

Образование бинарных соединений примесных атомов серы и цинка в кремнии

М. К. Хаккулов^а, А. Ш. Мавлянов^а, О. Э. Саттаров^{б,*}, Н. А. Акбарова^б, Х. К. Камалова^б

^аНИИ ФПиМ при НУУз, ^бТашкентский государственный технический университет,
г. Ташкент, 100095, Узбекистан

*e-mail: sattorov_ol@mail.ru

Поступила в редакцию 04.10.2023

После доработки 07.02.2024

Принята к публикации 14.02.2024

Приведены сведения о термодинамических условиях и технологических этапах формирования бинарных элементарных ячеек типа цинк-и-сера (ZnS) в монокристаллическом кремнии с примесными атомами элементов II и VI групп – цинка и серы. Установлены термодинамические условия формирования таких элементарных ячеек в кремнии. Показано, что до образования нанокластеров бинарных соединений атомов цинка и серы эти элементы находятся обособленно или в виде различных соединений. Раскрыты возможности получения на основе кремния новых материалов с уникальными фундаментальными свойствами посредством формирования ячеек и бинарных соединений типа ZnS с управляемой концентрацией. На сканирующем туннельном микроскопе определен элементарный состав бинарных соединений, сформированных в объеме и на поверхности кремния. Анализ результатов показал, что в кристалле кремния формируются бинарные соединения типа ZnS с новыми электрофизическими параметрами.

Ключевые слова: кремний, цинк, сера, кластер, примесный атом, химическая связь, бинарное соединение, диффузия, концентрация

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.2.59>

ВВЕДЕНИЕ

В результате проведенных исследований за последние годы учеными и специалистами в области полупроводников установлено, что соединения типа $A^{II}B^{VI}$ могут кристаллизоваться в различных полиморфных модификациях, а также находиться в состоянии кристаллических сингоний кубической и гексагональной структуры в кремнии. Кроме этого, установлено, что атомы бинарных соединений, находящиеся в элементарной кристаллической решетке кремния, могут образовывать ряд политипов, близких по структуре к основному материалу. При этом структура атомов, образованных в элементарной ячейке соединений, характеризуется тетраэдрическим расположением. Установлено, что по своему строению примесные атомы цинка в объеме кремния имеют вюрцитную структуру. Также выявлено, что бинарные соединения типа $A^{II}B^{VI}$ в кремнии образуют химическую связь, начиная от чисто ионной до ковалентной [1–3].

На основе вышесказанного можно предположить, что схожесть расположения атомов в решетке исходного кремния со структурой алмаза, где расстояния между атомами имеют одинаковые значения, дает

возможность использования физической модели ковалентных связей, которая соответствует модели химических связей элементарных полупроводниковых материалов IV группы. Как известно из анализа научной литературы, элементы VI группы периодической таблицы химических элементов по своей природе являются химически активными элементами по сравнению с большинством металлических элементов [4–6].

Схожесть тетраэдрических структур полупроводниковых соединений типа $A^{II}B^{VI}$, получаемых технологическими способами с кристаллической структурой кремния, позволяет формировать элементарные ячейки со структурой, близкой к структуре основного материала. Химическая активность элементов VI группы дает возможность получения полупроводниковых материалов, содержащих различные соединения. При этом, естественно, возникает вопрос: сохраняют ли образованные новые бинарные соединения типа $A^{II}B^{VI}$ в объеме полупроводникового материала хотя бы свои первоначальные физические и химические свойства? Ответ на данный вопрос позволит прояснить возможность получения бинарных соединений типа $A^{II}B^{VI}$ в чистом виде, а также их формирования в объеме базового

