

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ АБУ РАЙХАНА БЕРУНИ

На правах рукописи

УДК 621.315.592

МУХТАРОВ ШАВКАТ ДАВЛЯТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРО И НАНО БАРЬЕРОВ
ШОТКИ И ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ И СОЗДАНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ
ЭФФЕКТИВНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность: 5А310801 – Электроника и электронная техника

(Промышленная электроника)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание степени магистра по специальности

«Промышленная электроника»

Научный руководитель:

д.ф.-м.н. проф. Бахадырхонов М.К.

Заведующий кафедрой «ЭМ»

д.ф.-м.н. проф. Илиев Х.М.

Ташкент - 2013

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР, P–N ПЕРЕХОДЫ, ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ И БАРЬЕРЫ ШОТТКИ.....	9
§1.1. Классификация нанокластеров и наноструктур.....	9
§1.2. Перспективные наногетероструктуры на кремнии для фотовольтаики.....	22
§1.3. Использование p – n перехода в наноструктурных материалах	23
§2. Контакт металл – полупроводник. Барьер Шоттки.....	24
§3. Гетеропереходы.....	26
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В КРЕМНИИ.....	35
§2.1. Формирование кластеров германия в решетке кремнии.....	35
§2.2. Формирование кластеров марганца в решетке кремнии.....	43
§2.3. Формирование кластеров никеля в решетке кремнии.....	49
§2. Разработка многозондовой установки для исследования ВАХ образцов кремния с наноструктурами	54
§3. Современные методы исследования состояния примесных атомов в полупроводниках.....	58
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВАХ КРЕМНИЯ С НАНОКЛАСТЕРАМИ.....	78
§3.1. ВАХ при обычных условиях.....	78
§3.2. Зависимость ВАХ от температуры.....	81
§3.3. Возникновение фото ЭДС при освещении образца	82

ГЛАВА 4. ФОТОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ С НАНОСТРУКТУРАМИ.....	84
§4.1. Использование нано р - п переходов и гетеропереходов для создания солнечных элементов.....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	92
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	93

Список условных обозначений, единиц, символов и терминов

ФП- Фотопроводимость

ОП- Остаточная фотопроводимость

ИКГ- Инфракрасное гашение

МС- Магнетосопротивление

ОМС- Отрицательное магнетосопротивление

l -длина

t -время

d -толщина

V -скорость

T -температура

k -постоянная Больцмана

I -ток

U -напряжение

B -магнитная индукция

E -напряженность электрического поля

H - напряженность магнитного поля

χ - магнитная восприимчивость

J_M - намагниченность

D - коэффициент диффузии

N - Концентрация

ρ - удельное сопротивление

μ - подвижность носителей заряда

n - кратность заряда

p, n - тип проводимости

e - заряд электрона

τ - время жизни носителей заряда

S -магнитный спин

S^* -сечение захвата

E_v -энергия потолка валентной зоны

E_c - энергия дна зоны проводимости

φ -угол

F - уровень Ферми

f - распределение Ферми-Дирака

α -коэффициент

λ -длина волны

h -постоянная Планка

ν - частота

c - скорость света

J - интенсивность фонового освещения

E_u - энергия ионизации очувствляющего центра

S_n - сечение захвата носителей заряда очувствляющим центром

S_p - сечение захвата носителей заряда центром рекомбинации

k - кратность гашения

ВВЕДЕНИЕ

Основной тенденцией в развитии современной техники является использование функциональных объектов малых размеров. Примером может служить электронная техника, в которой микроминиатюризация приборов уже сейчас требует применения элементов, размеры которых составляют несколько микрон. Уникальность свойств таких объектов (наноструктур) во многом определяется атомными и электронными процессами, протекающими как в объеме, так и на их границах и имеющими уже квантовый характер.

Наноструктуры – это объекты, размеры которых лежат в диапазоне от 0,1 до 100 нанометров (нанометр – одна миллиардная часть метра, 10^{-9} метра). Наноструктуры не просто меньше всего, что создавал человек, они являются наименьшими твердыми материалами, которые можно произвести и с которыми можно осуществить манипуляции. Наномасштаб чрезвычайно уникален, поскольку наиболее фундаментальные свойства материалов наномира зависят от их размера в такой степени, в какой не зависят ни при одном другом масштабе. На молекулярном уровне возникают новые физические и химические свойства, определяемые поведением атомов, молекул и наноконплексов.

Актуальность работы. Формирование нанокластеров примесных атомов в кристаллической решетке полупроводников, с управляемой концентрацией и структурой является принципиально новым подходом в получении наноразмерных структур. В отличие от существующих способов создания наноразмерных структур с помощью дорогостоящего оборудования в процессе сложных технологических операций, наш способ формирования нанокластеров примесных атомов обладает рядом преимуществ: возможностью создания наноразмерных структур по всему объему кристалла, управления их размером и структурой, а также возможностью создания нанокластеров на поверхности образцов магнитных и многозарядных.

Цель диссертационной работы - разработка технологии формирования нанокластеров атомов марганца, германия и никеля в решетке кремния с управляемой концентрацией и возможностью создания таких структур в приповерхностной области образцов, исследование влияния таких нанокластеров на электрические, магнитные и фотоэлектрические свойства кремния и определение их функциональных возможностей для использования в электронике.

Задачи исследования.

1. Формирование нанокластеров в кристаллической решетке кремния с различными примесями.
2. Исследование ВАХ и основных параметров наноструктурных материалов.
3. Использование таких наноструктурных материалов для солнечных элементов.

Объект и предмет исследования. В качестве исследуемого объекта были выбраны образцы монокристаллического кремния *p*-типа, марки КДБ с удельным сопротивлением $\rho=10$ Ом·см и *n* – типа, марки КЭФ с удельным сопротивлением $\rho=40$ Ом·см. В качестве примеси для образцов *p*-типа был выбран марганец, так как марганец обладает уникальной электронной структурой $3d^5 4s^2$, является одним из эффективных парамагнитных атомов, а также химически активно взаимодействует с другими дефектами в решетке, а для *n* – типа в качестве примеси был выбран никель. Это связано с тем, что в отличие от других переходных элементов, с максимальной растворимостью Ni, которая составляет $N \approx 10^{18}$ см⁻³, а также атомы никеля обладают очень высоким коэффициентом диффузии, при $T=800^\circ\text{C}$ $D \approx 10^{-5}$ см²/сек. Предметом исследования являются закономерности влияния нанокластеров на электрические, магнитные и фотоэлектрические свойства кремния.

Методы исследования. Структура нанокластеров атомов марганца в Si исследовалась методом атомного силового микроскопа. Электрические свойства

таких материалов изучались методом эффекта Холла в широкой области температур, вольт – амперные характеристики были исследованы на многозондовой установке, которая была создана на кафедре «Электроника и микроэлектроника».

Научная новизна исследования:

1. Определены и научно обоснованы оптимальные технологические режимы формирования нанокластеров атомов марганца, никеля и германия в решетке кремния.

2. Показана возможность получения нанокластеров в приповерхностной области кристаллической структуры кремния.

3. Показана возможность управления концентрацией и глубиной проникновения атомов никеля через оксидный слой различной толщины.

ГЛАВА 1. КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУР, P-N ПЕРЕХОДЫ, ГЕТЕРОПЕРЕХОДЫ И БАРЬЕРЫ ШОТТКИ

На сегодняшний момент можно с уверенностью сказать, что изучение наноразмерных структур относится к направлению «нанотехнологии». Важными составляющими этого научно-технического направления является разработка и изучение наноструктурных материалов, наноразмерных объектов, способов их совмещения, а также исследование свойств полученных наноструктур в различных условиях.

§1.1. Классификация нанокластеров и наноструктур

Общепринятым подходом к определению нанообъектов является положение о том, что к ним относятся такие объекты, размеры которых хотя бы в одном из пространственных направлений составляют примерно 0,1..100 нм - это так называемые малоразмерные объекты. Стоит отметить, что объекты, имеющие малые (менее 100 нм) [8] размеры могут быть разделены на нульмерные/ квазинульмерные (квантовые точки, сфероидные наночастицы), одномерные/ квазиодномерные (квантовые проводники, нанотрубки), двумерные/ квазидвумерные) (тонкие пленки, поверхности разделов) и трехмерные/ квазитрехмерные (многослойные структуры с наноразмерными дислокациями, сверхрешетки, нанокластеры) по количеству направлений в которых линейные размеры $L \gg 100$ нм. Также особое место занимают структуры с дробной размерностью D (фракталов) $1 < D < 2$ или $2 < D < 3$ (гетероструктуры, квазирешетки из квантовых точек и квантовых ям) Соответствующий подход применим и к наноструктурам, только в случае наноструктур речь идет о структурных элементах (рис.1.1.1.)



Рис.1.1.1. Наноструктуры различной размерности

Проведём классификацию нанокластеров и наноструктур по способам их получения (кластером считается ядро, включающее более двух атомов, наноструктура образована пространственно организованными кластерами). Группа изолированных нанокластеров включает:

- молекулярные кластеры;
- газовые безлигандные кластеры (кластеры щелочных металлов, алюминия и ртути, кластеры переходных металлов, углеродные кластеры и фуллерены, вандерваальсовы кластеры);
- коллоидные кластеры.

К наноструктурам относятся:

- твердотельные, матричные и супрамолекулярные кластеры;
- кластерные кристаллы и фуллериты;
- компактированные наносистемы;
- нанокомпозиты;
- нанопленки;
- нанотрубки.

Молекулярные кластеры

Молекулярные кластеры металлов представляют многоядерные комплексные соединения, в основе молекулярной структуры которых находится окруженный лигандами остов из атомов металлов. Металлический остов включает цепи различной длины, разветвленные циклы, полиэдры и их комбинации [7].

Молекулярные лигандные кластеры металлов образуются из металлокомплексных соединений в результате химических реакций в растворе. Наибольшее распространение среди методов синтеза больших кластеров получили методы конденсации многоатомных кластеров и восстановление комплексов металлов. В качестве стабилизирующих лигандов используются органические фосфины, особенно PPh_3 , или фенантролины. Таким путем были синтезированы «гигантские кластеры» палладия (рис.1.1.2), обладающие икосаэдрическим ядром, (например, $Pd_{561} phen_{60} (OAc)_{180}$) и кластерные анионы молибдена (например, $\{Mo_{126}^{VI} Mo_{28}^V O_{462} H_{14} (H_2O)_{70}\}^{14-}$).

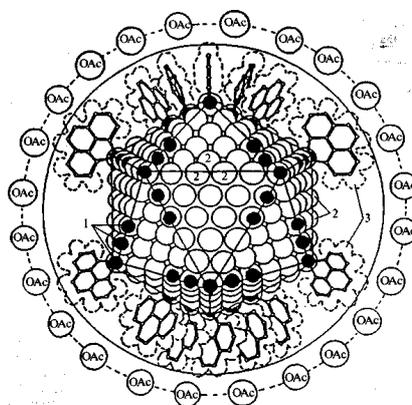


Рис.1.1.2. Структура гигантского кластера палладия (1 – атомы Pd поверхностного слоя металлоостова, связанные с лигандами phen; 2 – атомы Pd, не связанные с лигандами phen; 3 – лиганды phen).

Газовые безлигандные кластеры

Безлигандные кластеры получают тремя основными способами, как показано на (рис.1.1.3): с помощью сверхзвукового сопла, с помощью газовой агрегации и с помощью испарения с поверхности твердого тела или жидкости.

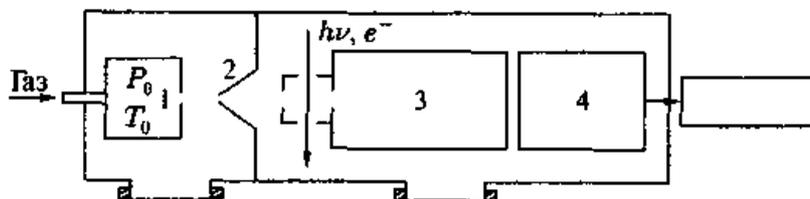


Рис.1.1.3 Схема получения кластеров

Кластеры конденсируются за счет сверхзвукового расширения газа из камеры 1 при давлении P_0 и температуре T_0 , проходят диафрагму 2, ионизируются электронами или фотонами, разделяются по массам на масс-спектрометре 3 и регистрируются детектором 4.

