажмий Si қатламлардан кириши таъсирида аралашма-эритмаларнинг ўлчамлари ошиб, улар қаттиқ фазага ўтади. Қаттиқ фазага ўтиш жараёнида олий марганец силицид Mn_4Si_7 ҳосил бўлади. Силициддан паст қатламларида Si атомларнинг интенсив диффузия қилгани учун Si-Si боғланишлар бузилади. Натижада Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn_4Si_7 ва Mn_4Si_7-Si<Mn>-M гетероструктураларнинг фотоэлектрик хоссаларини шакллантирадиган эластик деформацияланган аморф қатлам ҳосил бўлади.

В работе рассматривается влияние переходного аморфного слоя на границе раздела высшего силицида марганца (ВСМ) Mn_4Si_7 и кремния, легированного марганцем (Si<Mn>), на фотоэлектрические свойства гетероструктур. Показана роль исходных структурных дефектов в приповерхностных слоях монокристаллического кремния на проникновение атомов марганца в Si при легировании из газовой фазы. Установлено, что на поверхности кремния осажденные атомы Mn при высоких температурах (T>1050°C) группируются (за счет поверхностной диффузии), образуя капли жидкого марганца, которые растворяют приповерхностный слой кремния, образуя жидкий раствор-расплав Mn с Si. В процессе поступления атомов Mn из паровой фазы в жидкий раствор-расплав и диффузионного вхождения в него атомов Si из приграничных областей, в том числе из аморфного объемного слоя Si, происходит увеличение размеров раствора-расплава и его затвердевание. При затвердевании образуется высший силицид марганца (ВСМ) Mn_4Si_7, а под силицидом из-за интенсивной диффузии атомов Si, происходит разрыв связей Si-Si, образуется аморфная и упруго деформированная область Si, которая предопределяет эволюцию формирования фотоэлектрических явлений в гетеро-структурах Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn_4Si_7 и Mn_4Si_7-Si<Mn>-M.

Effect of a transition amorphous layer at the interface between higher manganese silicide (HMS) Mn_4Si_7 and silicon doped with manganese (Si<Mn>) on the photoelectric properties of heterostructures has been considered. The role of the initial structural defects in the surface layers of single-crystal silicon on the penetration of manganese atoms into Si upon doping from the gas phase is shown. It has been established that on the silicon surface, the precipitated Mn atoms at high temperatures (T>1050°C) are grouped (due to surface diffusion), forming droplets of liquid manganese, which dissolve the near-surface silicon layer, forming a liquid solution-melt Mn with Si. In the process of the entry of Mn atoms

from the vapor phase into the liquid solution-melt and the diffusion entry of Si atoms from the frontier regions, including the amorphous bulk Si layer, the solution-melt size increases and hardens. During hardening, higher manganese silicide Mn_4Si_7 is formed, and under silicide region due to intensive diffusion of Si atoms, the Si-Si bonds break, an amorphous and elastically deformed Si region is formed, which predetermines the evolution of photoelectric phenomena in the heterostructures Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn_4Si_7 and Mn_4Si_7-Si<Mn>-M.

I. ВВЕДЕНИЕ

В ранее опубликованных работах в образцах Si с глубокими уровнями Mn, полученных диффузионным легированием, часто наблюдался большой разброс электрофизических свойств. Например, в некоторых гетероструктурах Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn_4Si_7 и Mn_4Si_7-Si<Mn>-M отсутствовали такие уникальные фотоэлектрические явления, как инфракрасное гашение (ИКГ), температурное гашение фотопроводимости (ТГФ), долговременная релаксация (ДР), остаточная ФП и др. Это позволяет предположить, что наблюдаемые явления могут зависеть от совершенства исходного кристалла Si.

Целью настоящей работы является исследование влияния структурных дефектов в монокристаллическом кремнии на формирование фоточувствительных гетерофазных Mn_4Si_7-Si<Mn>-Mn_4Si_7 и Mn_4Si_7-Si<Mn>-M структур в процессе диффузионного легирования марганцем.

II. ИЗГОТОВЛЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для решения поставленной задачи были изготовлены партии образцов, вырезанных из слитков кремния КДБ-10 диаметром 76 мм и толщиной пластин 2 мм. Резку слитков кремния на пластины производили двумя методами: 1) алмазным диском с внешней режущей кромкой (*а* – первая партия образцов); 2) диском с внутренней режущей кромкой, армированной алмазным порошком (*б* – вторая партия образцов). Эти методы резки кристаллов использованы в целях выяснения взаимодействия режущей кромки (внутренней или внешней) диска и материала слитка, оценки степени образования нарушенных слоев на поверхности пластин и их влияния на процесс диффузионного легирования.

