

07

Генерация носителей заряда в пленках кремний–германий, сильно легированных титаном, при их однородном нагреве

© Ш.К. Кучканов, Х.Б. Ашуров

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН Республики
Узбекистан, Ташкент, Узбекистан
E-mail: sher.kurbonov@inbox.ru

Поступило в Редакцию 14 декабря 2017 г.

Представлены результаты наблюдения генерации носителей заряда и появления эдс на однородно нагреваемых сильно легированных титаном кремний–германиевых пленках *n*-типа, полученных осаждением из газовой фазы на кремниевые подложки *p*-типа. Максимальные значения эдс ~ 3 мВ отмечены в диапазоне температур 500–600 К при темновом токе короткого замыкания ~ 0.5 – 1 μ А, величина которого растет с увеличением температуры и достигает ~ 3 μ А при 800 К.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.08.45965.17157

В работах [1,2] сообщалось о генерации носителей заряда (НЗ) и возникновении эдс у однородно нагреваемых образцов из вторичного литого поликристаллического кремния (ВЛПК) [1], полученных при переплаве отходов производства кремния с добавлением в шихту технического кремния (ТК), и у образцов, изготовленных путем зонной переплавки собственно ТК на солнечной печи [2]. При нагреве с контролируемым градиентом температуры на изотипных образцах ВЛПК, а также *p–n*-структурах на его основе наблюдались аномально высокие по сравнению с полученными для монокристаллического кремния значения удельной термоэдс. Эти результаты были объяснены проявлением тепловольтаического эффекта [3], суть которого заключается в генерации НЗ 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 — примеси типа Fe, Cu, Mn, Mg, Ti и др., присутствующие в сырье и переходящие в образцы, имею-

шие мелкозернистую поликристаллическую структуру, в количествах, намного превышающих критическую концентрацию глубоких уровней, составляющую $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что является, согласно [3], необходимым условием проявления тепловольтаического эффекта. Кроме того, результаты, полученные на ТК [2], объяснялись также проявлением синергетического эффекта, обусловленного заведомо неравномерным распределением примесей в переплавленном слитке ТК.

Отметим, что интерес к такого рода исследованиям был, безусловно, вызван открытием аномальной эдс, возникающей при равномерном нагреве образцов SmS [4], т.е. термовольтаического эффекта, практическое использование которого, согласно прогнозу, может привести к созданию термопреобразователей с КПД выше 70%. Что касается выбора в качестве объектов исследования образцов на основе Si, то причиной этого явилась попытка воспроизвести наблюдавшийся в [4] эффект на этом априори более дешевом и доступном, чем соединения самария, материале. Исследования, проведенные на разных Si-образцах, позволили сделать вывод, что условием наблюдения на них эффекта, конечно весьма не похожего на термовольтаический [4], действительно является обеспечение концентрации глубоких уровней в кремнии выше $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что предсказывается теорией [3]. Способ создания указанной концентрации может быть различным: легирование глубокими примесями, в том числе с применением ионной имплантации, наведение радиационных дефектов или сочетание этих приемов, а также намеренное уменьшение размеров зерен до $30 \mu\text{м}$ и ниже при наращивании поликристаллических образцов.

В работе [5] сообщается о наблюдении эдс, возникающей при однородном нагреве образцов оксида цинка ZnO, неоднородно легированного примесями с переменной валентностью, а в [6] — о похожем эффекте, измеренном на пленке, представляющей собой варизонный твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 \leq x \leq 1$), созданный методом жидкофазной эпитаксии на поверхности Si-подложки, причем авторы [6] предполагают сходство физического механизма возникновения эдс на своих образцах с таковым на образцах SmS [4].

Задача настоящей работы состоит в определении влияния нагрева на некоторые электрофизические характеристики пленок Si–Ge, сильно легированных примесью титана в процессе выращивания на Si-подложках.

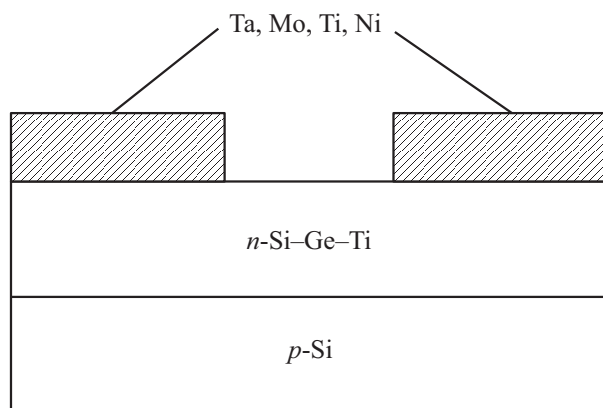


Рис. 1. Схема размещения контактов.