Углеродные кластеры

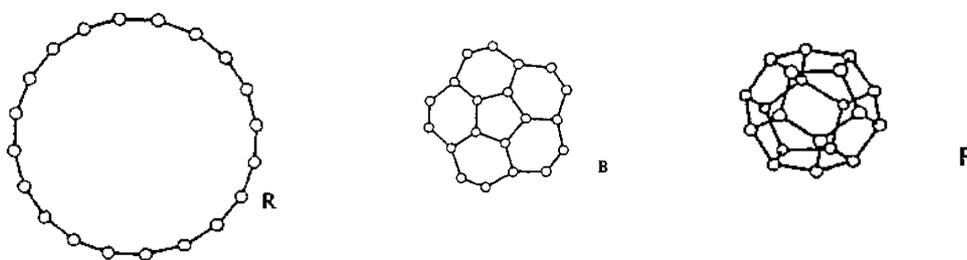


Рис.1.1.4 Изображение кольцевого (R), чашеобразного (B) и фуллереноподобного (F) изомеров C_{20}

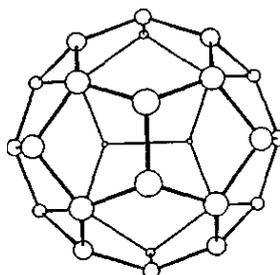


Рис. 1.1.5 Проекция тетраэдрической структуры C_{28}

Коллоидные кластеры

Коллоидные кластеры размером от 1 до 100 нм образуются в растворах в результате химических реакций. Они могут долго существовать в жидкой фазе, не осаждаюсь и не коагулируя, благодаря слабым межкластерным взаимодействиям, зарядовому отталкиванию и пассивации поверхности. По отношению к жидкой фазе коллоидные кластеры разделяются на лиофильные (гидрофильные) и лиофобные (гидрофобные).

Лиофильные кластеры сорбируют на своей поверхности молекулы окружающей среды, образуя с ними прочные комплексы. Кластеры этого типа окружены оболочкой, которая частично сохраняется и при их коагуляции, и при переходе в гелевую наносистему. Наиболее типичными представителями гидрофильных кластеров являются оксиды кремния и железа. Лиофобные кластеры не адсорбируют на своей поверхности молекулы растворителя. Однако их поверхность можно модифицировать ионами из раствора, при этом она приобретает положительный или отрицательный заряд. Примеры: реакция гидролиза неорганических солей металлов



реакция, приводящая к возникновению коллоидного золя золота



Для предотвращения слипания поверхность коллоидных кластеров пассивируют лигандами или действием поверхностно активных веществ, ПАВ (в качестве лигандов обычно применяются тиолы, трифенилфосфин и его производные, фенантролин) [8].

К коллоидным наносистемам относятся также микроэмульсии и мицеллярные системы. Образование таких систем происходит с помощью ПАВ (рис.1.1.6), имеющих амфифильное строение (эти молекулы содержат гидрофобную часть и полярную, гидрофильную группу). Гидрофобная часть представляет

углеводородные радикалы типа C_{n_b}, H_{2n+1} . При растворении ПАВ в воде происходит структурирование молекул воды вокруг неполярных углеводородных радикалов – благодаря уменьшению энтропии молекулы ПАВ образуют ассоциаты, которые называются мицеллами. Образование мицеллы сопровождается высвобождением части структурированной воды, что приводит к увеличению энтропии системы.

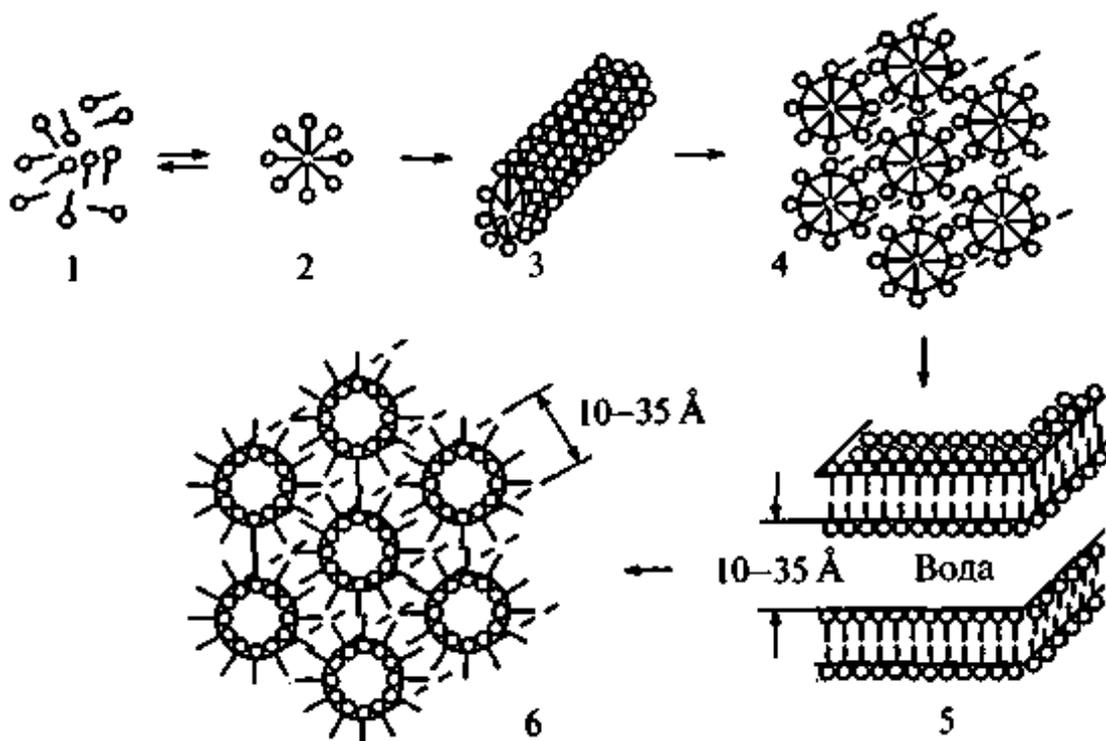


Рис.1.1.6 Наноструктуры, возникающие в растворах с участием ПАВ (1 – мономеры; 2 – мицелла; 3 – цилиндрическая мицелла; 4 – гексагонально упакованные цилиндрические мицеллы; 5 – ламелярная мицелла; 6 – гексагонально упакованные обратные мицеллы).

Мицеллы могут образовывать микро- и наноэмульсии – изотропные дисперсии двух несмешивающихся жидкостей. В зависимости от того, какая фаза в микроэмульсии является дисперсной, а какая непрерывной, микроэмульсии и входящие в нее мицеллы могут быть прямыми (масло в воде) или обратными (вода в масле).

Твердотельные нанокластеры и наноструктуры

Твердотельные кластеры формируются в результате различных превращений в твердой фазе: в ходе твердотельных химических реакций, в результате спекания, под действием фотохимических реакций, в процессе перехода аморфной фазы в кристаллическую, в ходе механохимических реакций, под действием высоких давлений со сдвигом [8]

- Многие химические реакции в твердом теле, например реакции термического разложения солей и комплексов металлов, сопровождаются образованием зародышей металлов или оксидов металлов и последующим их ростом за счет спекания. Размер образовавшихся кластеров может изменяться в интервале от 1 до 100 нм. В качестве примера приведем реакцию термического разложения оксалата железа



которая приводит к получению нанокластеров Fe_2O_3

- Получение нанокластеров из аморфных сплавов при кристаллизации.
- Твердотельные нанокластеры могут быть получены в результате фотохимических реакций (например, с участием халькогенидов серебра). В этих реакциях сначала образуются зародыши, затем в результате их роста образуются нанокластеры металла от десяти до сотни нанометров.
- При механохимических способах используются мельницы, что позволяет не только измельчать массивное вещество, но и создавать новые химически активные поверхности и соединения. Так, механохимический подход позволяет получать сплавы и интерметаллиды при гораздо более низких температурах, чем обычном плавлении.
- Еще один способ получения твердотельных кластеров состоит в наноструктурировании материала под действием высоких давлений со сдвигом. Так за счет давления до 5 ГПа и сдвига до 360° удается получить наночастицы с размерами десятка нанометров со свойствами, отличными от

свойств исходного материала.

Матричные нанокластеры и супрамолекулярные наноструктуры

Методы получения нанокластеров с использованием матриц могут включать элементы, употребляемые при синтезах газовых, коллоидных и твердотельных кластеров. Таким способом можно получить изолированные друг от друга кластеры и изменять за счет размера и свойств поверхности пор размеры кластеров, межкластерное взаимодействие и взаимодействие кластера с матрицей, (рис.1.1.7)

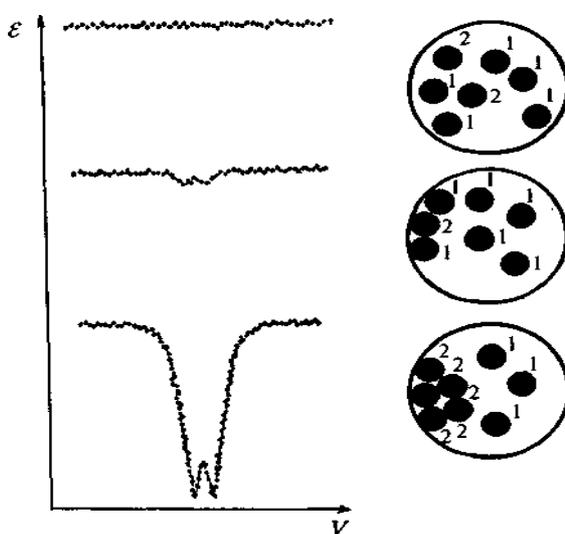


Рис.1.1.7 Схема образования нанокластеров гидроксидов железа из раствора на стенках пор полисорба и соответствующие мессбауэровские спектры при комнатной температуре (1 – атомы растворителя, 2 – ионы железа).

1. Метод низкотемпературной изоляции кластеров в матрице инертных газов состоит в совместной конденсации большого количества инертного газа (например, аргона) и кластеров металла.

2. Пористые матрицы позволяют проводить химические реакции в объеме нанореактора как с применением растворов, так и твердотельных реакций. При этом размеры пор матрицы служат ограничением роста кластеров, например при увеличении температуры или концентрации реагентов. Синтез нанокластеров с применением неорганических или органических сорбентов происходит путем пропитки матрицы солями и комплексами металлов с проведением последующих

реакций. Пример: синтез нанокластеров гидроксида железа в порах полисорба – сополимера стирола и дивинилбензола



3. В особую группу можно выделить ультрамалые кластеры в цеолитах, которые представляют ажурную структуру из кремний-кислородных и алюмокислородных тетраэдров. Алюминий изоморфно замещает кремний в каркасе цеолита и создает избыточный отрицательный заряд, который компенсируется катионом или протоном (ионом водорода). После катионного замещения возможно образование кластеров размерами 1–2 нм в порах цеолитов. Поскольку цеолиты представляют кристаллические упорядоченные структуры, возможно получение организованных наноструктур.

4. Супрамолекулярные структуры на основе полимеров и биополимеров. Сама матрица полимера может образовывать огромное число наноструктур или супрамолекулярных структур. Сюда относятся все молекулярных структуры, нанокомпозиты на основе сополимеров, блок-сополимеров и гибридных сополимеров с участием, например, мицеллообразования гидрофильных и гидрофобных частей при сополимеризации. Многочисленную группу составляют супрамолекулярные наноструктуры и биополимеры, например, белки и полинуклеатиды.

