

Особенности электрофизических параметров кремния, легированного последовательно примесными атомами фосфора и бора

© Х.Ф. Зикриллаев, К.С. Аюпов, Г.Х. Мавлонов, А.А. Усмонов, М.М. Шоабдурахимова

Ташкентский государственный технический университет,
100095 Ташкент, Узбекистан

E-mail: u-anvarjon@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 марта 2022 г.

В окончательной редакции 15 марта 2022 г.

Принята к публикации 15 марта 2022 г.

Изучены образцы кремния, последовательно легированные примесными атомами фосфора и бора. Эти исследования позволили получить данные о взаимодействии и распределении примесных атомов фосфора и бора в кремнии. Установлено, что в таких образцах кремния меняется подвижность электронов и дырок. Из анализа полученных результатов было установлено, что атомы бора изменяют тип проводимости материала до глубины 2 мкм за счет компенсации атомов фосфора, которые в 4 раза превышают концентрацию бора в кремнии.

Ключевые слова: полупроводник, кремний, фосфор, бор, легирование, подвижность, диффузия, концентрация.

DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52582.9829

1. Введение

Формирование бинарных элементарных ячеек с участием атомов III и V групп в решетке кремния представляет большой научный и практический интерес. Это связано с тем, что формирование бинарных элементарных ячеек типа $\text{Si}_2\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ с управляемыми параметрами, с одной стороны, может служить основой для получения нового класса полупроводникового материала, позволяющего управлять фундаментальными параметрами кремния, а с другой — является оптимальным и перспективным способом получения объемно-наноструктурированного кремния с заданными электрофизическими параметрами [1–3]. Подробное освоение воспроизводимой технологии получения образцов, легированных элементами III и V групп, с высокой растворимостью в кремнии позволяет формировать бинарные кластеры с необходимой концентрацией и на заданной глубине материала [4–6].

Цель данной работы — разработка диффузионной технологии формирования бинарных элементарных ячеек типа Si_2BP в решетке кремния и исследование особенности электрофизических параметров кремния, легированного последовательно примесными атомами фосфора и бора.

Для обеспечения максимального вклада введенных примесных атомов В и Р было необходимо определить термодинамические условия, которые позволили бы получить кремний с практически одинаковым концентрационным распределением этих примесей. Проведенные теоретические расчеты концентрационного распределения с учетом коэффициентов диффузии и растворимости этих примесных атомов в кремнии в условиях диффузии

из неограниченного источника показали, что выполнение такого термодинамического условия требует достаточно тонких и сложных технологических операций.

Исследование взаимодействия атомов бора и фосфора в решетке кремния дает возможность изучить физический механизм взаимодействий при формировании бинарных нанокластеров с различным составом, структурой и природой. Очень высокая растворимость В и Р ($N \geq 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) в кремнии позволяет создать бинарные кластеры с достаточно большой концентрацией, которые существенно влияют на энергетическую структуру и электрофизические свойства кремния. Кроме того, из-за достаточно низкого коэффициента диффузии этих элементов в кремнии ($D \sim 10^{-12} - 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$) удастся формировать бинарные кластеры как в приповерхностной области, так и в объеме кристалла с необходимой толщиной [7,8].

Анализ полученных результатов показал, что легирование кремния элементами III и V групп или формирование их эпитаксиальных слоев на поверхности кремния приводит к изменению фотоэлектрических и оптических характеристик кремния. Получение такого материала позволяет создать эффективные солнечные элементы и разработать новый класс датчиков [9–12].

2. Технология изготовления образцов и методы их исследования

В качестве исходного материала был выбран монокристаллический кремний КДБ-10 с концентрацией исходного бора $N_{\text{В}} \sim 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [13]. Для эксперимента образцы были разделены на три группы (рис. 1). Образцы первой группы легировались примесными атомами

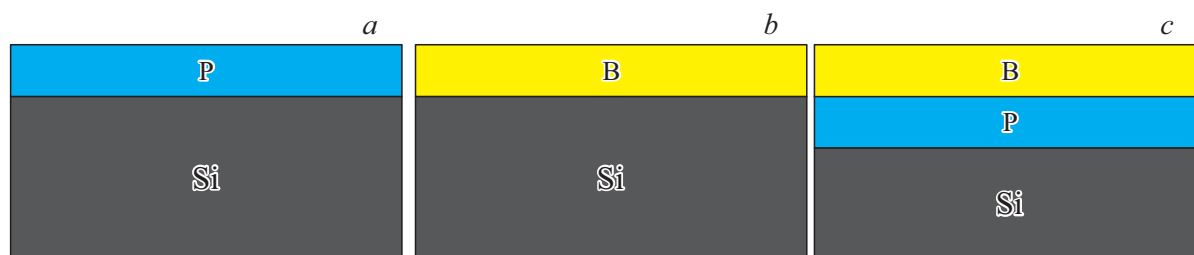


Рис. 1. *a*: первая группа — образцы кремния (КДБ-10), легированного фосфором; *b*: вторая группа — образцы кремния (КДБ-10), легированного бором; *c*: третья группа — образцы кремния (КДБ-10), легированного сначала фосфором, а затем бором.