Согласно [1], толщина нарушенного слоя при резке может достигать 50 мкм и состоит из нескольких участков, а именно: у поверхности пластины образуется рельефный участок толщиной порядка 1–3 мкм, представляющий собой сильно разупорядоченный слой из смеси отдельных частиц материала различных размеров. За ним следует дефектный слой толщиной порядка 10–30 мкм, состоящий из кристаллических блоков, трещин и дислокационных сеток различной конфигурации. На границе между этим участком и ненарушенным монокристаллом образуется зона упругих деформаций толщиной до 5 мкм. В процессе шлифовки пластин не удается полностью удалить с поверхности образованные при резке кристаллов нарушенные слои, более того, сама шлифовка приводит к образованию нарушенных слоев с дефектами меньшего размера по глубине [1]. Из таких пластин мы вырезали прямоугольные образцы с размерами 18×4×2 мм^3 и 10×3×2 мм^3. Все партии образцов имели *p*-тип проводимости с концентрацией свободных дырок при 300 K, равной 1~1.5×10^{15} см$^{-3}$ и подвижностью 400 см^{2}В$^{-1}$с$^{-1}$.

В кварцевую ампулу загружали образцы *p*-Si попарно из первой и второй партий и навески дважды возогнанного марганца в виде порошка с размером зерен

не более 50 микрон. Диффузия марганца в кремний происходила из газовой фазы при температуре 1040–1070°C в течение 40–60 мин в условиях вакуума, созданного в кварцевой ампуле. Поскольку марганец является сублимирующем металлом, то в результате нагрева в печи он переходит из твёрдого состояния в газообразное. Давление упругих паров зависит от температуры и при указанной температуре составляет ~0.7 Па [2]. Закалку легированных образцов проводили сбрасыванием ампул в воду.

Профили распределения проводимости по толщине образца определяли путём последовательного удаления слоев и измерения поверхностного сопротивления R_s с помощью четырёхзондового метода [3]. Одновременно измеряли эффект Холла. Полученные профили распределения концентрации носителей в Si<Mn> имели два участка:

1) приповерхностный слой, обладающий проводимостью *p*-типа с концентрацией носителей ~10^{19}–10^{20} см$^{-3}$ и холловской подвижностью μ_p=10–17 см^{2}В$^{-1}$с$^{-1}$;

2) объёмный слой, имеющий близкую к собственной концентрацию носителей ~10^{11}–10^{12} см$^{-3}$ и холловскую подвижность μ_n=600–700 см^{2}В$^{-1}$с$^{-1}$ [4].

В соответствии с методикой, описанной в [4] (заключающейся в удалении приповерхностных слоев толщиной не менее 20 мкм с поверхности образца, кроме одного торца и противоположного ему), был создан блокирующий контакт путем напыления Al или нанесения сплавов NiGa или AlGa. Так была создана модельная гетероструктура ВСМ-Si<Mn>-М. ВСМ-Si<Mn>-ВСМ-структуру изготавливали путем сохранения с обоих торцов ВСМ слоев и удалением их с остальных четырёх граней. Площади токовых контактов к ВСМ и металлу имели 2×10^{-2} см^2, а длина базовых областей выбиралась от 0.3 до 1 см. Электрические и фотоэлектрические характеристики структур снимали в специальном криостате, где заданные температуры поддерживались электронным управлением нагревателя (в качестве нагревателя использован транзистор КТ808А) с точностью до 0.01 K. В качестве источника света использовался арсенид-галлиевый светодиод, излучение которого регулировалось и подавалось на базовую область диода с помощью световода.

Морфологию, микроструктуру и химический состав легированных образцов Si<Mn> исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской энергодисперсионной спектрометрии (ЭДС) на микроскопе Quanta 200 3D (FEI, Голландия) при ускоряющем напряжении от 5 до 30 кВ в режимах вторичных и обратно рассеянных электронов [5].