Кластерные кристаллы и фуллериты

Ближайшим аналогом кластерных кристаллов являются молекулярные кристаллы, которые кристаллизуются за счет слабых ван-дерваальсовых и водородных связей. По этому же типу кристаллизуются многие глобулярные белки, которые в сущности также являются нанообразованиями с размерами от 3 нм (например, гемоглобин) до 30 нм (накопительный белок – ферритин).[9] Среди кластеров наиболее хорошо кристаллизуются молекулярные кластеры, в частности включающие Pd и Mo. Газовые кластеры, кроме углеродных, кристаллизовать

затруднительно. То же относится к коллоидным кластерам, однако здесь ситуация гораздо лучше, если пассивировать поверхность коллоидного кластера лигандами, например тиолами (таким путем удалось получить кластерные кристаллы ряда сульфидов), (рис.1.8.)

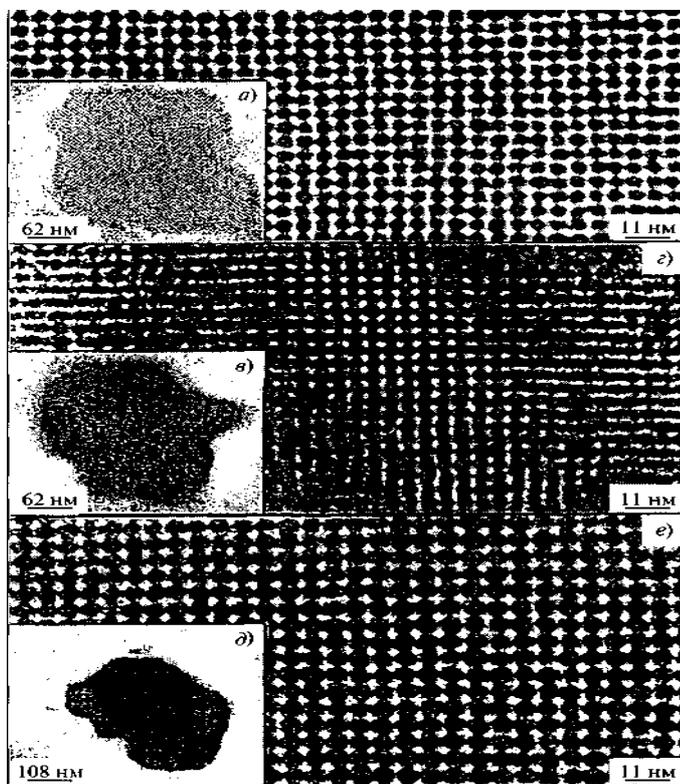


Рис.1.1.8 Электронные фотографии структуры кластерных кристаллов Ag_2S , полученных из пассивированных кластеров с размерами 3.0, 4.0 и 5.8 нм

Фуллериты получают из газовых углеродных кластеров под действием высоких давлений и температур, (рис.1.1.9)

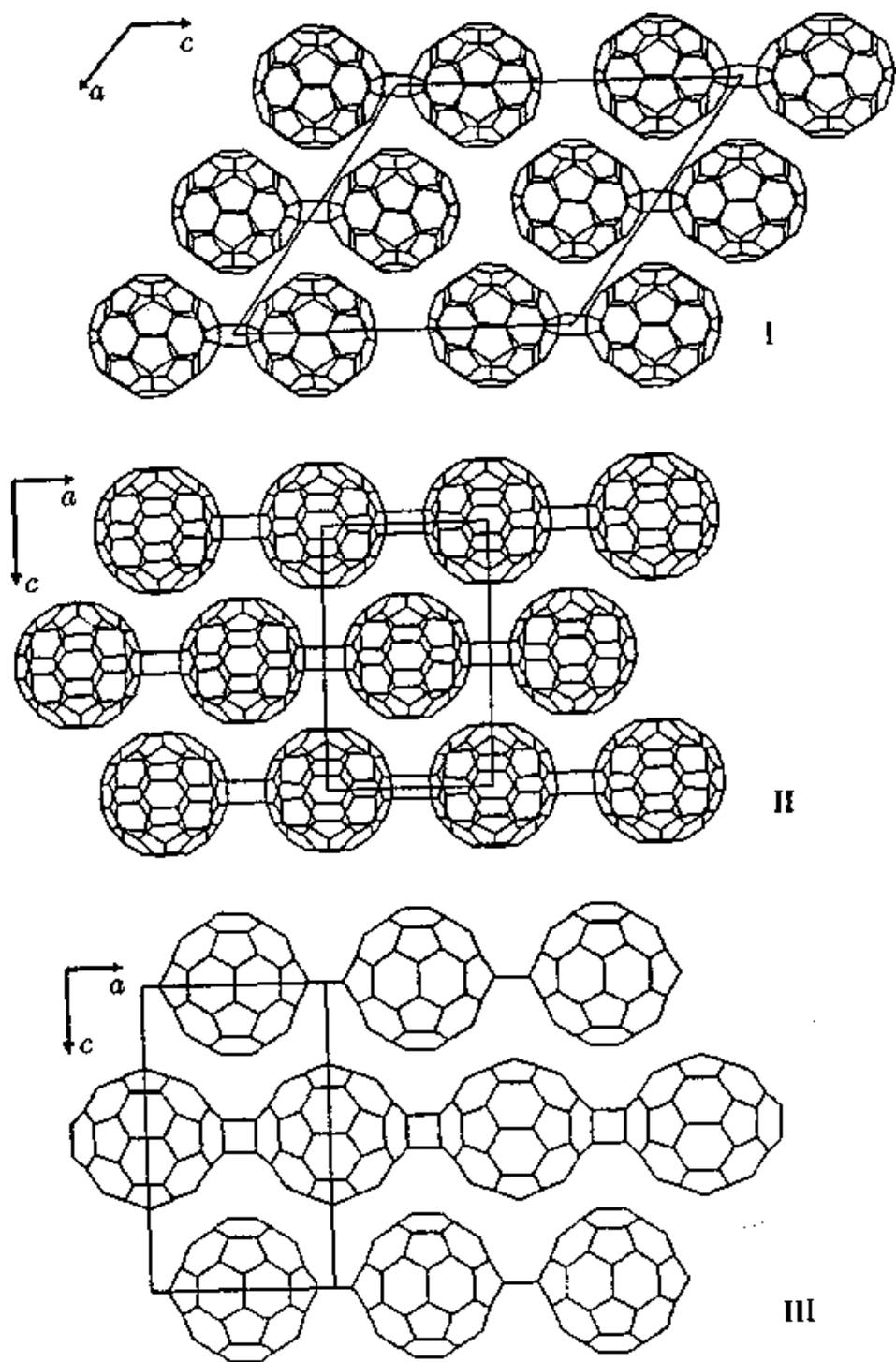


Рис.1.1.9 Структурные упаковки фуллеренов в фуллериты для моноклинного димера (I), фазы O (II) и фазы T (III)

Компактированные наносистемы и нанокомпозиты

Нанокластеры, не образующие кластерных кристаллов, могут образовывать наноструктуры под действием прессования и последующего температурного спекания. Наиболее плотно организованные наноструктуры получают из наиболее мелких и монодисперсных кластеров.

Прессование с последующим спеканием приводит, к примеру, к образованию нитрида титана с размерами кластеров 8–25 нм. Для сохранения малости размера кластера необходимы низкие температуры спекания и легирующие добавки, препятствующие росту кристаллитов. Другим примером служат нанокристаллические твердые сплавы WC–Co, которые состоят из нанокластеров WC (50 нм), растворенных в матрице Co (карбид вольфрама добавляется для торможения кристаллизации).

Для компактирования наносистем применяется также магнито-импульсный метод. В этом методе прессование осуществляется под действием импульсных волн сжатия и сопровождается локальным разогревом за счет быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки.

Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки [9] были обнаружены в 1991 г. Иджимой и представляют квазиодномерные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон, (рис.1.1.10)

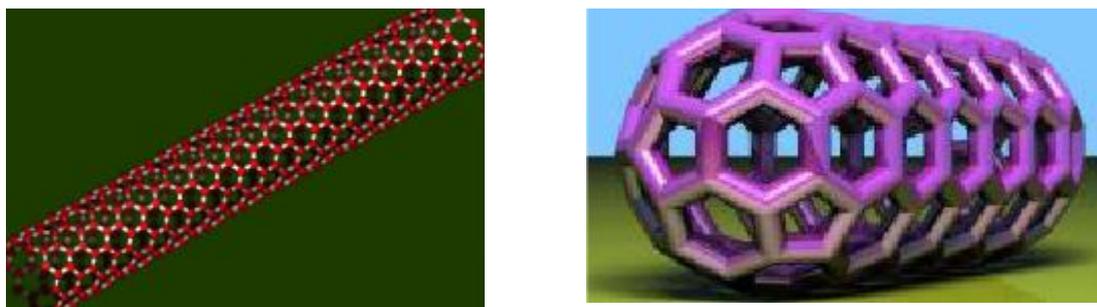
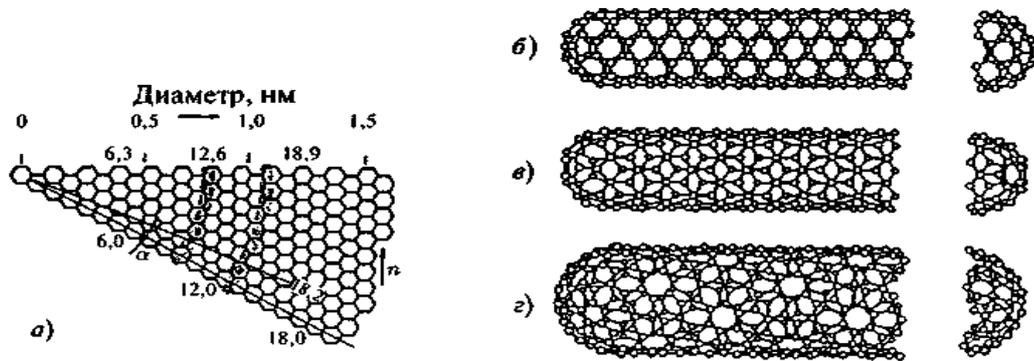


Рис.1.1.10 Углеродные нанотрубки

Нанотрубки встречаются в природном материале, шунгите, чаще получаются искусственно.



Вытягивание многослойной нанотрубки:

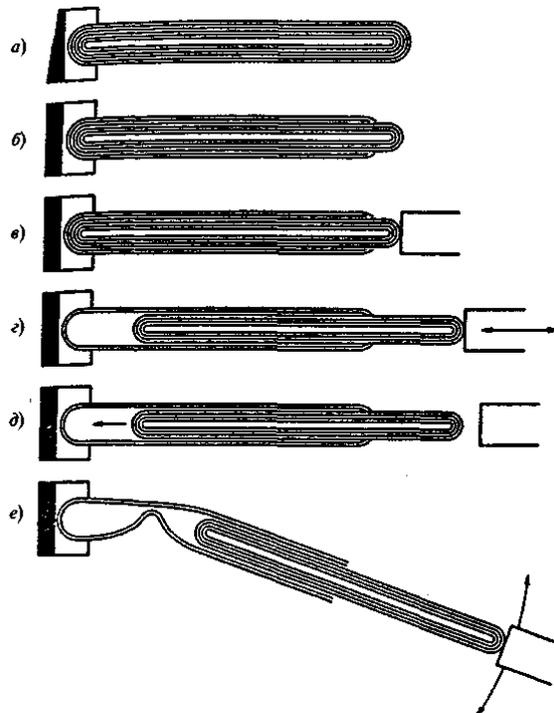


Рис.1.1.11 Схемы сворачивания нанотрубок:

а) часть графитовой поверхности, которая при сворачивании образует однослойную нанотрубку; б) сворачивание под углом $\alpha=0$ (кресло); в) $\alpha=30^\circ$ (зигзаг); г) – нанотрубка с индексами хиральности.