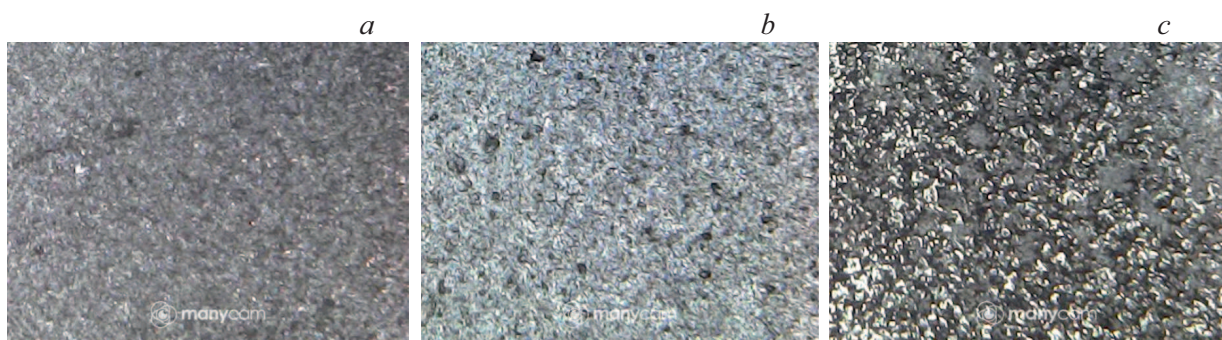


Рис. 2. Морфология поверхности: *a* — первая группа образцов кремния, легированного фосфором; *b* — вторая группа образцов кремния, легированного бором; *c* — третья группа образцов кремния, сначала легированного атомами фосфора, а затем атомами бора.

фосфора. Образцы второй группы легировались примесными атомами бора. Образцы третьей группы сначала легировались атомами фосфора, а затем атомами бора.

До проведения процесса диффузии все образцы кремния очищались путем травления в кислотном растворе $\text{HNO}_3 + \text{HF}$. Очистка позволяла удалять оксидный слой с поверхности монокристалла кремния.

Диффузия P в кремний КДБ-10 проводилась из легированного слоя P_2O_5 при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение $t = 4$ ч (первая группа). Образцы кремния легировались атомами бора при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение $t = 4$ ч (вторая группа) и образцы третьей группы при наличии атомов бора легировались фосфором при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение $t = 4$ ч.

Концентрационное распределение примесных атомов бора и фосфора измерялось 4-зондовым методом, послойным снятием слоя по 1 мкм методом химического травления. При этом предполагалось, что все введенные примесные атомы фосфора и бора находятся в электрически активном состоянии. При расчете концентрации атомов фосфора и бора (электронов и дырок) учитывались изменения типа проводимости и подвижности носителей заряда. Тип проводимости определялся с помощью термозонда. После диффузии с поверхности всех образцов снималось фосфоросиликатное, боросиликатное или борофосфоросиликатное стекло методом травления в HF.

На рис. 2 показана морфология поверхности образцов кремния после диффузии, полученная с помощью микроскопа марки Microscope-2 digital. USB-камера микроскопа позволила увеличить объект до 1600 раз.

После диффузии при $T = 1100^\circ\text{C}$ и $t = 4$ ч (первая группа) концентрация фосфора на поверхности образца составила $N_P = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а на глубине проникновения $x = 10$ мкм концентрация фосфора снизилась до $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эти результаты исследования имели хорошее соответствие с литературными данными [14]. После диффузии поверхностная концентрация бора (вторая группа) достигала $N_B = 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а на глубине $x = 9$ мкм составляла $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эти данные также подтверждаются экспериментами из работы [15]. Концентрация фосфора на поверхности контрольных образцов была в ~ 4 раза больше, чем концентрация бора. На рис. 3 показано распределение концентрации фосфора в контрольных образцах после термоотжига при условиях, аналогичных условиям диффузии (кривая 1), концентрационное распределение атомов бора в образцах второй группы (кривая 2) и третьей группы образцов, легированных атомами фосфора, а затем бора (кривая 3). Как видно из графика, поверхностная концентрация фосфора немного уменьшается в результате термоотжига и на глубине $x = 14$ мкм концентрация фосфора составляет $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, распределение концентрации фосфора в кремнии после диффузии и термоотжига существенно отличается. При этом концентрация