Для исследования структуры поперечных сечений пленок ВСМ проводили травление образцов тремя пучками ионов Ar^+ при ускоряющем напряжении 1–5 кэВ через защитную маску в LeicaTIC. Структуру ВСМ и Si<Mn> и их границы на наноуровне уточняли с помощью преобразования Фурье от локальных областей ВРЭМ изображений (детальный структурный анализ границы раздела ВСМ и кремния приведен в [5, 6]).

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе проведенных нами в течение ряда лет исследований установлено, что первым признаком высокой фоточувствительности гетероструктуры является следующее: при охлаждении в темноте до температуры 80 K величина тока, протекающего через структуру, снижалась, приближаясь к величине тока утечки $I_m \leq 10^{-12}$ А (рис. 1, кривая 1). Если же при охлаждении структура освещалась

белым светом, то процесс носил другой характер, а именно: при снижении температуры структуры до значений 170–250 K протекаемый ток вначале уменьшался на несколько порядков относительно значений тока, определённого при комнатной температуре, при дальнейшем охлаждении до 80 K наблюдался резкий рост значений фототока (на 2–3 порядка выше значений фототока, снятых при комнатной температуре (рис. 1, кривая 4)).

Фотовольтамперная характеристика (ФВАХ) гетероструктуры имела линейный, квадратичный и участок резкого роста тока [7, 8]. Этим гетероструктурам свойственны такие фотоэлектрические явления, как ИКГ, ТГ, ДРП, ОП, усиление ФП и температурно-электрические неустойчивости [9, 10]. Именно гетероструктуры первой партии образцов (*а*), легированных марганцем, обладали такими фотоэлектрическими свойствами. Во второй партии (*б*) перечисленные фотоэлектрические явления отсутствовали, хотя их базовая область **(**Si<Mn>) была высокоомной.

В целях выяснения причины проявления или отсутствия указанных фотоэлектрических явлений были проведены структурные исследования границы раздела ВСМ и Si<Mn> для гетероструктур из образцов (*а*) и (*б*) партий.

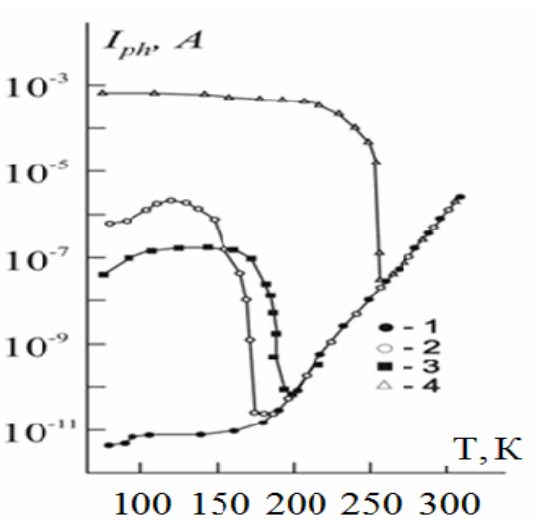
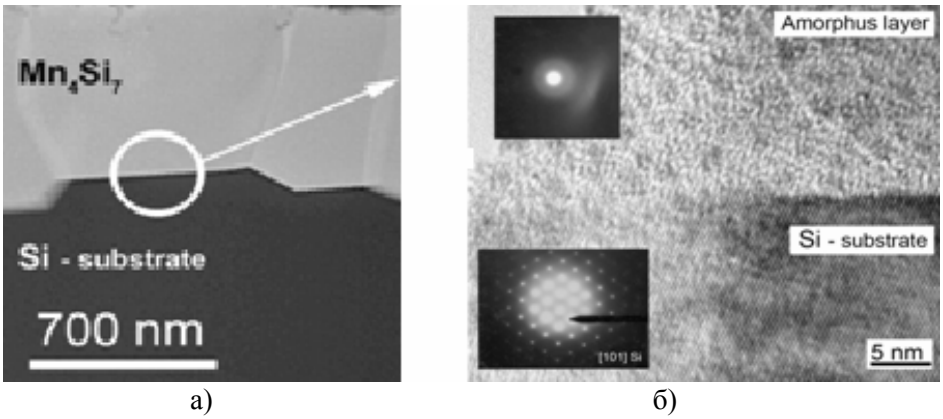


Рис. 1. Температурные зависимости фототока $I_{ph} = f(T)$ гетероструктуры ВСМ-Si<Mn>-ВСМ, снятые при постоянном приложенном напряжении U = 60 В: кривая *1* – охлаждение в темноте; кривые *2*, *3* и *4* – после освещения излучением плотностью соответственно 1×10^{-2}, 2×10^{-5} и 1×10^{-2} Вт·см$^{-2}$.