§1.2. Перспективные наногетероструктуры на кремнии для фотовольтаики

Наряду с относительно дешевыми технологиями получения фотопреобразователей для солнечных батарей из аморфного, поликристаллического и мульткристаллического кремния в Сибирском отделении РАН ведутся разработки монокристаллических тонкоплёночных преобразователей на основе гетеропереходов германий - кремний с применением нанотехнологий. В разных научных центрах начаты исследования таких структур с целью применения в солнечных батареях и теплофотогенераторах. Уже первые результаты этих работ позволяют сделать вывод о перспективности применения нанотехнологии в этой важной области фотоэлектроники [12]. В связи с этим гетероструктуры на основе кремния с нанокластерами германия становятся в настоящее время новым материалом для фотовольтаики. Объединение плотного массива нанокластеров в объеме полупроводниковой матрице квантовым транспортом носителей заряда в единую электронно - дырочную подсистему позволяет говорить о появлении нового класса полупроводников с промежуточной (или отщепленной) разрешенной зоной. Теоретические оценки показывают, что эффективность преобразования излучения в электричество для таких материалов может достигать 60%. Поэтому представляется важным исследовать возможность синтеза материала с промежуточной зоной на основе плотного массива нанокластеров Ge предельно малых размеров в кремниевой матрице. Не менее важной задачей является обеспечение предельно малых расстояний между нанокластерами германия для протекания эффектов туннельного переноса фотовозбужденных носителей заряда вдоль промежуточной разрешенной зоны. Эта проблема может быть решена путем получения вертикально упорядоченных сверхрешеток, состоящих из нанокластеров, расположенных в чередующихся слоях точно друг над другом. В этом случае расстоянием между кластерами в направлении транспорта носителей можно точно управлять, меняя толщину промежуточных слоев кремния. Упорядочение нанокластеров в плоскости подложки может происходить

благодаря влиянию сверхструктурной перестройки атомарно - чистой поверхности кремния. В случае подтверждения возможности воспроизводимого получения упорядоченного ансамбля квантоворазмерных кластеров и наностержней германия на поверхности кремния открываются широкие возможности в конструировании наногетеросистем для приборов фотовольтаики нового поколения [1].

§1.3. Использование p – n перехода в наноструктурных материалах

Физики давно обсуждали возможность создания p - n переходов на основе графена, уникального материала, который может вести себя и как полупроводник, и как материал с металлической проводимостью. Присоединив к листу графена два электрода с положительным и отрицательным потенциалом, соответственно, можно создать две области, обогащённые отрицательными и положительными носителями заряда – p - n переход, являющийся основой транзисторов.

Однако, до сих пор создание таких устройств было затруднительно. Дело в том, что нанесение металлического электрода на графеновый лист может вызвать повреждения или изменить электронные свойства графена. Логичным решением было бы сначала покрыть лист слоем изолятора, а наносить электрод уже на него, однако найти изолятор, способный формировать тонкие и упорядоченные слои на поверхности графена, – задача чрезвычайно сложная. Именно её и удалось решить исследователям из Гарвардского университета.

В новом методе используется послойное атомное напыление. Изолирующий слой создавался путём последовательного нанесения оксида азота, триметилалюминия и оксида алюминия. После этого на слой напылялся электрод из золота и титана. Изначально идея метода была предложена химиками для покрытия углеродных нанотрубок.

Большим достоинством метода является возможность создания покрытий с очень большой диэлектрической постоянной. Эта величина определяет, при какой разности потенциалов происходит пробой изолятора, что очень важно именно в подобных случаях, когда толщина изолирующего слоя может составлять всего

несколько нанометров. Традиционные методы, использующие диоксид кремния или полиметил - метакрилат (ПММА), в этом уступают новому методу.

Надо сказать, что в данной конфигурации транзистор не является устройством, пригодным для реального переключения электрических токов в нанoeлектронных устройствах. Дело в том, что графеновый лист обладает нулевой шириной запрещённой зоны. Однако известно, что тонкие графеновые полоски обладают запрещённой зоной. Над созданием транзисторов из графеновых полосок и работают исследователи в настоящее время.

§2. Контакт металл – полупроводник. Барьер Шоттки

Рассмотрим контакт металл – полупроводник [1]. В случае контакта возможны различные комбинации (*p*- и *n*-типы полупроводника) и соотношения термодинамических работ выхода из металла и полупроводника. В зависимости от этих соотношений в области контакта могут реализоваться три состояния. Первое состояние соответствует условию плоских зон в полупроводнике, в этом случае реализуется нейтральный контакт. Второе состояние соответствует условию обогащения приповерхностной области полупроводника (дырками в *p*-типе и электронами в *n*-типе), в этом случае реализуется омический контакт. И, наконец, в третьем состоянии приповерхностная область полупроводника обеднена основными носителями, в этом случае в области контакта со стороны полупроводника формируется область пространственного заряда ионизованных доноров или акцепторов и реализуется блокирующий контакт, или барьер Шоттки [15, 16].

В полупроводниковых приборах наибольшее применение получили блокирующие контакты металл – полупроводник, или барьеры Шоттки. Рассмотрим условие возникновения барьера Шоттки. Ранее было показано, что ток термоэлектронной эмиссии с поверхности любого твердого тела определяется уравнением Ричардсона:

$$j_{\text{T}} = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right). \quad (1.2.1.)$$

Для контакта металл – полупроводник n -типа выберем условие, чтобы термодинамическая работа выхода из полупроводника $\Phi_{п/п}$ была меньше, чем термодинамическая работа выхода из металла Φ_{Me} . В этом случае согласно уравнению (1.2.1.) ток термоэлектронной эмиссии с поверхности полупроводника $j_{п/п}$ будет больше, чем ток термоэлектронной эмиссии с поверхности металла:

$$\Phi_{Me} > \Phi_{п/п}; \quad j_{Me} < j_{п/п}.$$

При контакте таких материалов в начальный момент времени ток из полупроводника в металл будет превышать обратный ток из металла в полупроводник и в приповерхностных областях полупроводника и металла будут накапливаться объемные заряды – отрицательные в металле и положительные в полупроводнике. В области контакта возникнет электрическое поле, в результате чего произойдет изгиб энергетических зон. Вследствие эффекта поля термодинамическая работа выхода на поверхности полупроводника возрастет. Этот процесс будет проходить до тех пор, пока в области контакта не выравняются токи термоэлектронной эмиссии и соответственно значения термодинамических работ выхода на поверхности.

На рисунке 1.2.1. показаны зонные диаграммы различных этапов формирования контакта металл – полупроводник. В условиях равновесия в области контакта токи термоэлектронной эмиссии выравнялись, вследствие эффекта поля возник потенциальный барьер, высота которого равна разности термодинамических работ выхода: $\varphi_k = \Phi_{Me} - \Phi_{п/п}$.

Для контакта металл – полупроводник p -типа выберем условие, чтобы термодинамическая работа выхода из полупроводника $\Phi_{п/п}$ была больше, чем термодинамическая работа выхода из металла Φ_{Me} . В этом случае ток термоэлектронной эмиссии с поверхности полупроводника $j_{п/п}$ будет меньше, чем ток термоэлектронной эмиссии с поверхности металла, согласно уравнению (1.2.1.).

При контакте таких материалов в начальный момент времени ток из металла в полупроводник p -типа будет превышать обратный ток из полупроводника в металл и в приповерхностных областях полупроводника и металла будут накапливаться объемные заряды – положительные в металле и отрицательные в полупроводнике.

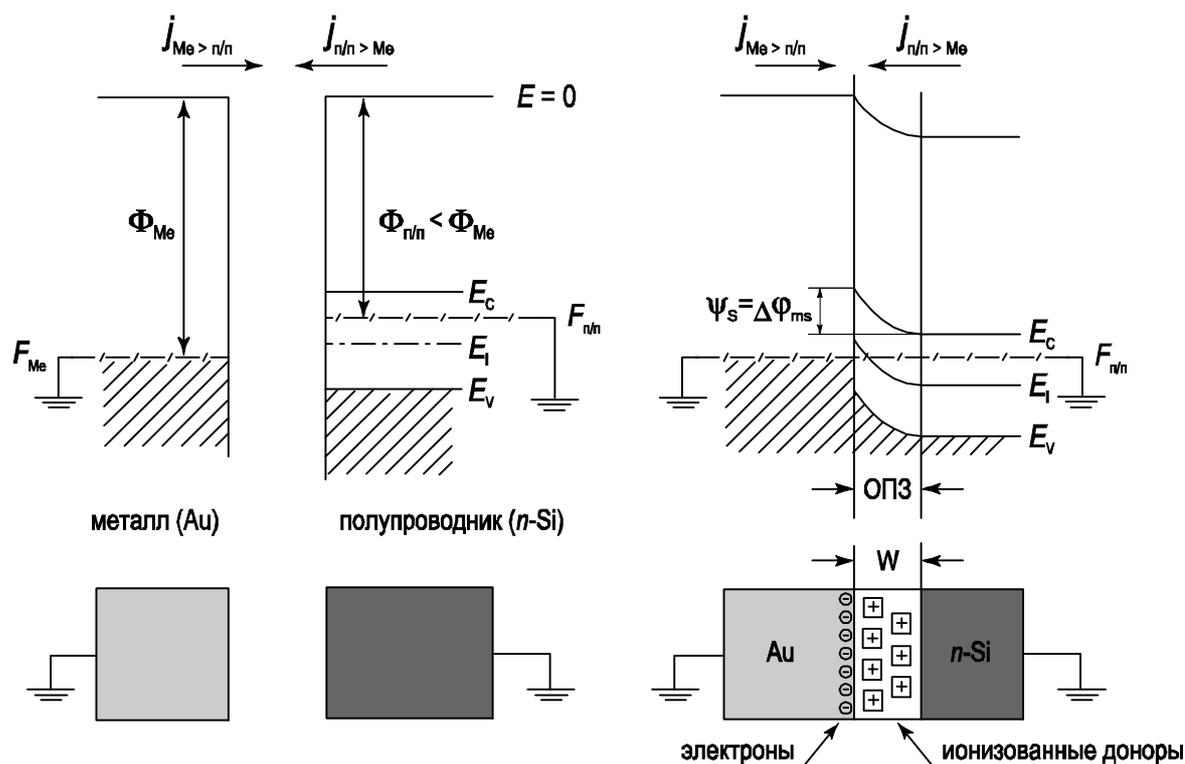


Рис. 1.2.1. Зонная диаграмма, иллюстрирующая образование барьера Шоттки

В дальнейшем картина перехода к равновесному состоянию и формирования потенциального барьера для контакта металл – полупроводник p -типа аналогична рассмотренной выше для контакта металл – полупроводник n -типа.

§3. Гетеропереходы

Гетеропереходом называют контакт двух полупроводников различного вида и разного типа проводимости, например, $pGe - nGaAs$. Отличие гетеропереходов от обычного $p-n$ перехода заключается в том, что в обычных $p-n$ переходах используется один и тот же вид полупроводника, например, $pSi - nSi$. Поскольку в гетеропереходах используются разные материалы, необходимо, чтобы у этих

материалов с высокой точностью совпадали два параметра: температурный коэффициент расширения (ТКР) и постоянная решетки [1].

С учетом сказанного количество материалов для гетеропереходов ограничено. Наиболее распространенными из них являются германий Ge, арсенид галлия GaAs, фосфид индия InP, четырехкомпонентный раствор InGaAsP.

В зависимости от ширины запрещенной зоны E_g , электронного сродства χ и типа легирования узкозонной и широкозонной областей гетероперехода возможны различные комбинации E_g и χ . На рисунке 1.3.1. показаны эти комбинации при условии равенства термодинамических работ выхода.