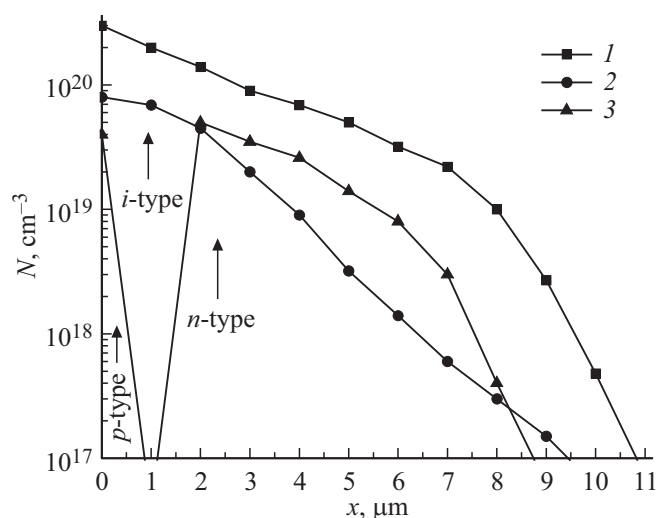


Рис. 3. Распределение концентрации легирующих атомов по глубине: 1 — кривая концентрационного распределения атомов фосфора (электронов) в образцах первой группы; 2 — кривая концентрационного распределения атомов бора (дырок) в образцах второй группы; 3 — кривая концентрационного распределения в образцах третьей группы, легированных атомами фосфора, а затем атомами бора.

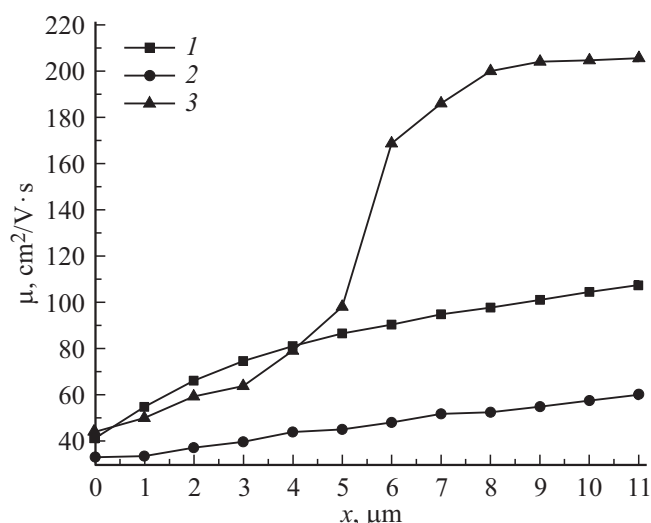


Рис. 4. Распределение подвижности свободных носителей заряда по глубине: 1 — первая группа образцов кремния, легированного фосфором; 2 — вторая группа образцов кремния, легированного бором; 3 — третья группа образцов кремния, легированного сначала атомами фосфора, а затем атомами бора; $T = 300$ K.

фосфора в образцах превышает концентрацию бора до глубины 11 мкм, при последовательной диффузии атомов фосфора, а затем бора наблюдается компенсация носителей заряда, которые создают эти примеси, что приводит к снижению проводимости кремния из-за изменения концентрации носителей заряда и уменьшения их подвижности. Кривая 3 на рис. 3 показывает рас-

пределение концентрации носителей заряда в образцах, легированных бором, после диффузии фосфора (третья группа). Тестирование полученных образцов термозондом показывает, что образцы кремния после диффузии обладают p -типом проводимости до глубины $x = 2$ мкм. В этой области концентрация атомов бор больше, чем концентрация атомов фосфора. На глубине больше $x > 2$ мкм образцы кремния имеют n -тип проводимости. При $x = 2$ –6 мкм концентрация электронов ионизированного фосфора увеличивается незначительно, а при $x > 6$ мкм резко уменьшается.

Полученные результаты исследования невозможно объяснить простой компенсацией примесных атомов фосфора и бора. В этом случае тип поверхностной проводимости материала не должен изменяться (объем материала на глубине 2 мкм должен быть n -типа). В нашем случае наблюдается увеличение концентрации электрически активного бора или уменьшение концентрации электрически активного фосфора в приповерхностной области.