а) б)

Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения: *а*) между плёнкой высшего силицида марганца и кремниевой подложкой, *б*) между кремниевой подложкой и аморфным слоем.

Электронно-микроскопические исследования образцов партии (*а*) показали, что толщина переходной области между ВСМ и Si<Mn> составляет ≤20 нм (рис. 2) и представляет собой прослойку аморфного кремния.

Для второй (*б*) партии образцов Si, легированных марганцем, аморфной слой на границе раздела не обнаружен. Детальный структурный анализ границ раздела пленка ВСМ-подложка (Si<Mn>) для образцов серии (*б*) проведен в [5, 6].

Высокоразрешающее просвечивающее электронно-микроскопическое изображение границы раздела представлено на рис. 3, из которого следует, что граница раздела полукогерентная и в ней образуется регулярная сетка дислокаций несоответствия.

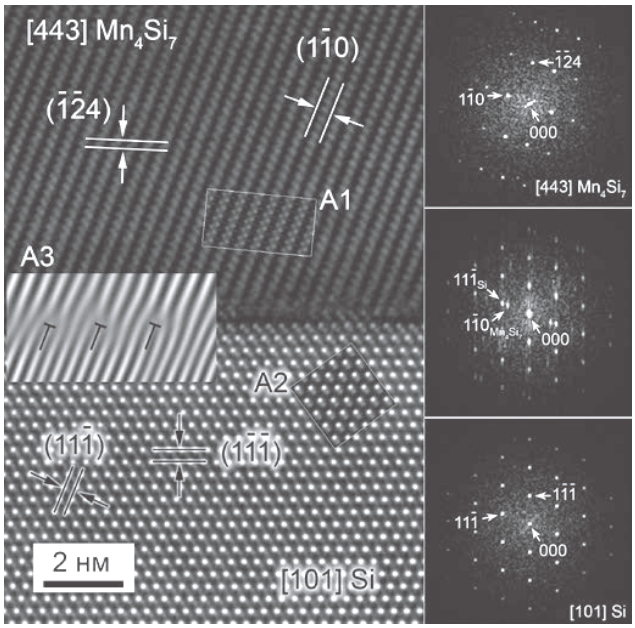


Рис. 3. Высокоразрешающее просвечивающее электронно-микроскопическое изображение границы раздела пленки ВСМ и Si-подложки (слева). Дифрактограммы, полученные Фурье-преобразованием выделенных областей ВРЭМ изображения пленки ВСМ, границы раздела и кремниевой подложки (справа). Вставки A_1 и A_2 – моделированные ВРЭМ изображения с ориентацией направлений [443] Mn_4Si_7 и [101] Si параллельно падающему пучку электронов. Вставка A_3 – фильтрованное ВРЭМ изображение по рефлексам $11\bar{1}$ Si и $1\bar{1}0$ Mn_4Si_7, выявляющее сетку дислокаций несоответствия на границе раздела.

Как отмечалось выше, в поверхностном слое образуется плёнка ВСМ (Mn_4Si_7) [4], а под ней аморфный переходной слой с незначительной концентрацией электрически активных атомов примесей марганца и бора. И только после этого переходного слоя располагается равномерно легированный объём Si<Mn>. В целом такое распределение примесей связано, с одной стороны, с обратным выходом введённой примеси к поверхности в процессе охлаждения образца до комнатной температуры. С другой стороны, процессу обратного выхода способствуют силициды, образованные на поверхности кристалла и являющиеся геттером для примесей [4]. Немаловажную роль в диффузионных процессах играет сложная структура нарушенного слоя на поверхности кристалла Si [1]. Глубина

нарушенного слоя в Si, возможно, увеличивает глубину проникновения атомов марганца и тем самым увеличивает растворимость его в приповерхностном слое и дальнейшее вхождение в кристаллическую решетку Si с последующим диффузионным распределением по всему объёму. Тем не менее, реактивный характер взаимной диффузии атомов марганца и кремния является сложным процессом. Кроме проникновения атомов марганца в Si из газовой фазы, осаждаемые атомы Mn на поверхности кремния могут группироваться (за счет поверхностной диффузии) и образовывать капли жидкого марганца, которые растворяют приповерхностный слой кремния, что приводит к образованию жидкого раствора-расплава Mn с Si.

