

Разработка и создание нового класса варизонных структур на основе кремния с участием атомов Zn и Se

Н. Ф. Зикриллаев*, О. Б. Турсунов**, Г. А. Кушиев***

Ташкентский государственный технический университет, г. Ташкент, 100095, Узбекистан,
*e-mail: zikrillaev@mail.ru, **e-mail: orzubek.tursunov@yandex.ru, ***e-mail: gkushiyev@inbox.ru

Поступила в редакцию 26.11.2021

После доработки 26.05.2022

Принята к публикации 03.06.2022

Возможность формирования структур типа соединений между халькогенидами и металлами переходной группы в кристаллической решетке кремния относится к актуальным задачам электроники. Показано, что в определенных технологических условиях формируется достаточная концентрация элементарных ячеек, которая приводит к изменению зонной структуры самого кремния, то есть получаются микро- и наноразмерные включения в кремнии с прямозонной структурой. Представлены возможности создания на основе таких материалов принципиально нового класса фотоэлементов с расширенной областью спектральной чувствительности, а также светоизлучающих приборов, светодиодов и лазеров на их основе.

Ключевые слова: кремний, фотоприемники, взаимодействия, нанокластеры, варизонная структура, элементарная ячейка, растворимость, селен, цинк

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.2.16>

ВВЕДЕНИЕ

Возможность широкого и успешного применения структур типа $A^{III}B^V$ и $A^{II}B^{VI}$ в электронике для светоизлучающих диодов и люминесцентных материалов обусловлена образованием твердых химических соединений между элементами II и IV, а также II и VI групп периодической таблицы Менделеева. Такие соединения в основном получают из жидких сплавов и в редких случаях из парогазовой фазы. Среди элементов II и VI групп известны в основном соединения между Cd, Zn, Hg и S, Se, Te, которые образуют устойчивые комплексы между собой в различных комбинациях [1–5]. Установлены термодинамические и технологические условия формирования бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$. Получение таких материалов, хотя и требует энергетической технологии, но выход годной продукции составляет 50–60%, то есть отсутствует воспроизводимая технология получения бинарных соединений. Формирование бинарных соединений и создание варизонных структур на матрице кремния с участием элементов II (Zn) и VI (Se) групп методом диффузионной технологии представляет большой практический интерес, так как в таких варизонных структурах ширина запрещенной зоны изменяется в пределах $E_g = 2,67 \div 1,12$ эВ. Получение подобных материалов позволяет создать новые фотоприемники, работающие в широкой области спектра УФ-, видимого и ИК-диапазона излучения, а также фотоэлементов

с повышенной эффективностью. В данной работе предлагается очень оригинальный и новый способ легирования кремния одновременно атомами цинка (Zn) и селена (Se) [6]. Взаимодействия примесных атомов между собой в кристаллической решетке представляют особый научный и практический интерес. Благодаря таким взаимодействиям примесных атомов между собой стимулируется формирование различных видов моноатомных нано- и микрокластеров, позволяющих создавать объемные наноструктурированные полупроводниковые материалы, которые практически невозможно получить другими технологическими методами. А кластеры примесных атомов с различной природой (электронейтральные, магнитные, многозарядные и т.д.) позволяют получить материалы с уникальными электрофизическими параметрами и функциональными возможностями [7].

Исследование взаимодействия элементов II и VI группы в решетке кремния представляет большой интерес. Так, во-первых, в результате таких взаимодействий можно формировать бинарные нанокластеры с различным составом, структурой и природой, во-вторых, благодаря очень высокой растворимости элементов II и VI групп ($N \geq 10^{15} \div 10^{17}$ см⁻³) возможно создание бинарных кластеров с достаточно высокой концентрацией, которые могут существенно влиять на энергетическую структуру кремния. Наконец, в-третьих, из-за довольно низкого

коэффициента диффузии этих элементов в кремнии ($D \sim 10^{-8} \div 10^{-11}$ см²/с) удастся сформировать бинарные кластеры как при поверхностной области, так и в объеме кристалла с необходимой толщиной.

Цель данной работы – изучение взаимодействия атомов селена (Se) и цинка (Zn) в кремнии при последовательной диффузии этих примесей [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Формирование электронейтральных молекул между атомами цинка и селена в кремнии создает новые интегральные бинарные элементарные ячейки типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ (рис. 1). Формирование таких элементарных ячеек, во-первых, не нарушает тетраэдрическую химическую связь в решетке кремния, а во-вторых, новые элементарные ячейки будут обладать частично ионной (~25%) и ковалентной связью (~75%). Физические свойства и энергетические параметры полученных элементарных ячеек типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ будут отличаться от параметров элементарной ячейки кремния, а также от элементарных ячеек бинарного соединения типа ZnSe.