Нами также было исследовано изменение подвижности носителей заряда по глубине в полученных образцах (рис. 4).

Как видно из рис. 4, подвижности дырок и электронов в образцах кремния, содержащих примесные атомы бора и фосфора больше, чем в образцах, легированных только бором или фосфором. Эти результаты показывают, что образование нейтральных комплексов типа P^+B^- существенно снижает степень дефектности кристалла.

3. Обсуждение результатов

Обнаруженные изменения электрофизических параметров могут произойти только по ряду физических причин:

- 1) увеличение коэффициента диффузии атомов бора в кремнии, связанное с присутствием ионов фосфора, которые приводят к расширению решетки кремния под действием поля ионов фосфора (диаметр поля иона фосфора больше, чем размер постоянной решетки кремния), что приводит к увеличению концентрации бора на поверхности;
- 2) из-за сжатия решетки кремния ионы фосфора попадают в междоузлия кристаллической решетки кремния за счет диффузии атомов бора (диаметр иона бора меньше постоянной решетки), что приводит к уменьшению концентрации фосфора на поверхности;
- 3) электростатическое взаимодействие ионов бора и фосфора приводит к уменьшению коэффициента диффузии за счет образования молекул типа P^+B^- .

Анализ результатов исследования позволяет подтвердить, что концентрация фосфора в кремнии приводит к увеличению электрически активной концентрации бора. Таким образом, в условиях последовательной диффузии фосфора и бора концентрация электрически активных атомов бора на поверхности будет в 4 раза больше, чем

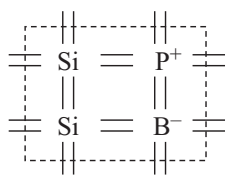


Рис. 5. Бинарные электрически нейтральные комплексы типа $\text{Si}_2\text{P}^+\text{B}^-$ в кремнии.

рассчитанная для слабо легированного кремния. Представленные в работе [16] экспериментальные данные качественно подтверждают результаты, полученные нами.

Полученные экспериментальные результаты нельзя объяснить только взаимной компенсацией примесных атомов фосфора и бора. В результате молекулярного соединения атомов фосфора и бора в решетке кремния образуются нейтральные комплексы, состоящие из атомов кремния, фосфора и бора типа $\text{Si}_2\text{P}^+\text{B}^-$.

Эти результаты не противоречат выводам работы [16] и можно предполагать, что в результате взаимодействия в решетке кремния появляется значительное количество донорно-акцепторных комплексов, которые приводят к изменению фундаментальных физических параметров кремния.

Такие комплексы могут существовать только в случае, когда атомы фосфора и бора находятся рядом, т.е. они должны занимать соседние два узла в решетке кремния. Образование таких электрически нейтральных комплексов P^+B^- приводит систему к более выгодному термодинамическому состоянию, чем, когда атомы этих примесей удалены друг от друга. При образовании таких комплексов в решетке формируются новые бинарные электрически нейтральные комплексы типа $\text{Si}_2\text{P}^+\text{B}^-$ (рис. 5). Дальнейшие результаты исследования показали, что для увеличения концентрации образованных комплексов в кремнии материал необходимо подвергать длительному низкотемпературному отжигу.

4. Заключение

Бинарные электрически нейтральные комплексы типа $\text{Si}_2\text{P}^+\text{B}^-$ в отличие от элементарной ячейки кремния обладают частично ионной ковалентной связью, и их структура отличается от энергетической структуры чистого кремния. При достаточно больших концентрациях таких бинарных комплексов они могут образовывать нано- и микрокластеры новой фазы, которая оказывает

существенное влияние на величину ширины запрещенной зоны (см. таблицу), подвижности носителей заряда, оптическое поглощение и рекомбинационные свойства кремния. Результаты исследования также показывают возможности получения нового материала на основе кремния для создания солнечных элементов с повышенным коэффициентом поглощения и расширенной рабочей областью спектра, которые приводят к существенному увеличению КПД [17–21].