Пленочные p - n -структуры Si-Ge/Si в наших исследованиях были получены газофазным осаждением кремний-германиевых слоев по методике [7,8] в системе (SiCl_4 - GeCl_4 - H_2) на Si-подложки марки КДБ-10 с ориентацией (100). Нарастивание слоев Si-Ge осуществлялось в условиях, исключающих попадание неконтролируемых примесей, в особенности тех, которые могли бы дать глубокие энергетические уровни, наряду с таковыми, которые неизбежно возникают за счет дефектов несоответствия структуры при концентрации атомов германия в кремниевых пленках выше 5–6 wt.%.

На полученных образцах измерялись тип проводимости, удельное сопротивление, а также спектральные и вольт-амперные характеристики (ВАХ). Кроме того, при однородном нагреве образцов измерялись темновые ток короткого замыкания и напряжение холостого хода. Схема размещения двух металлических контактов на свободной поверхности наращенных пленок показана на рис. 1. Результаты измерений показали, во-первых, что газофазное осаждение пленок из упомянутых парогазовых смесей приводит к образованию структур с p - n -переходами, возникающими вблизи металлургической границы пленка-подложка. В том случае, когда парогазовая смесь не содержит хлорида титана, причиной получения пленки n -типа является остаточное содержание фосфора в исходных тетрахлориде кремния и тетрахлориде герма-

ния на уровнях, ограничивающих получение эпитаксиальных слоев с удельным сопротивлением кремния не выше $20 \Omega \cdot \text{см}$ и германия не выше $5 \Omega \cdot \text{см}$ соответственно, а при введении в нее хлорида титана n -тип проводимости наращенной пленки обусловлен как упомянутой примесью фосфора, так и самим титаном. Было также показано, что изменение материала омических контактов (рис. 1) существенно не влияет на численные значения возникающего при нагреве темнового напряжения $U_{q.c.}$, несмотря на то что металлы для их создания (Ta, Mo, Ni, Ti) различаются по положению в термоэлектрических рядах Зеебека–Юсти–Мейснера [9], что немедленно должно было сказаться на величине измеряемых параметров при наличии даже незначительного градиента температуры.

Проведенные по стандартной методике микроскопические исследования показали, что осажденные пленки однородны, а их толщины лежат в пределах от 8 до $10 \mu\text{м}$. Анализ поверхности пленок на растровом электронном микроскопе JEOL JXA-8800R подтверждает данные оптической микроскопии в части их однородности и указывает на то, что разброс значений их толщины по площади не превышает 5%, а элементный анализ дает следующий состав материала наращенных слоев в весовых процентах: Si — 89.69, Ge — ~ 10.30 при содержании Ti ~ 0.01 , т.е. на уровне не ниже 10^{20}см^{-3} . Наличия других примесей, дающих глубокие энергетические уровни, в полученных пленках зарегистрировано не было, а различия в стехиометрическом составе у разных образцов состояли в изменении относительного содержания германия, не превышавшего долей процента.

Исследования генерации НЗ в пленках были проведены в условиях равномерного нагрева и последующего плавного охлаждения образцов в температурном диапазоне от 300 до 800 К при отсутствии градиента температуры. Для обеспечения надлежащей точности температурные измерения выполнялись в термоизолирующей капсуле типа „тепловой бани“, представляющей собой электропечь с манипуляторами и первичными средствами измерения температуры, а также с теплоизоляцией, размещенную в электро-, магнито- и теплоизолированном корпусе. Характерные температурные зависимости возникающих темнового напряжения холостого хода ($U_{q.c.}$) и плотности тока короткого замыкания ($I_{sh.c.}$) представлены на рис. 2. Для проверки корректности экспериментальных методик и оценки точности полученных значений, связанной с возможным неконтролируемым градиентом температур, контроль-

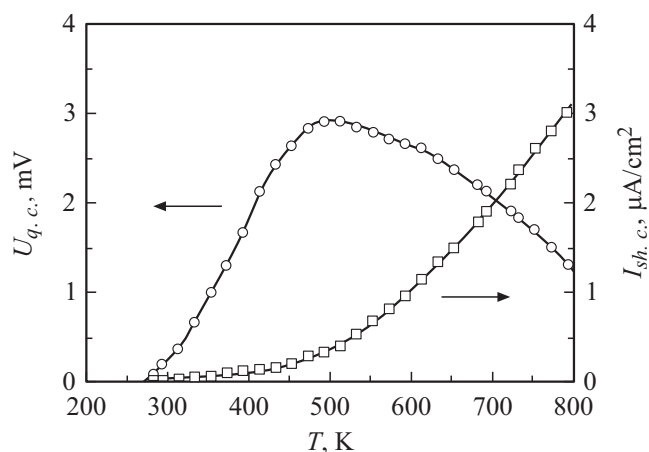


Рис. 2. Температурные зависимости темнового напряжения холостого хода и плотности тока короткого замыкания, возникающих в кремний-германиевой пленке, полученной газофазным осаждением.