В процессе поступления атомов Mn из паровой фазы в жидкий раствор-расплав и диффузионного вхождения атомов Si из приграничных областей, в том числе из аморфного объемного слоя Si, происходит рост объёма раствора-расплава и его затвердевание. При затвердевании образуется высший силицид марганца Mn_4Si_7 [4, 11, 12]. Под силицидом из-за интенсивной диффузии атомов Si, происходит разрыв связей Si-Si и образуется аморфная и упруго деформированная область Si [13].

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно заключить, что в процессе диффузионного легирования кремния марганцем нарушенные слои на поверхности кристаллов углубляют вхождение атомов марганца, облегчают адсорбцию, растворение и диффузию Mn в объем Si, а также способствуют образованию аморфного слоя на границе раздела ВСМ и Si<Mn>. Наличие такого аморфного переходного слоя (в образцах партии *а*) способствует протеканию ударной ионизации носителей тока при приложении внешнего напряжения, а также формированию фотоэлектрических явлений: инфракрасного гашения, температурного гашения, высокой фоточувствительности, долговременной релаксации остаточной проводимости и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Чернышов Основы надежности полупроводниковых приборов и интегральных микросхем (Москва, Радио и связь, 1988).
2. Технология тонких пленок (справочник). Под ред. Л. Майселла, Р. Глэнга (Нью-Йорк, 1970). Пер. с англ. под ред. М.И. Елисона, Г.Г. Смолко. Т.1 (Москва, Сов. Радио, 1977).
3. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. Пер. с англ. (Москва, Мир, 1984).
4. Т.С. Камилов, В.В. Клечковская, Б.З. Шарипов, И.В. Эрнст, В.К. Зайцев. Электрические и фототермоэлектрические свойства гетерофазных структур на основе кремния и силицидов марганца (Ташкент, MERIYUS, 2014).
5. А.С. Орехов, Т.С. Камилов, А.С. Орехов, Н.А. Архарова, Е.В. Ракова, В.В. Клечковская, Российские нанотехнологии **11**, № 5-6, 46 (2016); [Andrey S. Orekhov, T.S. Kamilov, Anton S. Orekhov, N.A. Arkharova, E.V. Rakova, V.V. Klechkovckaya, Nanotechnologies in Russa **11**,No. 9-10, 610 (2016)].
6. А.С. Орехов, Т.С. Камилов, Б.В. Ибрагимова, Г.И. Ивакин, В.В. Клечковская, ФТП **51**, №6, 740 (2017).
7. T.S. Kamilov, B.L. Sadullaev, U.Sh. Ganiev, B.T. Kamilov, Semicond. Sci. Tehnol. **13**, 496 (1998).
8. T.S. Kamilov, V.P. Chirva, D.K. Kabilov, Semicond. Sci. Tehnol. **14**, 1012 (1999).

9. М.К. Бахадырханов, Т.С. Камилов, А.Ж. Хусанов, Г.И. Ивакин, И.С. Занавескина, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования №6, 100 (2002).
10. Т.С. Камилов, И.В. Эрнст, А.Ю. Самунин, ЖТФ **84**, №12, 96 (2014). [T.S. Kamilov, I.V. Ernst, A.Yu. Samunin, Tech. Phys. **59**, No.12, 1833 (2014)].
11. Т.С. Камилов, Д.К. Кабилов, И.С. Самиев, Х.Х. Хуснитдинова, Р.А. Муминов, В.В. Клечковская, ЖТФ **75**, №.8, 140 (2005). [T.S. Kamilov, D.K. Kabilov, I.S. Samiev, Kh.Kh. Husnutdinova, R.A. Muminov, V.V. Klechkovskaya, Technical Physics **50**, No.8, 1102 (2005)].
12. А.С. Орехов, Т.С. Камилов, А.Г. Гаибов, К.И. Вахабов, В.В. Клечковская, ЖТФ **80**, №6, 121 (2010). [A.S. Orekhov, T.S. Kamilov, A.G. Gaibov, K.I. Vakhabov, V.V. Klechkovskaya, Technical Physics **80**, No.6, 740 (2010)].
13. И.А. Линева, С.В. Сахаров, В.А. Усков, З.В. Фомисева, Изв. АН СССР, серия Неорганические материалы **15**, 731 (1979).