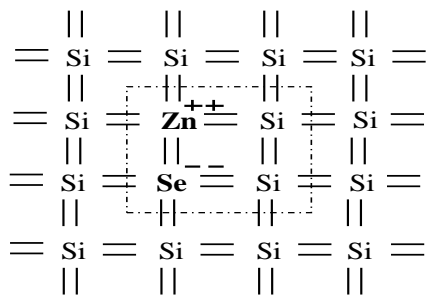


Рис. 1. Образование бинарных элементарных ячеек $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ в кремнии с ионно-ковалентной связью.

Как показали результаты исследования, при таких условиях легирования и взаимодействия между ионами Zn^- и Se^{++} существенно увеличивается растворимость этих примесных атомов в кремнии, которая может достигать до $N = 10^{19}$ см⁻³, что приводит к формированию почти столько же элементарных бинарных ячеек типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ [9–12]. Такая концентрация элементарных ячеек служит причиной образования нанокластеров, расстояние между которыми составляет $d = 60$ Å, то есть 6 нанометров. Это стимулирует формирование нанокластеров ZnSe в матрице кремния (рис. 2). Размер образующихся нанокластеров типа ZnSe в зависимости от условий легирования может составлять от нескольких до сотен нанометров [13]. Таким образом, в приповерхностной области кремния появляется практически чистая элементарная ячейка типа ZnSe, с такими же

энергетическими параметрами, как и у чистых бинарных кристаллов. Однако электрофизические параметры и структура такой ячейки будут отличаться от основной, так как нанокластеры ZnSe находятся в решетке кремния, с достаточно большой концентрацией типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ нейтральных молекул, которые обладают своими электрофизическими параметрами [14–16].

Таким образом, на основе нового технологического решения были получены варизонная структура – нанокластеры ZnSe, затем бинарные элементарные ячейки типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ и далее кремний, легированный атомами цинка. Зонная структура полученной варизонной структуры представлена на рис. 3 [17].

Как показали спектральные зависимости фотопроводимости, полученные варизонные структуры типа ZnSe действительно обладают не только более широкой областью спектральной чувствительности, но и их фоточувствительность в исследуемой области спектра существенно больше, чем у исходного кремния [18].

Из анализа результатов можно с уверенностью сказать, что, управляя технологическим процессом диффузии, можно будет получить новые варизонные структуры, которые позволят создавать принципиально новый класс фотоприемников, а также высокоэффективных фотоэлементов [19].

Для получения материалов типа Si_2ZnSe использовались промышленные монокристаллы кремния марки КДБ-0,5 в кварцевых ампулах (вакуум – 10–6 мм рт. ст.), в которых были смешаны порошкообразные Zn и Se, чтобы масса диффузиантов была одинаковой и составляла порядка $N \sim 10^{19}$ см⁻³ относительно кремния ($N \sim 5 \times 10^{19}$ см⁻³). Условия диффузии были выбраны таким образом, чтобы сначала атомы селена осаждались на поверхность кремния и диффундировали на определенную глубину, затем начиналась диффузия атомов Zn [8–9]. Как известно из литературных данных, коэффициент диффузии атомов Se в кремнии почти на 2 порядка меньше, чем коэффициент диффузии атомов Zn, что позволило получить материал с равномерным распределением в объеме кремния [20–23]. Диффузия проводилась из газовой фазы в интервале температур $T = 1473$ К. После диффузии при $T = 1473$ К в интервале от $t = 15$ минут до 1 часа формируется гетероструктура, имеющая следующие слои: приповерхностная область ($d = 1,5 \div 3$ мкм), обогащенная атомами селена и цинка с практически одинаковой концентрацией примесных атомов, затем область ($d \geq 3$ мкм) с низкой концентрацией примесей относительно основного атома кремния, далее