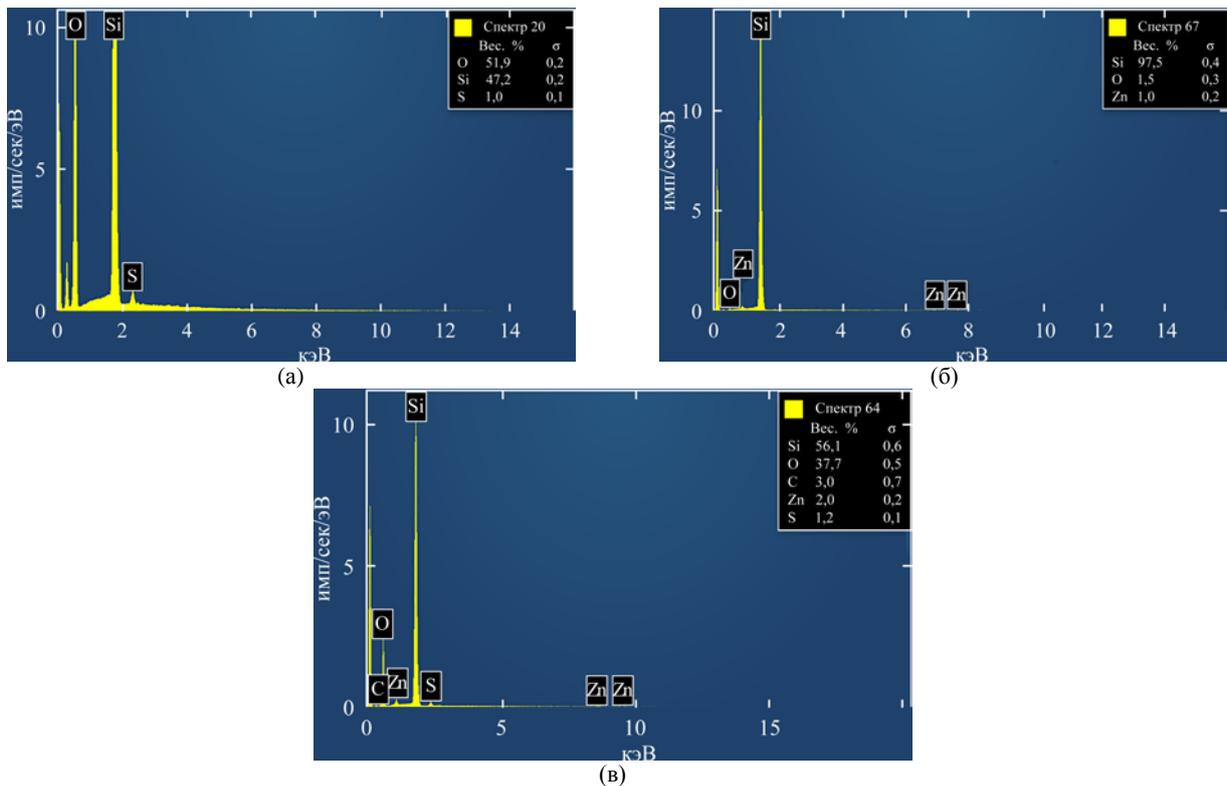


Рис. 1. Элементный состав образцов: (а) – Si<P,S>; (б) – Si<P,Zn>; (в) – Si<P,Zn,S>.

полупроводника, таким образом расширив возможность их использования в электронной промышленности. Решение этих вопросов невозможно без сбора, изучения и анализа данных научной литературы о видах химических связей и кристаллофизике атомов полупроводниковых материалов, содержащих бинарные соединения типа $A^{IV}B^{VI}$. Также требуется изучение электрофизических, фотоэлектрических и оптических свойств этих материалов. Решение данного вопроса также невозможно без сопоставления взаимосвязей примесных атомов, создающих бинарные соединения с взаимосвязями между атомами базового материала [7]. Вместе с тем определение благоприятных термодинамических условий для формирования бинарных соединений примесных атомов в объеме базового материала также является одним из актуальных вопросов. Изучение и анализ электрофизических, оптических и химических свойств базовых материалов, содержащих кластеры бинарных соединений типа $A^{IV}B^{VI}$, дают возможность получения научно-обоснованного заключения о возможности получения новых уникальных материалов в объеме базового материала на их основе. Это, в свою очередь, открывает новые перспективы для получения материалов, содержащих бинарные соединения примесных атомов, и применения их в электронике, оптоэлектронике и фотоэнергетике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы исходного кремния марки КЭФ-100 первоначально были легированы диффузионным способом примесными атомами серы при температуре $T = 1250$ °С. Затем в эти же образцы диффузионным способом при температуре $T = 1200$ °С были легированы примесные атомы цинка.