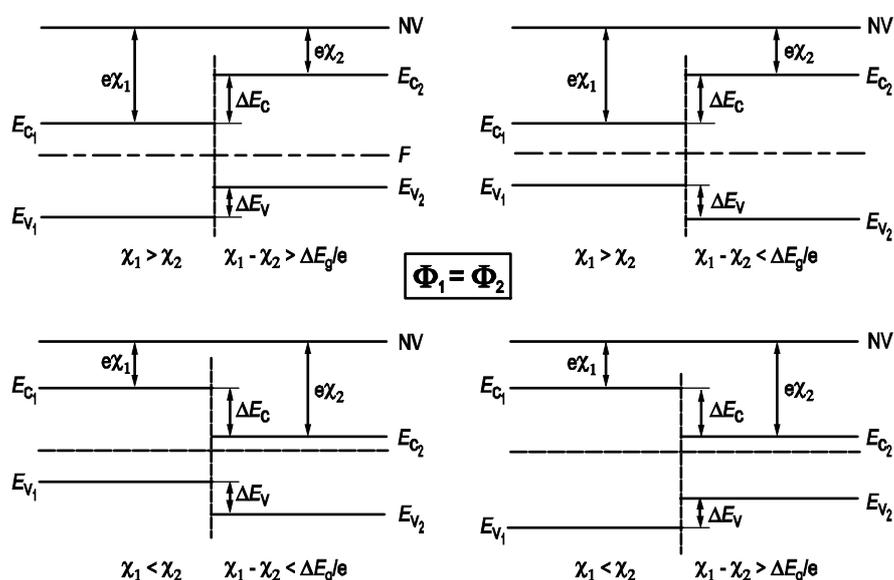


Рис. 1.3.1. Зонные диаграммы гетеропереходов при различных комбинациях E_g и χ в случае равенства термодинамических работ выхода $\Phi_1 = \Phi_2$ [18]

Для построения зонных диаграмм, детального анализа распределения электрического поля и потенциала в области пространственного заряда гетероперехода, а также величины и компонент электрического тока для гетеропереходов необходимо учитывать, что у различных полупроводников будут отличаться значения электронного сродства χ , ширины запрещенной зоны E_g и диэлектрической проницаемости ϵ_s .

С учетом этих факторов построим зонную диаграмму гетероперехода германий – арсенид галлия (pGe – nGaAs). Значения параметров полупроводниковых

материалов, выбранных для расчета зонной диаграммы, приведены в таблице 1.3.1

Приведем в контакт германий pGe и арсенид галлия nGaAs.

При построении зонной диаграммы гетероперехода учтем следующие факторы:

1. Уровень вакуума $E = 0$ непрерывен.
2. Электронное сродство в пределах одного сорта полупроводника χ_{Ge} и χ_{GaAs} постоянно.
3. Ширина запрещенной зоны E_g в пределах одного сорта полупроводника остается постоянной.

Таблица 1.3.1 Параметры выбранных для расчета полупроводниковых материалов

Параметры материала	Обозначение	Германий (pGe)	Арсенид галлия (nGaAs)
Постоянная решетки, Å	a	5,654	5,658
Коэффициент линейного температурного расширения, 10^{-6} K^{-1}	ТКР	5,9	6,0
Легирующая концентрация, см^{-3}	$N_{\text{A,D}}$	$3 \cdot 10^{16}$	10^{16}
Расстояние от уровня Ферми до зоны разрешенных энергий, эВ	W_0	0,14	0,17
Расстояние от уровня Ферми до середины запрещенной зоны, эВ	φ_0	0,21	0,55
Электронное сродство, В	χ	4,05	4,07

С учетом этого в процессе построения зонной диаграммы гетероперехода при сращивании дна зоны проводимости E_C этих полупроводников на

металлургической границе перехода на зонной диаграмме образуется “пичок”. Величина “пичка” ΔE_C равна:

$$\Delta E_C = \chi_{\text{Ge}} - \chi_{\text{GaAs}}.$$

При сшивании вершины валентной зоны E_V в области металлургического перехода получается разрыв ΔE_V . Величина “разрыва” равна:

$$\Delta E_V = -\chi_{\text{Ge}} - E_{g \text{ Ge}} + \chi_{\text{GaAs}} + E_{g \text{ GaAs}} = -\Delta E_C + (E_{g \text{ GaAs}} - E_{g \text{ Ge}}).$$

Из приведенных соотношений следует, что суммарная величина “пичка” ΔE_C и “разрыва” ΔE_V составляет $\Delta E_C + \Delta E_V = (E_{g \text{ GaAs}} - E_{g \text{ Ge}})$.

На рисунке 1.3.2. приведена построенная таким образом зонная диаграмма гетероперехода pGe – nGaAs.

Рассмотрим зонную диаграмму гетероперехода из этих же материалов (германия и арсенида галлия), но с другим типом проводимости – pGaAs – nGe (рис. 1.3.3.). Используем те же самые принципы при построении этой зонной диаграммы. Получаем, что в этом случае “разрыв” наблюдается в энергетическом положении дна зоны проводимости и величина этого “разрыва” ΔE_C равна: $\Delta E_C = \chi_{\text{Ge}} - \chi_{\text{GaAs}}$.

“Пичок” наблюдается в области металлургического перехода для энергии вершины валентной зоны E_V . Величина “пичка” ΔE_V равна:

$$\Delta E_V = -\chi_{\text{Ge}} - E_{g \text{ Ge}} + \chi_{\text{GaAs}} + E_{g \text{ GaAs}} = -\Delta E_C + (E_{g \text{ GaAs}} - E_{g \text{ Ge}}).$$

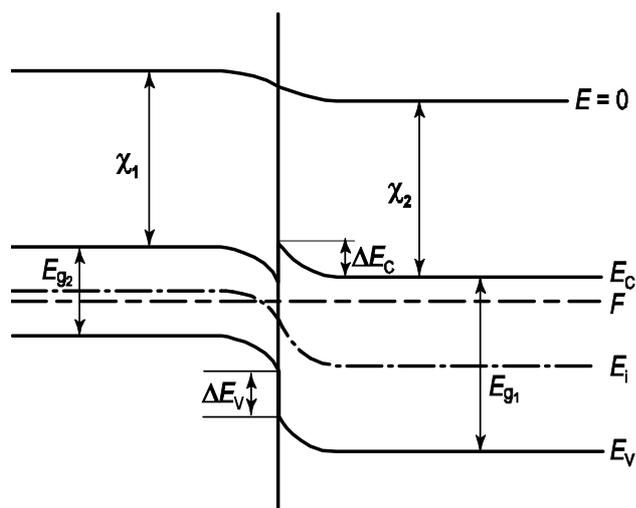


Рис. 1.3.2. Зонная диаграмма гетероперехода pGe – nGaAs в равновесных условиях

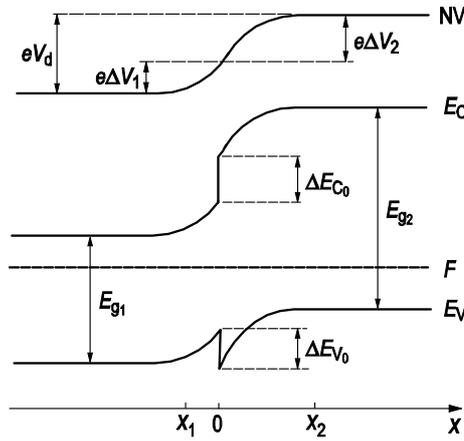


Рис. 1.3.3. Зонная диаграмма гетероперехода $nGe - pGaAs$ в равновесных условиях

Аналогичным образом можно построить зонные диаграммы для гетеропереходов при любых комбинациях уровней легирования, ширины запрещенной зоны и электронного сродства. На рисунке 1.3.4. приведены соответствующие зонные диаграммы для различных типов гетеропереходов. Обращает на себя внимание тот факт, что “пичок” и “разрыв” для энергетических уровней E_V , E_C в области металлургического перехода могут наблюдаться в различных комбинациях [20, 17].

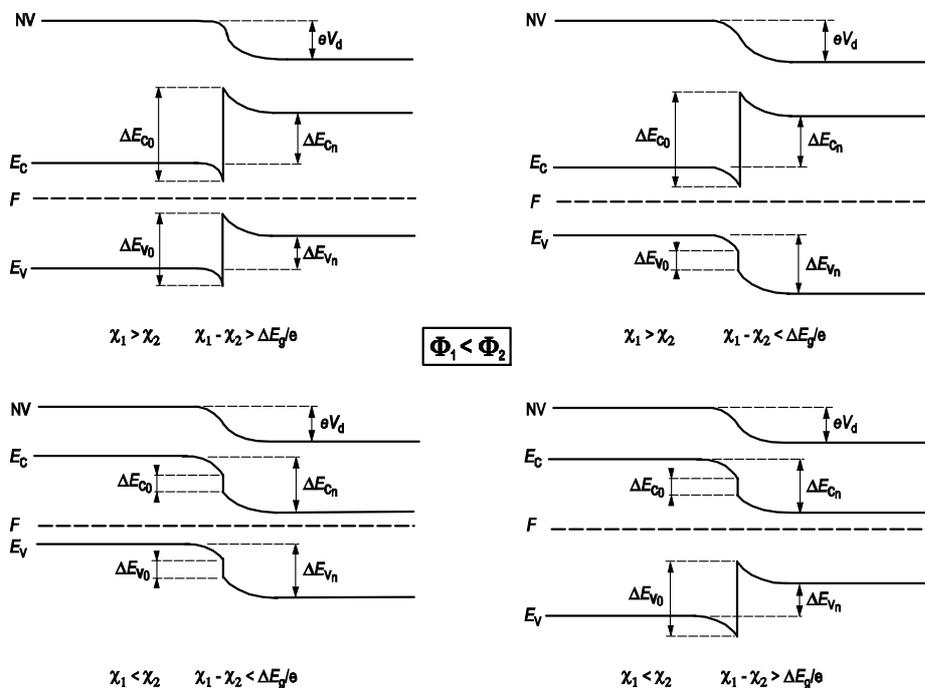


Рис. 1.3.4. Зонные диаграммы для различных типов гетеропереходов при условии, что термодинамическая работа выхода первого слоя меньше, чем второго ($\Phi_1 < \Phi_2$), и при различных комбинациях для электронного сродства (пояснения на рисунках)

Распределение электрического поля и потенциала в области пространственного заряда для гетероперехода будет как и в случае $p-n$ перехода, но с различными значениями диэлектрических постоянных ε_s для левой и правой частей. Решение уравнения Пуассона в этом случае дает следующие выражения для электрического поля E , потенциала ψ и ширины обедненной области W_{1n} и W_{2p} при наличии внешнего напряжения:

$$E_{1\max} = \frac{qN_D W_{1n}}{\varepsilon_1 \varepsilon_0}; \quad E_{2\max} = \frac{qN_A W_{2p}}{\varepsilon_2 \varepsilon_0}, \quad (1.3.1)$$

$$V_{1n} = \frac{qN_D W_{1n}^2}{2\varepsilon_1 \varepsilon_0}; \quad V_{2p} = \frac{qN_A W_{2p}^2}{2\varepsilon_2 \varepsilon_0}, \quad (1.3.2)$$

$$W_{1n} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_0 (\Delta\varphi_0 - V)}{qN_D^2 \left(\frac{\varepsilon_1}{N_A} + \frac{\varepsilon_2}{N_D} \right)}}; \quad W_{2p} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_0 (\Delta\varphi_0 - V)}{qN_A^2 \left(\frac{\varepsilon_1}{N_A} + \frac{\varepsilon_2}{N_D} \right)}}. \quad (1.3.3)$$

Полная ширина области пространственного заряда гетероперехода W , равная $W = W_{1n} + W_{2p}$, будет описываться следующим уравнением:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_0 (\Delta\varphi_0 - V)}{q} \left(\frac{1}{N_A \varepsilon_1} + \frac{1}{N_D \varepsilon_2} \right)}. \quad (1.3.4)$$

Высота потенциального барьера в гетеропереходе $\Delta\varphi_0$ будет определяться суммой потенциалов для каждой из областей гетероперехода:

$$\Delta\varphi_0 = V_{1n} + V_{2p}. \quad (1.3.5)$$

Функциональная зависимость электрического поля и потенциала в области пространственного заряда гетероперехода от координаты будет соответственно линейной и квадратичной, как и в случае $p-n$ перехода. Скачок электрического поля в гетеропереходе на металлургической границе обусловлен различными значениями диэлектрических постоянных ε_1 и ε_2 . В этом случае, согласно теореме Гаусса,

$$\varepsilon_1 E_{1\max} = \varepsilon_2 E_{2\max}. \quad (1.3.6)$$

На рисунке 1.3.5. показаны распределения электрического поля и потенциала в области пространственного заряда гетероперехода.