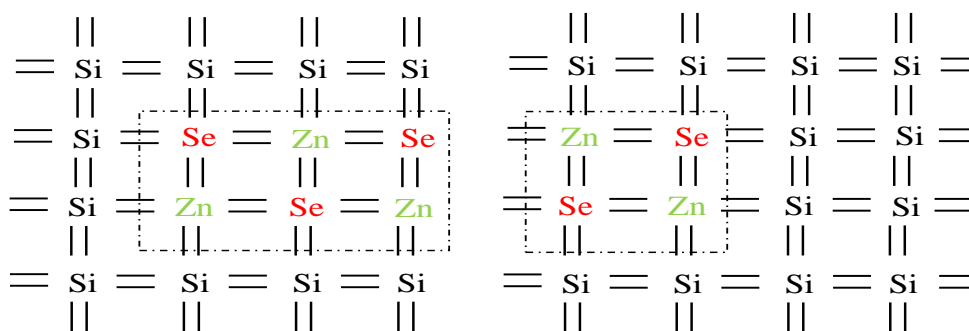


Рис. 2. Структура Si с бинарными соединениями атомов Zn и Se.

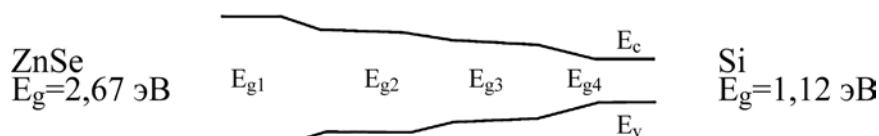


Рис. 3. Варизонная структура кремния, легированного атомами цинка и селена.

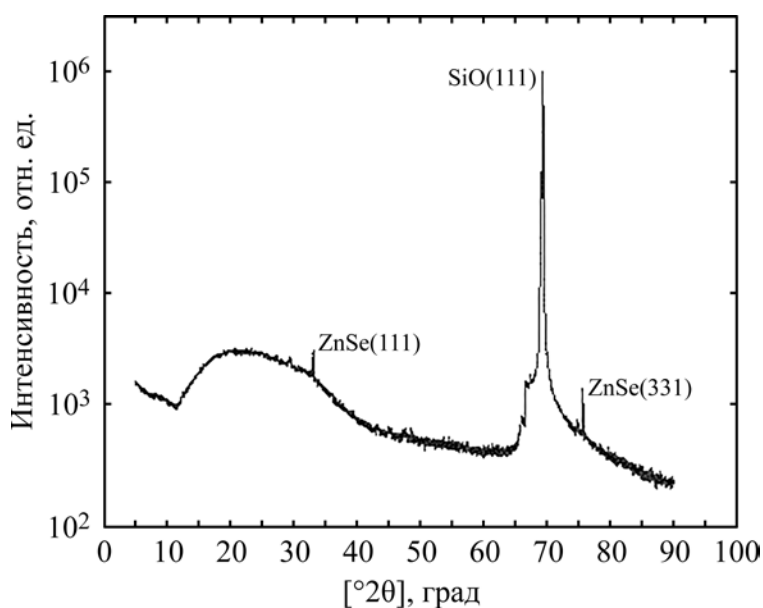


Рис. 4. Рентгенограмма $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ структуры после диффузии при $T = 1473 \text{ K}$, $t = 2 \text{ ч}$ на поверхности кремния.

область ($d > 5 \text{ мкм}$), которая состоит в основном из примесных атомов цинка с атомами кремния [24].

Затем образцы подвергались термоотжигу в интервале температур $T = 850\text{--}900 \text{ K}$ в течение $t = 1\div 3$ часов, такой отжиг стимулировал взаимодействие между атомами Zn с Se. В результате такого взаимодействия атомы селена и цинка занимают соседние узлы решетки кремния и образуют электронейтральные молекулы типа $\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$. При этом атомы цинка не действуют как двойная акцепторная примесь, а атомы селена – как двойная донорная примесь, то есть эти примесные атомы в запрещенной зоне не создают никаких энергетических уровней [25].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследования элементного состава полученных структур на основе бинарных соединений типа ZnSe можно увидеть по глубине

на анализаторе Jeol JSM 5910 LV-Japan: кремний на поверхности действительно образует бинарные соединения ZnSe (рис. 5). В этом поверхностном слое электрофизические свойства (концентрация носителей заряда, подвижность и величина ширины запрещенной зоны) были почти одинаковыми с параметрами чистых бинарных соединений ZnSe. С увеличением глубины концентрация бинарных соединений уменьшается и комплексы переходят к следующим нейтральным соединениям типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$. Результаты исследования рентгенограммы на установке ДРОН-3М (CuK_α -излучение=0,15418 нм) показали уменьшение концентрации примесных атомов цинка и селена относительно поверхности (рис. 4). Снятие с поверхности образцов осуществлялось послойно химическим травлением шагом 0,5 мкм. Полученные экспериментальные результаты невозможно объяснить взаимной компенсацией донорных (селен) и акцепторных



Рис. 5. Результаты рентгеновского микроанализа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ структуры после диффузии при $T = 1473 \text{ K}$, $t = 2 \text{ ч}$ на поверхности кремния.