Исследование поверхности легированных образцов осуществлялось с помощью сканирующего туннельного микроскопа марки SEM-EVO MA 10 (рис. 1). Анализ полученных результатов показал, что элементный состав поверхности кремния, легированного примесными атомами серы, состоит на 51,9% из кислорода, 47,2% – чистого кремния и 1% – из серы; состав поверхности кремния, легированного примесными атомами цинка, состоит на 97,5% из кремния, 1,5% – чистого кислорода и 1% – из цинка; состав поверхности кремния, легированного примесными атомами серы и цинка, состоит на 37,7% из кислорода, 56,1% – кремния, 3% – углерода, 1,2% – серы и 2% – из цинка.

Несомненно, наличие на поверхности и в приповерхностной области атомов серы и цинка после диффузии наталкивает на мысль о том, что возможно образование нейтральных элементарных ячеек типа $Si_2Zn^{-}S^{++}$ в тетраэдрической решетке типа алмаза, тем более что в литературе имеются подтверждения

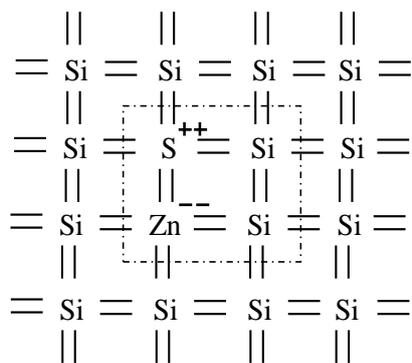


Рис. 2. Химическая связь сформированных бинарных нанокластеров типа $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{S}^{++}$ в объеме монокристаллического кремния.

Таблица. Электрофизические параметры (ρ , μ , n) термически обработанных образцов кремния, легированного примесными атомами серы и цинка

Образцы	T°, C	600	700	800	825	850	875	900	1000
	$t, \text{ч}$	1	1	1	1	1	1	1	1
КЭФ 100 Si<P,S,Zn>	тип, δ	p	p	p	p	n	n	p	p
	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	9,85	10	27,8	85,5	92,3	150	129	63
	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	285	240	443	324	783	810	57	335
	$n, p, \text{см}^{-3}$	$2,2 \times 10^{15}$	$2,6 \times 10^{15}$	$5,7 \times 10^{14}$	$2,3 \times 10^{14}$	$8,6 \times 10^{13}$	$5,1 \times 10^{13}$	$8,5 \times 10^{14}$	$2,9 \times 10^{14}$
КЭФ 100 Si<P,S>	тип, δ	n							
	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	2,1	2,06	2,04	2,05	2,1	2,2	2,4	2,7
	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	924	920	921	923	923	927	931	964
	$n, p, \text{см}^{-3}$	$3,2 \times 10^{15}$	$3,3 \times 10^{15}$	$3,3 \times 10^{15}$	$3,3 \times 10^{15}$	$3,2 \times 10^{15}$	$3,1 \times 10^{15}$	$2,8 \times 10^{15}$	$2,4 \times 10^{15}$
КЭФ 100 Si<P,Zn>	тип, δ	p							
	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	5,15	5,21	5,32	5,33	5,41	5,61	5,71	7,2
	$\mu, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	198	196	194	197	195	198	202	211
	$n, p, \text{см}^{-3}$	$6,1 \times 10^{15}$	$6,1 \times 10^{15}$	$6,0 \times 10^{15}$	$5,9 \times 10^{15}$	$5,9 \times 10^{15}$	$5,6 \times 10^{15}$	$5,4 \times 10^{15}$	$4,1 \times 10^{15}$

наличия различных политипных модификаций ZnS – двухслойного гексагонального вюртцита и трехслойного кубического. В таком случае можно было бы предположить, что формула ковалентной связи в узлах структуры $\text{Si}_2\text{Zn}^-\text{S}^{++}$ могла бы выглядеть следующим образом (рис. 2):

Образцы кремния, легированные примесными атомами серы ($\text{Si}<\text{P},\text{S}>$) и цинком ($\text{Si}<\text{P},\text{Zn}>$), а также образцы с содержанием атомов серы и цинка ($\text{Si}<\text{P},\text{S},\text{Zn}>$), которые были получены методом последовательной диффузии (сначала атомы серы, затем атомы цинка) из газовой фазы, подвергались дополнительной термической обработке в интервале температур $T = 600 \div 1000$ °C.