ные измерения были проведены также в вакууме $(4-7) \cdot 10^{-2}$ Торг в условиях заведомого отсутствия конвективных потоков. Результаты свидетельствуют о том, что наблюдаемые значения $U_{q.c.}$ и $I_{sh.c.}$ в пределах погрешности измерений совпадают с данными экспериментов, полученных в „тепловой бане“.

Таким образом, можно утверждать, что сильно легированные титаном кремний-германиевые пленки, полученные методом газофазного осаждения, обнаруживают следующие показатели.

1. В условиях равномерного нагрева на этих пленках возникает темновое напряжение холостого хода. Зависимость этого параметра от температуры имеет вид кривой с максимумом, лежащим в диапазоне температур 473–600 К, в пределах которого величина эдс может достигать ~ 3 mV.

2. В интервале температур 300–350 К возникающая эдс, как правило, не достаточна для надежной регистрации тока в цепи измерения, что вызвано недостаточной чувствительностью применяемой нами аппаратуры. При температурах нагрева $T > 400$ К наблюдается эффективная генерация НЗ, которая сопровождается в диапазоне увеличения темпе-

ратуры до 800 К резким ростом темнового тока, плотность которого достигает у различных образцов значений $\sim 1.0\text{--}3.0\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3. Многократно повторенные измерения показали, что изменения темновых напряжений и тока короткого замыкания как при увеличении температуры нагрева, так и при ее уменьшении происходят плавно и по одной кривой.

В целом, абсолютные значения генерируемых токов и напряжений, измеренных и на пленках, и на рассмотренных структурах в указанном температурном диапазоне, выше, чем полученные в [6]. При этом температурный ход тока и напряжения резко отличается от наблюдаемого в [6]. Кроме того, ВАХ, полученные при размещении контактов, так же как и в [6], на поверхности пленки (рис. 1), указывают на отсутствие выпрямления, но в отличие от [6] семейство ВАХ, измеренных при разных температурах, представляет собой веер прямых, проходящих через начало координат, что указывает на естественное существенное влияние температуры на сопротивление пленок.

Результаты позволяют сделать вывод, что наличие глубоких уровней примеси — титана — оказывает сильное влияние на процессы генерации НЗ и величину эдс, но, по-видимому, не является решающим. Следовательно, в соответствии с [3] способ создания необходимой концентрации глубоких уровней не связан только лишь с примесными атомами Ti и может быть, вообще говоря, различным. В связи с этим представляет интерес изучение влияния на упомянутые процессы собственных дефектов [7,8,10] в такого типа структурах, в числе которых априори имеют место всевозможные кристаллографические несоответствия, обусловленные различием размеров составляющих их атомов германия и кремния.

Список литературы

- [1] Саидов М.С., Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О. // Гелиотехника. 2007. № 4. С. 8–13.
- [2] Саидов А.С., Абакумов А.А., Саидов М.С., Усмонов Ш.Н., Холиков К.Т. // Гелиотехника. 2007. № 4. С. 102–104.
- [3] Саидов М.С. // Гелиотехника. 1999. № 3. С. 52–58.
- [4] Казанин М.М., Каминский В.В., Соловьев С.М. // ЖТФ. 2000. Т. 70. В. 5. С. 136–138.

- [5] *Пронин И.А., Аверин И.А., Божинова А.С., Георгиева А.Ц., Димитров Д.Ц., Карманов А.А., Мошников В.А., Папазова К.И., Теруков Е.И., Якушова Н.Д.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 19. С. 22–28.
- [6] *Саидов А.С., Лейдерман А.Ю., Каршиев А.Б.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 14. С. 21–27.
- [7] *Лютович К.Л., Абдурахманов Ж.Т., Лукашевич Л.Л., Драчук И.В.* // Узб. физ. журн. 1997. № 2. С. 31–34.
- [8] *Абдурахманов Ж.Т., Драчук И.В., Лютович К.Л.* // Узб. физ. журн. 1997. № 5-6. С. 74–77.
- [9] *Иорданишвили Е.К.* Термоэлектрические источники питания. М.: Сов. радио, 1968. 183 с.
- [10] *Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н.* Дефекты в кремнии и на его поверхности. М.: Наука, 1990. 216 с.