(цинк) примесных атомов, так как при этом атомы селена и цинка в решетке кремния распределены хаотически и пространственно разделены. Анализ полученных результатов исследования соответствовал результатам теоретических расчетов, что подтверждает в действительности возможность получения гетероэпитаксиальных структур в матрице кремния с управлением концентрациями примесных атомов цинка и селена. Так как при образовании комплексов, во-первых, существенно уменьшается концентрация носителей заряда как в зоне проводимости, так и в валентной зоне, то есть степень дефектности кристалла уменьшается. Во-вторых, при этом электрические потенциалы, создаваемые вокруг каждого иона, экранируются между собой, что опять приводит к понижению степени дефектности кристалла. Все эти факторы стимулируют образование комплексов $[\text{Se}^{++}\text{Zn}^-]$. Нами показано получение эпитаксиальных структур за счет образования бинарных нейтральных соединений типа ZnSe в решетке кремния, которые позволяют управлять шириной запрещенной зоны таких структур с помощью дополнительного термоотжига (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования показал, что формирование достаточной концентрации таких элементарных ячеек приводит к изменению зонной структуры самого кремния, то есть образуются гетеропереходы за счет микро- и наноразмерных бинарных соединений в кремнии типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{Se}^{++}$ с прямозонной структурой. Это означает, что на основе таких материалов можно создать новый класс фотоэлементов с расширенной областью спектральной чувствительности, а также фотоприемники, светодиоды и лазеры в электронике. Это открывает новое

научное и практические направление современной электроники и оптоэлектроники, которое позволит получать варизонные структуры в матрице кремния.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саидов, А.С., Усмонов, Ш.Н., Каланов, М.У., Амонов, К.А., Выращивание пленок твердого раствора $(\text{Si}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$ ($0 \leq x \leq 0,01$) и исследование их структурных и фотоэлектрических свойств, *Альтернативная энергетика и экология*, 2013, № 15 (137), с. 41.
2. Бахадырханов, М.К., Абдурахманов, Б.А., Физико-технологические основы формирования кластеров примесных атомов в кремнии, *Докл. АН РУз*, 2013, № 3, с. 29.
3. Saidov, A.S., Razzakov, A., Risaeva, V. and Koshchanov, E., Liquid-phase epitaxy of solid solutions $(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, *Minerals Chem. Phys.*, 2001, vol. 68, p. 1.
4. Саидов, А.С., Усмонов, Ш.Н., Холиков, К.Т., Сапаров, Д., Получение и исследование непрерывного твердого раствора $(\text{Si}_2)_{1-x-y}(\text{Ge}_2)_x(\text{GaAs})_y$, *Письма в ЖТФ*, 2007, т. 33, вып. 16, с. 59.
5. Усмонов, Ш.Н., Саидов, А.С., Лейдерман, А.Ю., Сапаров, Д., и др., Возможность получения пленок $(\text{GaSb})_{1-x}(\text{Si}_2)_x$ на кремниевых подложках методом жидкофазной эпитаксии, *ФТП*, 2009, т. 43, вып. 8, с. 1131.
6. Саидов, М.С., Кремниевые твердые растворы и возможности их применения в каскадных солнечных элементах, *Гелиотехника*, 1997, № 5–6, с. 57.
7. Coleman, P.D., Freeman, J., Morkoc, H., Hess, K., et al., Demonstration of a new oscillator based on real space transfer in heterojunctions, *Appl. Phys. Lett.*, 1982, vol. 40, no. 6, p. 493.