Для косвенного подтверждения возможности получения бинарных соединений примесных атомов серы и цинка, в частности на поверхности монокристаллического кремния, необходимо было провести исследования электрофизических параметров образцов с такими примесями. После каждой дополнительной термической обработки с помощью современного устройства измерения

удельного сопротивления методом Ван-дер-Пау (Ecoria HMS-3000) были измерены электрофизические параметры образцов (ρ , μ , n) которые показаны в таблице, причем измерялись «двухмерные» поверхностные значения удельного сопротивления. На основе данных, приведенных в таблице, установлено, что примесные атомы цинка в кремнии создают только акцепторные уровни в запрещенной зоне кремния с низкой концентрацией электроактивных примесных атомов цинка, что подтверждается данными, полученными другими авторами [8, 9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В образцах $\text{Si}<\text{P}, \text{S}, \text{Zn}>$, отожженных при $T = 850$ °C, значения удельного сопротивления возвращались практически к исходным ($\rho \approx 92,3$ Ом·см) и n -типу проводимости (n -тип). Такая тенденция наблюдается в интервале температур $T = 850\text{--}875$ °C (см. таблицу). Таким образом, можно предположить, что между цинком и серой происходит образование

электронейтральных комплексов, концентрация которых максимальна в интервале температур $T = 850\div 875$ °C, а температура 850 °C является эффективной температурой комплексообразования атомов серы и электронейтральных атомов цинка в кремнии, концентрация которых такая же, как концентрация S в Si при данной температуре.

При этом динамика изменения электрофизических параметров образцов (Si<P, S>) и (Si<P, Zn>) на всем интервале температур $T = 600\text{--}1000$ °C полностью соответствуют общепринятым теоретическим положениям по типу проводимости и значениям удельного сопротивления. Существенные изменения свойств Si<P, S> при $T = 720$ °C можно объяснить резким увеличением электроактивных атомов серы в кремнии, что наблюдалось и ранее.

Если подобное предложение подтвердится, а под этим можно подразумевать, что тетраэдрическая s^1p^3 гибридная связь бинарных соединений, образованных в структуре базового монокристаллического кремния, не нарушает структуру кристаллической решетки и приводит к образованию элементарных бинарных ячеек с новыми ионно-ковалентными связями, то примесные атомы серы и цинка в узлах кристаллической решетки кремния будут находиться рядом друг с другом и образовывать достаточно сильные внутренние электрические и деформационные поля, таким образом формируя в целом нейтральные бинарные соединения типа $S^0\text{-e-S}^+$, $S^+\text{-e-S}^{++}$, $Zn^+e\text{-Zn}$ и $Zn^+e\text{-Zn}$. Замечено, что в случае диффузии атомов серы и цинка в объеме кремния в отдельности примесные атомы серы создают два донорных, а атомы цинка два акцепторных глубоких уровня в запрещенной зоне кремния [10, 11].

Возможно, формирование в объеме монокристаллического кремния нейтральных бинарных ячеек типа $Si_2Zn\text{-S}^{++}$ является более целесообразным с термодинамической точки зрения и более благоприятным с энергетической точки зрения [12]. Если такое возможно, то можно предположить, что и в объеме кремния могут формироваться новые элементарные ячейки типа $Zn\text{-S}^{++}$, которые будут отличаться от основного монокристаллического кремния электрофизическими, фотоэлектрическими и оптическими параметрами в своих локальных местоположениях. В результате увеличения концентрации примесных атомов S и Zn в кремнии и дополнительной термической обработки образцов появляется возможность управления не только концентрацией новообразованных ячеек типа $Si_2Zn\text{-S}^{++}$, но и

формирования нанокластеров нового вида $Zn\text{-S}^{++}$ без учета атомов кремния.