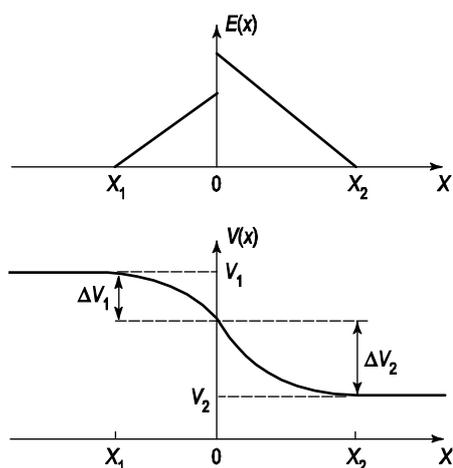


Рис.1.3.5. Распределение электрического поля и потенциала в области пространственного заряда гетероперехода $nGe - pGaAs$

Рассмотрим зонную диаграмму гетероперехода при приложении внешнего напряжения V . Как и в случае $p-n$ перехода, знак напряжения будет определяться знаком приложенного напряжения на p -область гетероперехода. На рисунке 1.3.6. приведены зонные диаграммы при положительном и отрицательном напряжениях на гетеропереходе $nGe - pGaAs$. Пунктиром на этих же зонных диаграммах изображены энергетические уровни в равновесных условиях $V = 0$.

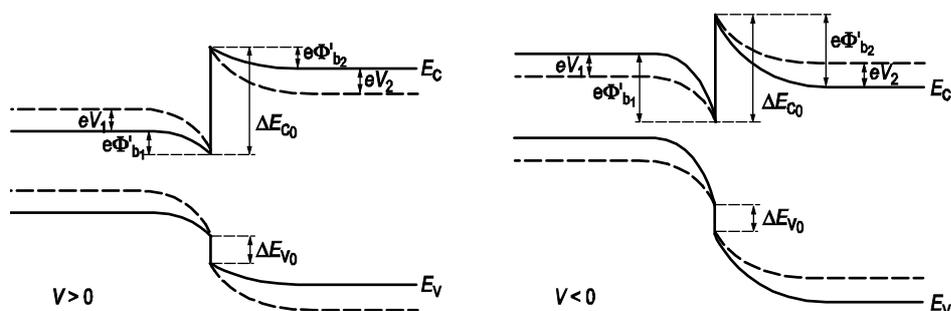


Рис. 1.3.6. Зонные диаграммы гетероперехода $nGe - pGaAs$ при положительном $V > 0$ и отрицательном $V < 0$ напряжениях. Пунктиром изображены энергетические уровни в равновесных условиях $V = 0$

Расчет вольт-амперных характеристик гетероперехода проводится исходя из баланса токов термоэлектронной эмиссии. Это рассмотрение было подробно проведено в разделе “Вольт-амперные характеристики для барьеров Шоттки”. Используя тот же самый подход, для вольт-амперной характеристики гетероперехода получаем следующую зависимость:

$$J = J_s (e^{BV} - 1). \quad (1.3.7)$$

Для различных типов гетеропереходов экспоненциальная зависимость тока от напряжения в виде (1.3.7) сохраняется, выражение для тока J_s модифицируется.

Для гетеропереходов типа pGe – nGaAs легко реализовать одностороннюю инжекцию, даже в случае одинакового уровня легирования в эмиттере pGe и базе nGaAs гетероперехода. Действительно, при прямом смещении отношение дырочной J_p и электронной J_n компонент инжекционного тока будет определяться отношением концентрации неосновных носителей:

$$\frac{J_p}{J_n} = \frac{\frac{qL_p p_n}{\tau_p}}{\frac{qL_n n_p}{\tau_n}} \approx \frac{p_n}{n_p} = \frac{n_{i2}^2}{N_D} / \frac{n_{i1}^2}{N_A} = \frac{n_{i2}^2}{n_{i1}^2}. \quad (1.3.8)$$

Поскольку арсенид галлия – более широкозонный полупроводник, чем германий, то собственная концентрация в арсениде галлия (n_{i2}) будет много меньше, чем в германии (n_{i1}), следовательно, дырочная компонента J_p инжекционного тока будет много меньше, чем электронная компонента J_n . Весь инжекционный ток в гетеропереходе pGe – nGaAs будет определяться электронной компонентой.

На зонной диаграмме гетеропереходов видно, что в области “пичка” для электронов или дырок реализуется потенциальная яма. Расчеты электрического поля в этой области показывают, что его значение достигает величины $E \sim 10^6$ В/см. В этом случае электронный газ локализован в узкой пространственной области вблизи металлургической границы гетероперехода. Для описания такого состояния используют представление о двумерном электронном газе [21, 2, 20]. Решение уравнения Шредингера свидетельствует о наличии энергетических уровней, существенно отстоящих друг от друга (рис. 1.3.7.).

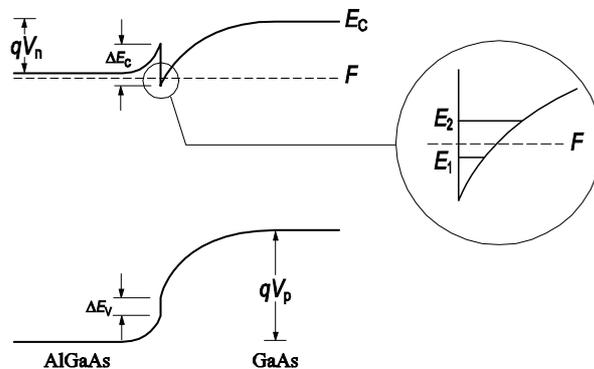


Рис. 1.3.7. Зонная диаграмма гетероперехода, иллюстрирующая двумерное квантование

Физические свойства двумерного электронного газа существенно отличаются от свойств трехмерного электронного газа. Для двумерного электронного газа меняется плотность квантовых состояний в разрешенных зонах, спектр акустических и оптических фононов, а следовательно кинетические явления в двумерных системах (подвижность носителей, магнетосопротивление и эффект Холла). Экспериментальные исследования двумерного квантования вблизи металлургической границы гетероперехода позволили изучить и объяснить эти явления.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ В КРЕМНИИ.

Формирование нанокластеров примесных атомов в кристаллической решетке полупроводников, с управляемой концентрацией и структурой является принципиально новым подходом в получении наноразмерных структур. В отличие от существующих способов создания наноразмерных структур с помощью дорогостоящего оборудования в процессе сложных технологических операций, наш способ формирования нанокластеров примесных атомов обладает рядом преимуществ: возможностью создания наноразмерных структур по всему объему кристалла, управления их размером и структурой, а также возможностью создания магнитных и многозарядных нанокластеров.

§2.1. Формирование кластеров германия в решетке кремнии.

В настоящее время кремний – германиевые твердые растворы получили весьма широкое применение в электронике и особенно в наноэлектронной технологии [1-4]. Уникальные свойства этого материала позволяют создавать устройства с параметрами превосходящими, параметры приборов на основе $A^{III}B^V$.

Как известно, твердые растворы $Si_{1-x}Ge_x$ в основном получают методом жидкофазной эпитаксии или в процессе выращивания. Однако эти методы не позволяют получить на поверхности кристалла твердый раствор с управляемой толщиной и составом, а также наноразмерные структуры на основе германия в решетке кремния. Диффузионный способ легирования кремния германием [18] с экономической и технологической точки зрения достаточно сложный из – за маленького коэффициента диффузии атомов германия в кремнии. Как известно температурная зависимость коэффициента диффузии германия описывается выражением [5]:

$$D = 6 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{5,28}{kT}\right) \quad (2.2.1.)$$

Согласно (2.2.1.) коэффициент диффузии при $T=1250^\circ\text{C}$ составляет $D \sim 4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}$.

Диффузионный процесс осуществлялся поэтапно путём постепенного повышения температуры, начиная с комнатной до температуры диффузии. Температура от комнатной температуры до 1200°C достигалась в течение 4 часов, а затем при этой температуре образцы выдерживались 2÷4 часа. Этот эксперимент повторялся несколько раз, и каждый раз было использовано по пять образцов.

Содержание атомов германия и их распределение по глубине исследовалось с помощью рентгеновского микрозондового анализа на установке «jeol super probe JXA-8800 R/RL». На (рис.2.2.1.), представлено распределение атомов германия (кремния) в приповерхностной области кремния, в которой диффузия проводилась при температуре $T=1180^{\circ}\text{C}$. Как видно из рисунка, до глубины $d\sim 0,6$ мкм на поверхности кремния содержание атомов германия больше, чем атомов кремния, т.е. получается твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с $x>0.5$, дальше содержание атомов германия резко снижается, и при $d>3$ мкм уменьшается настолько, что из-за ограниченности чувствительности прибора их содержание трудно определить. Таким образом, в этом случае можно получить непрерывный твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, где x меняется в интервале $0\div 1$. На (рис. 2.2.2.) показана микрофотография этого образца с торцовой стороны. Из рисунка четко видна граница между Ge и Si, а также толщина слоя легированного Ge, который достаточно точно согласуется с результатами, приведенными на (рис.2.2.1.).

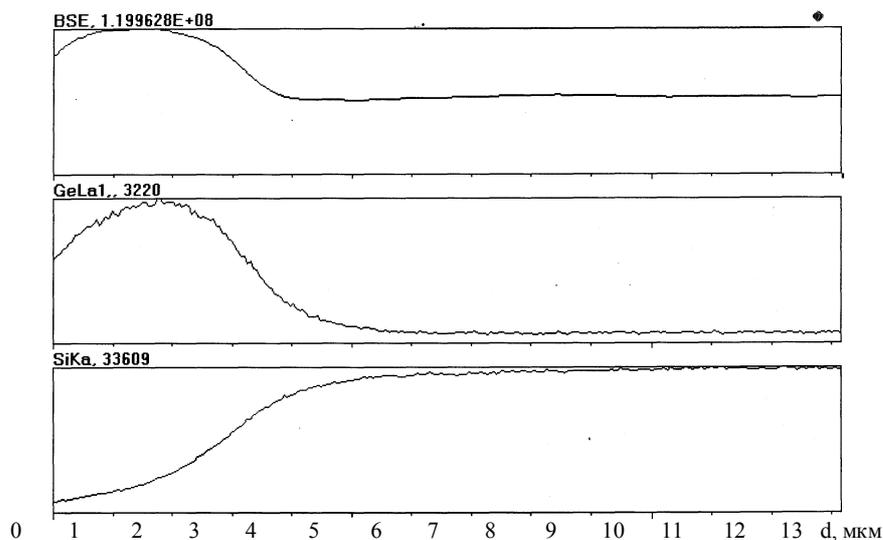


Рис. 2.2.1. Распределение атомов германия в приповерхностной области кремния

Анализ этих результатов позволяет выявить следующие очень интересные явления. Согласно выражению (2.2.1.) максимальная глубина проникновения атомов германия при этих условиях диффузии должна составлять $d \sim 0,5 \div 0,6$ мкм. Это значение почти в 6÷8 раз меньше, чем в полученных экспериментальных данных (рис. 2.2.1.), т.е. это означает, что по новой технологии легирования диффузионный процесс атомов германия существенно ускоряется, и соответственно коэффициент диффузии германия увеличивается в 6÷8 раз. Для выявления таких существенных расхождений нами была проведена диффузия германия в кремний при $T=1180^\circ\text{C}$ по обычной диффузионной технологии. Как показали результаты исследований методом рентгеновского микрозондового микроанализа, в таких образцах глубина проникновения германия практически согласуется с коэффициентом диффузии, полученным из выражения (2.2.1.). Эти данные позволяют сделать очень важный вывод о том, что действительно по новой технологии можно существенно ускорить диффузионный процесс атомов германия в кремний.