8. Саидов, А.С., Кошчанов, Э.А., Раззаков, А.Ш., О возможности улучшения структурного совершенства новых гетеропар $\text{GaAs}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, $\text{Ge}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, $\text{GaP}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, $\text{Si}-(\text{Ge}_2)_{1-x}(\text{ZnSe})_x$, *Письма в ЖТФ*, 1998, т. 24, вып. 2, с. 12.
9. Tursunov, O.B., Fundamental management (E_g , μ band structure) silicon is a new direction in the field of semiconductor materials, *European Science Review*, 2022, № 3–4, с. 37.
10. Михайлов, А.И., Митин, А.В., Экспериментальное исследование спектра колебаний тока в длинных высокоомных планарно-эпитаксиальных структурах арсенида галлия в условиях засветки, *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*, 2011, т. 14, № 4, с. 87.
11. Гавриленко, В.И., Грехов, А.М., Корбутяк, Д.В., Литовченко, В.Г., *Оптические свойства полупроводников: справочник*. Киев: Наукова думка, 1987. 607 с.
12. Морозова, Н.К., Кузнецов, В.А., Рыжиков, В.Д., Галстян, В.Г. и др., *Селенид цинка. Получение и оптические свойства*. М.: Наука, 1992. 92 с.
13. Корепанов, В.И., *Импульсный люминесцентный анализ*. Томск: Изд. Томского политехнич. унив., 2008. 131 с.
14. Морозова, Н.К., Мидерос, Д.А., Влияние Te на самоактивированное свечение ZnSe , *Изв. вузов. Электроника*, 2007, № 3, с. 12.
15. Морозова, Н.К., Мидерос, Д.А., Гавришук, Е.М., Галстян, В.Г., Роль фоновых примесей O и Cu в оптике кристаллов ZnSe с позиций теории перекрывающихся зон, *ФТП*, 2008, т. 42, № 2, с. 131.
16. Fedorov, V.V., Mirov, S.B., Gallian, A., Vadikov, D.V., et al., 3.77–5.05- μm Tunable solid-state lasers based on Fe^{2+} -doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures, *IEEE J. Quant. Electron.*, 2006, vol. 42, no. 9, p. 907.
17. Sorokina, I.T., Sorokin, E., Mirov, S.B., Fedorov, V.V., et al., *Optics Lett.*, 2002, vol. 27, p. 1040.
18. Бахадырханов, М.К., Исамов, С.Б., Илиев, Х.М., Тачилин, С.А. и др., Фотоэлементы с расширенной спектральной чувствительностью на основе кремния с нановаризонными структурами, *Гелиотехника*, 2014, № 2, с. 3.
19. Бахадырханов, М.К., Зикриллаев, Н.Ф., Исамов, С.Б., Ковешников, С.В., *Фотоэлектрические явления в кремнии с многозарядными нанокластерами*. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2019. 276 с.
20. Бахадырханов, М.К., Зикриллаев, Н.Ф., Аюпов, К.С., Оптимальные условия легирования для получения кремния с собственной проводимостью, *Приборы. Технология, оборудование и новые материалы*, 2018, № 11 (221), с. 40.
21. Бахадырханов, М.К., Исамов С.Б., ИК фотоприемники, работающие при наличии фонового освещения, *ЖТФ*, 2016, т. 86, вып. 3, с. 140.
22. Бахадырханов, М.К., Илиев, Х.М., Мавлонов, Г.Х., Мамаджанов Х., и др., Особенности электрических и фотоэлектрических свойств кремния с многозарядными кластерами примесных атомов, *Тезисы докладов 2-й между. научн. конф. «Физика и физическое образование»*, Бишкек, 2008, с. 33.
23. Казанский, А.Г., Мелл, Х., Теруков, Е.И., Форш, П.А., Влияние температуры на фотопроводимость и кинетику ее спада в микрокристаллическом кремнии, *ФТП*, 2001, т. 35, вып. 8, с. 991.
24. Trumbore, F.A., Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon, *Bell Syst. Techn. J.*, 1960, vol. 39, p. 205.
25. Borisenko, V.E., S.G. Yudin, S.G., Steady-state solubility of substitutional impurities in silicon, *Phys. stat. sol. (a)*, 1987, vol. 101, p. 123.

Summary

A possibility of the formation of structures such as compounds of elements between chalcogenides and the transition group of metals in the crystal lattice of silicon is studied. This is an urgent problem in electronics. It is shown that, under certain technological conditions, a sufficient concentration of unit cells is formed, which leads to a change in the band structure of silicon itself, i.e. a micro- and nanoscale inclusion in silicon with a direct-gap structure is obtained. The possibilities of creating a fundamentally new class of photocells with an extended spectral sensitivity region, as well as light-emitting devices, light-emitting diodes and lasers based on them are shown.

Keywords: silicon, photodetectors, interactions, nanoclusters, graded-gap structure, unit cell, solubility, selenium, zinc