ВЫВОДЫ

Показана возможность управления технологическими режимами в базовом кремнии, при котором можно получить бинарные соединения типа $Zn\text{-S}^{++}$ с легко управляемыми фундаментальными параметрами. Проведенные эксперименты по измерению электрофизических параметров доказали возможность получения бинарных соединений в объеме монокристаллического кремния. Очередной задачей для обеспечения развития этого интересного направления является создание новой воспроизводимой технологии, дающей возможность увеличить концентрацию примесных атомов серы и цинка в монокристаллическом кремнии. Для обеспечения участия всех примесных атомов серы и цинка в формировании бинарных соединений в кремнии требуется дальнейшее совершенствование разработанной технологии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- McCloy, J.S. and Tustison, R.W., *Chemical Vapor Deposited Zinc Sulfide*, Washington: SPIE Press, 2013, vol. 237, 192 p.
- Bakhadirkanov, M.K., Mavlyanov, A., Sodikov, U. and Khakkulov, M., Silicon with binary elementary cells as a novel class of materials for future photoenergetics, *Appl. Solar Energy*, 2015, vol. 51, № 4, p. 258.
- Баграев, Н.Т., Мирсаатов, Р.М., Половцев, И.С., Юсупов, А., Цинк в кремнии: фотоиндуцированные реакции, *ФТП*, 1992, т. 26, № 3, с. 481.
- Астров, Ю.А., Лодыгин, А.Н., Порцель, Л.М., Шуман В.Б., и др., Кремний с повышенным содержанием одноатомных центров серы: получение и оптическая спектроскопия, *ФТП*, 2013, т. 47, № 2, с. 211.
- Мильвидский, М.Г., Чалдышев, В.В., Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов, *ФТП*, 1998, т. 32, № 5, с. 513.
- Joongoo Kang, Ji-Sang Park, Pauls Stradins and Su-Huai Wei, Nonisovalent Si-III-V and Si-II-VI alloys: Covalent, ionic, and mixed phases, *Phys. Rev.*, 2017, vol. 96, no. 4, art. ID 045203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.045203>
- Ганина, Н.В., Физико-химические особенности изовалентного легирования полупроводников, *Физика и химия твердого тела*, 2002, т. 3, № 4, с. 565.

8. Астров, Ю.А., Козлов, В.А., Лодыгин, А.Н., Порцель, Л.М., и др., Перераспределение глубоких примесей селена и серы в кремнии при легировании поверхности фосфором, *ФТП*, 2009, т. 43, № 6, с. 739.
9. Баграев, Н.Т., Мирсагатов, Р.М., Половцев, И.С., Юсупов, А., Цинк в кремнии: фотоиндуцированные реакции, *ФТП*, 1992, т. 26, № 3, с. 481.
10. Saparniyazova, Z.M., Bakhadyrkhanov, M.K., Sattarov, O.E., Piev, Kh.M., et al., Interaction between multiply charged manganese nanoclusters and sulfur atoms in silicon, *Inorg. Mater.*, 2012, vol. 48, no. 4, p. 325.
11. Бахадырханов, М.К., Содиков, У., Зикриллаев, Н.Ф., Норкулов, Н., Разработка физических основ наноразмерных структур на основе молекулообразования $S^{++}Mn^-$ и $Se^{++}Mn^-$ в решетке Si, *ЭОМ*, 2007, № 5, с. 106.
12. Zikrillaev, N.F., Shakarov, F.Q. and Khaqqulov, M.K., Numerical calculation of the charge state and electrostatic potential of a binary nanocluster structure with Si_2ZnS cells in a cubic lattice of crystalline silicon with a diamond structure, *Techn. Sci. Innov.*, 2020, no. 3, p. 140.

Summary

The paper presents the information on thermodynamic conditions and describes process stages required in order to form binary zinc-and-sulfur (ZnS) elementary cells in single-crystalline silicon while doping it with impurity atoms of group II and VI elements, i.e., zinc and sulfur, respectively. The thermodynamic conditions that ensure shaping of such elementary cells in silicon have been established. It has also been revealed that before binary compound (consisting of zinc and sulfur atoms) nanoclusters, those chemical elements may have been present in the silicon matrix in the form of separately located atoms or various natural compounds. It is supposed that it might be possible to engineer previously-unknown silicon-based materials with unique fundamental properties by applying the technique of assembling elementary cells and binary compounds of the ZnS type with pre-set concentrations. Using a scanning tunneling microscope, it was possible to determine the elemental composition of binary compounds that were formed in the matrix and on the surface of a silicon sample. An analysis of the results of the above experiments showed that binary compounds of the ZnS type are possibly formed in the Si crystalline sample characterized by new electrophysical parameters.

Keywords: silicon, zinc, sulfur, cluster, impurity atom, chemical bond, binary compound, diffusion, concentration