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.К. Бахадирханов, Н.Ф. Зикриллаев, С.Б. Исамов, Х.С. Турекеев, С.А. Валиев. ФТП, **56** (2), 199 (2022).
- [2] А.В. Уваров, К.С. Зеленцов, А.С. Гудовских. ФТП, **53** (8), 1095 (2019).
- [3] М.К. Бахадирханов, З.Т. Кенжаев, С.В. Ковешников, А.А. Усмонов, Г.Х. Мавлонов. Неорг. матер., **58** (1), 3 (2022).
- [4] M.K. Bakhadyrhanov, U.X. Sodikov, Kh.M. Iliev, S.A. Tachilin, Tuerdi Wumaier. J. Mater. Phys. Chem., **1**, 1 (2018).
- [5] М.К. Бахадирханов, У.Х. Содиков, Х.М. Илиев, С.А. Тачилин, Turdi Omar. Гелиотехника, № 4, 3 (2017).
- [6] М.К. Бахадирханов, У.Х. Содиков, А.Ш. Мавлянов, М. Хаккулов. Гелиотехника, № 4, 28 (2015).
- [7] X. Ru, M. Qu, J. Wang, T. Ruan, M. Yang, F. Peng, W. Long, K. Zheng, H. Yan, X. Xu. Solar Energy Mater. Solar Cells, **215**, 110643 (2020).
- [8] M.A. Green, E.D. Dunlop, D.H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, A.W.Y. Ho-Baillie. Progr. Photovolt.: Res. Appl., **27**, 565 (2019).
- [9] М.К. Бахадирханов, С.Б. Исамов. ЖТФ, **91** (11), 1678 (2021).
- [10] М.К. Бахадирханов, Б.А. Абдурахманов, Х.Ф. Зикриллаев. Приборы. **5** (215), 39 (2018).
- [11] M.K. Bahadirkhanov, B.K. Ismaylov, K.A. Ismailov, N.F. Zikrillayev, S.B. Isamov. Intern. J. Adv. Sci. Technol., **29** (9s), 6308 (2020).
- [12] M.K. Bakhadyrkhanov, K.S. Ayupov, G.Kh. Mavlyanov, S.B. Isamov. Negative Semicond., **44** (9), 1145 (2010).
- [13] Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках (Л., Наука, 1972).
- [14] О.В. Александров. ФТП, **35** (11), 1289 (2001).
- [15] Г.В. Гадияк. ФТП, **31** (4), 385 (1997).
- [16] Е.Г. Тишковский, В.И. Ободников, А.А. Таскин, К.В. Феклистов, В.Г. Серяпин. ФТП, **34** (6), 655 (2000).
- [17] Н.Ф. Зикриллаев, Э.Б. Сайтов. Вестн. ТашГТУ, № 1 (102), 51 (2018).
https://assets.uzsci.uz/edition/file/20191014121851_1-%D1%81%D0%BE%D0%BD%202018%D0%B9.pdf
- [18] К.С. Аюпов, М.К. Бахадирханов, Н.Ф. Зикриллаев, Х.М. Илиев, Н.О. Норкулов. ДАН РУз., № 2, 21 (2007).
- [19] Н.Ф. Зикриллаев, О.Б. Турсунов, К.К. Курбоналиев, М.М. Шоабдурахимова. Физика полупроводников и микроэлектроника, **2** (2), 15 (2020).
<https://uzjournals.edu.uz/cgi/viewcontent.cgi?article=1116&context=semiconductors>

Ширина запрещенной зоны и постоянная решетки

	Бор фосфор (BP)	Si
Энергия запрещенной зоны (E_g) при 300 К, эВ	2.1	1.12
Постоянная решетки a , Å	4.538	5.43095

- [20] М.К. Бахадырханов, Х.М. Илиев, О.Б. Турсунов. Молодой ученый, № 43 (281), 22 (2019).
<https://moluch.ru/archive/281/>
- [21] А.С. Гудовских, Д.А. Кудряшов, А.И. Баранов, А.В. Уваров, И.А. Морозов. Письма ЖТФ, 47 (2), 49 (2021).

Редактор А.Н. Смирнов

Features of the electrophysical parameters of silicon serially doped with impurity atoms of phosphorus and boron

*Kh.F. Zikrillaev, K.S. Ayupov, G.H. Mavlonov,
A.A. Usmonov, M.M. Shoabdurakhimova*

Tashkent State Technical University,
100095 Tashkent, Uzbekistan

Abstract Silicon samples sequentially doped with impurity atoms of phosphorus and boron were studied. These investigations make it possible to study the interaction and distribution of phosphorus and boron impurity atoms in silicon. It has been established that, in such silicon samples, the mobility of electrons and holes changes. From the analysis of the obtained results, it was shown that boron atoms change the type of conductivity of the material to a depth of $2\ \mu\text{m}$ due to the compensation of phosphorus atoms, which are 4 times higher than the concentration of boron in silicon.