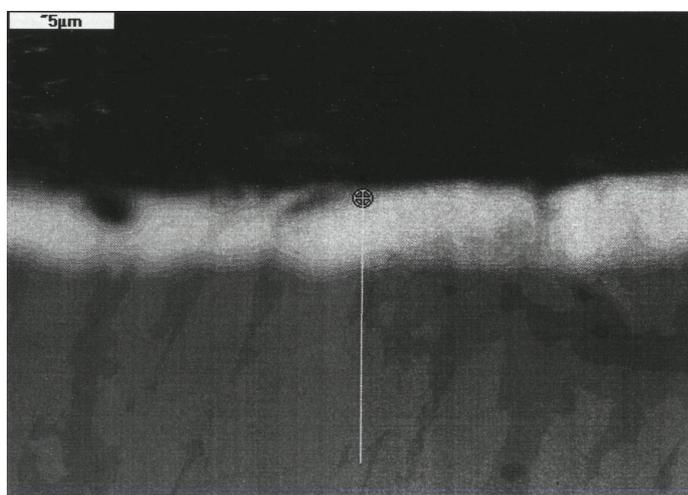


Рис. 2.2.2. Микрофотография образца с торцевой стороны

Управляя скоростью нагрева между этапами и выбирая параметры этапов в процессе диффузии удастся получить твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с необходимой толщиной и составом. Таким образом, можно получить в достаточно тонкой

приповерхностной области кремния непрерывный твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ со значением $x=0\div 1$.

Представляет интерес исследование состояние атомов Ge [17] введенных по новой технологии в кремнии при последующих низкотемпературных отжигах. Так как при этих условиях твердый раствор $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ находится в перенасыщенном состоянии и соответственно должно изменяться состояние атомов германия в решетке кремния. В связи с этим нами проведен низкотемпературный отжиг при температурах $T=1050, 950, 850, 750^\circ \text{C}$ в течение 5 часов. В таблице 3.5 приведена значение коэффициента диффузии Ge и длина смещения атомов Ge в кремнии при этих температурах.

Таб.2.2.1.

Температура, °C	1050	950	850	750
$D, \text{cm}^2/\text{сек}$	$6 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{-19}$	$9 \cdot 10^{-20}$	$6 \cdot 10^{-23}$
l, cm	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-9}$

Как видно из таб. 2.2.1. в таких условиях термообработки, атомы Ge могут смещаться на 10 нм (при $T=1050^\circ \text{C}$), а в остальных случаях меньше чем одного нанометра. Поэтому можно утверждать, что термообработка при таких температурах практически не приведет к изменению состояния атомов германия в решетке.

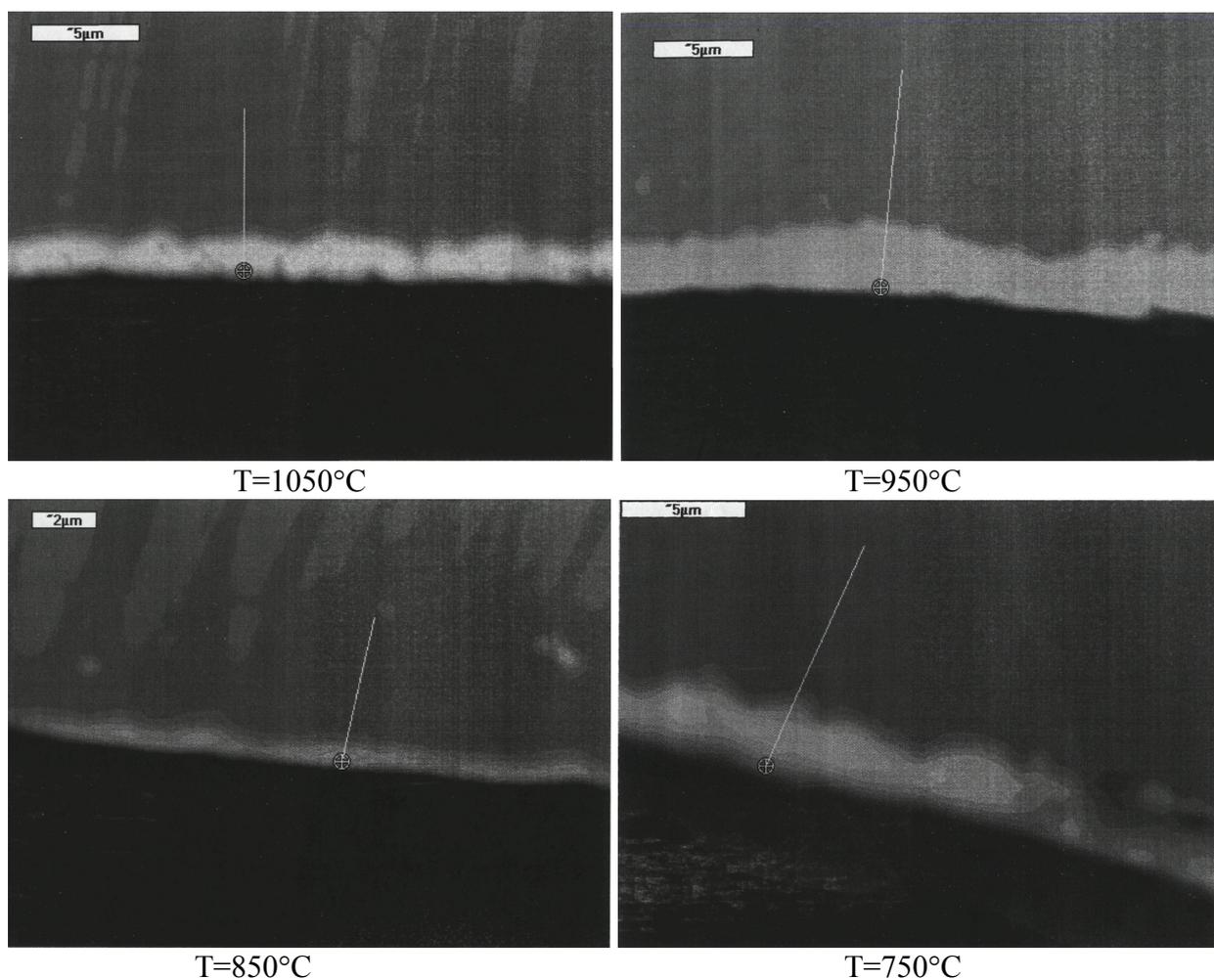


Рис. 2.2.3. Микрофотография образцов после термообработки

Образцы кремния легированные по новой технологии при $T=1180$ °C, подвергались термообработке при указанных температурах в течение 5 часов. Затем состояние атомов германия исследовалось на установке микронзондового анализа Jeol super probe JXA-8800 R/RL.

На рис. 2.2.3. представлены микрофотографии образцов, которые снимались с торцевой стороны границы Ge и Si после термообработки при $T=1050$, 950 , 850 , 750 °C, а также фотография после диффузии германия в кремнии без термообработки. Анализ этих результатов позволяет выделить следующее:

1. Существенное нарушение границы Ge-Si, свидетельствует об изменении толщины слоя легированного германием по линии границы;

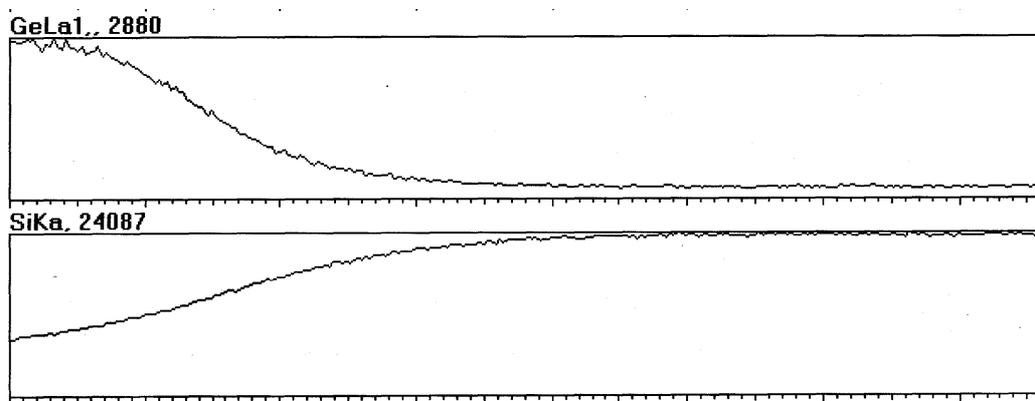
2. Степень такого нарушения зависит от температуры термообработки и наиболее существенно при $T=750^{\circ}\text{C}$;

3. При термообработке $T=850^{\circ}\text{C}$ имеет место существенное уменьшение толщины слоя легированного Ge, и граничная линия теряет четкость выявления.

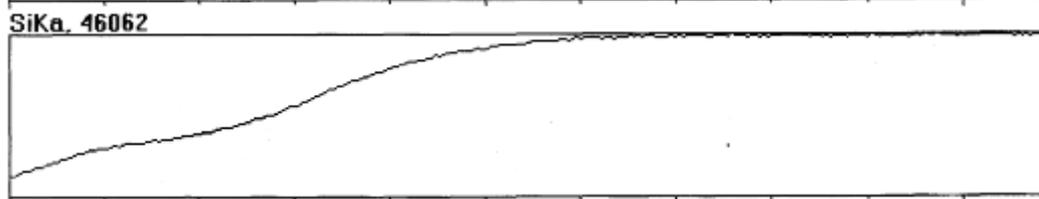
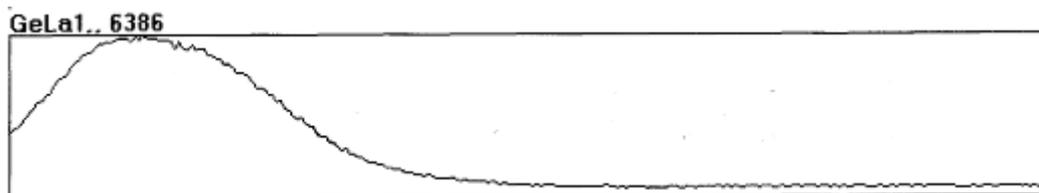
На следующем рисунке (рис. 2.2.4.) представлено распределение атомов германия и кремния по глубине образцов как после диффузии, так и после термообработок при исследуемых температурах.

Представляет большой интерес поведение легированного германием слоя кремния после различных термообработок. Видно, что при термообработке $T=1050^{\circ}\text{C}$ вместо однородно легированного слоя появляется достаточно большое число островков с размерами около микрона, а также небольшое количество островков с диаметром до 5 мкм (рис.2.2.5.). Таким образом, в результате термообработки происходит процесс самоорганизации островков, т.е. появляются кластеры атомов германия.

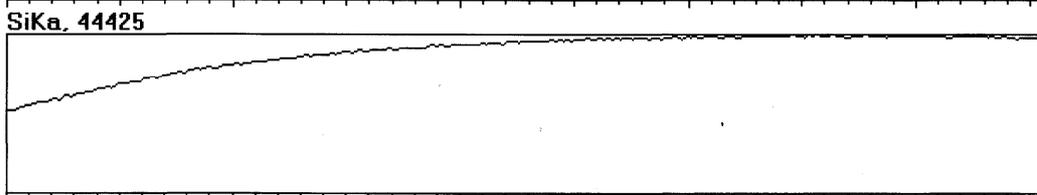
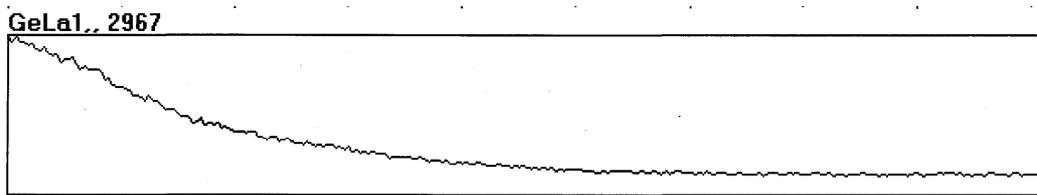
Термообработка при $T=950^{\circ}\text{C}$, как видно из (рис.2.2.6.), приводит к соединению мелких кластеров между собой и образованию достаточно крупных кластеров с размерами около 3÷5 мкм. Концентрация таких кластеров хотя зависит от времени отжига, но эта зависимость очень слабая.



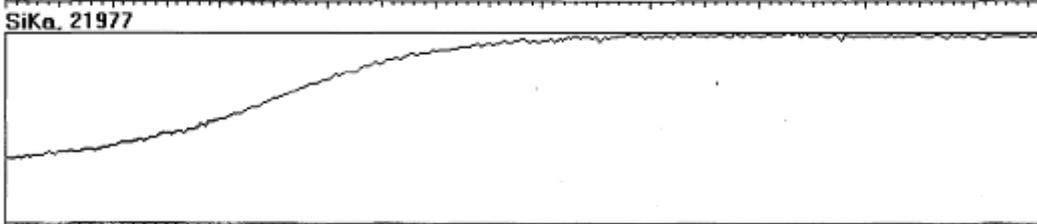
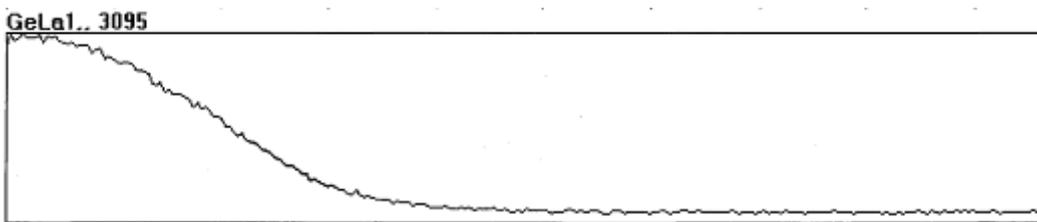
$T=1050^{\circ}\text{C}$



T=950°C



T=850°C



T=750°C

Рис. 2.2.4. Распределение атомов германия и кремния по глубине образцов после термообработке при исследуемых температурах.

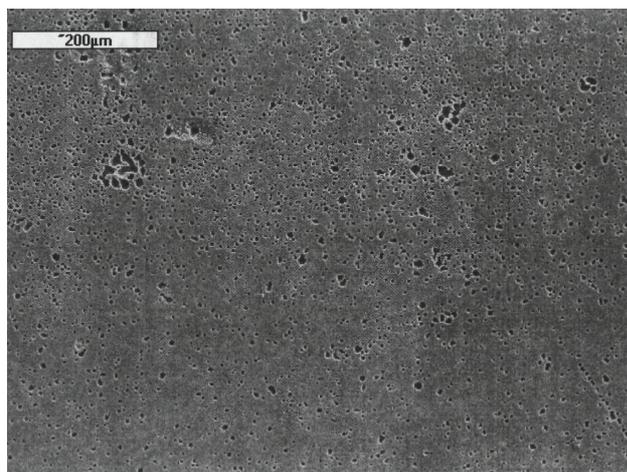


Рис. 2.2.5. Вид поверхности образцов после термообработке при $T=1050$ °C

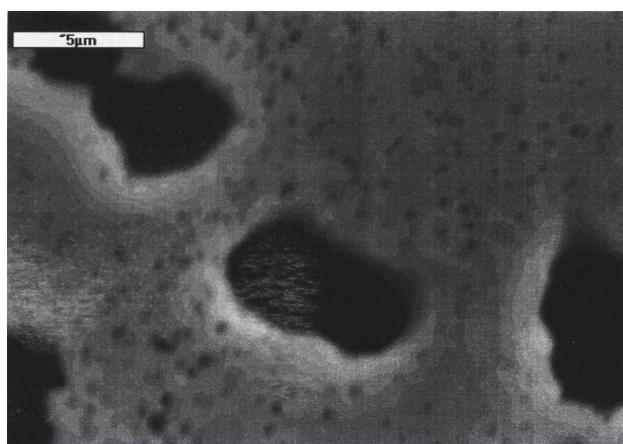


Рис. 2.2.6. Соединение мелких кластеров между собой при $T=950$ °C

Сравнение полученных результатов с расчетными данными показывает, что между ними имеет место существенное различие. Как видно из расчетных данных (таб. 2.2.1.) из-за маленького значения коэффициента диффузии Ge, низкотемпературный отжиг при исследуемых температурах не должен приводить к изменению состояния атомов германия, чтобы это происходило необходимо большое время для формирования кластера. Поэтому можно предполагать, что самоорганизационный процесс формирования кластеров примесных атомов связан с другим механизмом, который мы попытаемся объяснить.

Интересные результаты были получены в образцах, которые подвергались термообработке при $T=850$ °C в течение десяти часов (рис. 2.2.7.). Как видно в этом случае формируются кластеры атомов германия

практически одинакового размера равномерно распределенные по всей поверхности образца. Дальнейшая термообработка при данной температуре практически не приводит к существенным изменениям.

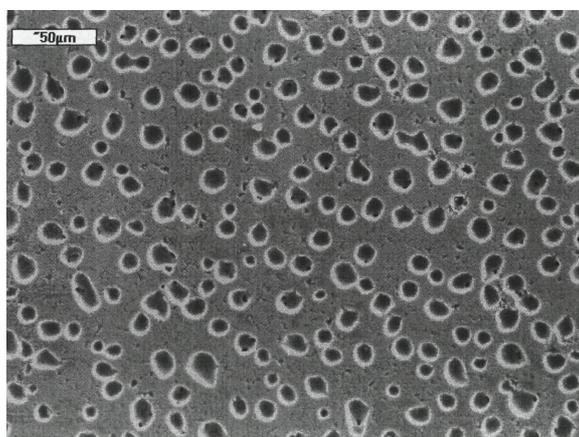


Рис. 2.2.7. Формирования кластеров атомов германия

Как показали эксперименты, термоотжиг при более низких температурах не зависимо от времени отжига существенно не влияет на состояние и распределение кластеров.

§2.2. Формирование кластеров марганца в решетке кремния

Согласно модели формирования кластеров предложенной автором [16], которая достаточно хорошо работает в случае кремния легированного никелем, нами были проведены расчеты, такие же как для никеля в кремнии, для образцов легированных марганцем (таб. 2.2.1).

Таблица 2.2.1

Температура, °С	1250	1150	1050	950	850	750	650	550
Растворимость, см ⁻³	$2,5 \cdot 10^{16}$	$1,2 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$8,5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$
Коэффициент диффузии, см ² /сек	$1,3 \cdot 10^{-5}$	10^{-5}	$2,6 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$
Коэффициент перенасыщенности	0	2	10	50	300	1000	7500	10^5
Концентрация кластеров, см ⁻³	-		$2,5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{14}$	$8 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$8,5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{10}$

Число атомов в кластере			10	50	300	1000	7500	10^5
-------------------------	--	--	----	----	-----	------	------	--------

Нами для легирования был использован монокристаллический кремний n-типа с концентрацией фосфора $N_P=4 \cdot 10^{13}$, 10^{14} , 10^{15} , а также p-типа с концентрацией бора $N_B=1 \cdot 10^{16}$, $4 \cdot 10^{15}$, $2 \cdot 10^{15}$ и $2 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Изготовленные образцы были одинакового размера и они легировались по технологии низкотемпературной диффузии в абсолютно одинаковых условиях при температуре $T=1250$ °C с последующим резким охлаждением. Затем эти образцы подвергались термообработке при $T=1150$, 1050 , 950 , 850 , 750 , 650 и 550 °C в течение от 0,5 до 10 часов.

Как показало исследование этих образцов на установке ИНФРАМ – И в них как и в случае никеля образование кластеров не было обнаружено. Это может быть связано или вообще с не образованием кластеров при таких технологических условиях, или кластеры атомов марганца имеют достаточно маленькие размеры, что не позволяет их наблюдать на ИНФРАМ – И.

В работах [19] было показано, что в некоторых образцах кремния легированного марганцем с последующим резким охлаждением были обнаружены сверхтонкие спектры ЭПР состоящие из 21 линии, которые авторы связывали с образованием комплексов состоящих из 4-атомов марганца находящихся в эквивалентных соседних междоузельных положениях. Однако в этих работах не были уточнены быстрое охлаждение и условия легирования образцов. Поэтому нами были изготовлены образцы легированные марганцем по разработанной нами низкотемпературной диффузии, а также методом высокотемпературного легирования с последующими резкими охлаждением со скоростью около $250 \div 300$ °/C. После соответствующих химических и механических обработок, состояние атомов марганца исследовалось методом электронного парамагнитного резонанса на установке «Broker» при $T=77$ К. Для регистрации спектров ЭПР использовался спектрометр, работающий в 3-х

сантиметровом диапазоне длин волн. Интегральная чувствительность прибора составляла $\sim 5 \cdot 10^{10}$ спин/Гс, а точность установления составляла до 0,001%. Точное определение g-фактора наблюдаемого спектра осуществлялось по линии маркера с $g=2,0024$, также прилагаем спектры ЭПР.

Как показали результаты в образцах легированных высокотемпературной диффузией наблюдались обычные спектры, состоящие из шести линии (рис.3.3), связанные с состоянием атомов марганца $Mn^{++}(3d^5)$. Обнаружить более сложные спектры не удалось.

В образцах легированных по новой технологии были получены следующие результаты. В образцах n-кремния легированном марганцем, не зависимо от концентрации фосфора, времени и температуры диффузии наблюдались только спектры ЭПР связанные с атомарным состоянием атомов марганца (рис. 2.2.1). Аналогичные результаты были получены в образцах р-типа легированном марганцем, которые после диффузии стали n-типа, т.е в перекомпенсированных образцах, в которых $N_B < N_{Mn}$.

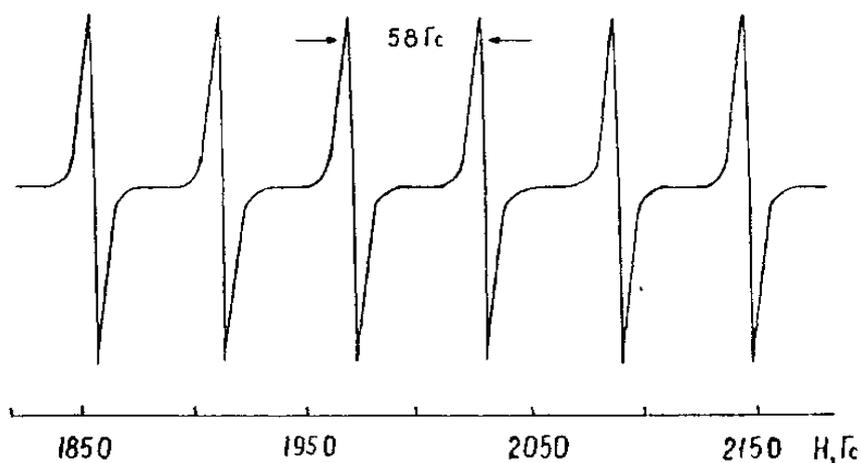


Рис. 2.2.1 Спектр ЭПР состояния атомов марганца Mn^{++} в кремнии.

В образцах, где $N_B \geq \frac{N_{Mn}}{2}$, т.е. в компенсированных образцах наблюдается четкий сверхтонкий спектр ЭПР состоящий из 21 линии, связанный с нанокластерами атомов марганца Mn_4 . Таким образом можно утверждать, что для

формирования кластеров атомов марганца в решетке кремния необходимо выполнить следующие технологические условия – во первых легирование образцов должно быть по новой технологии с выдержкой при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение $7\div 10$ мин с последующим охлаждением со скоростью $250\div 300^{\circ}/\text{C}$. Во вторых, исходный материал должен быть только р-кремний, максимальная температура диффузии определяется концентрацией бора в исходном материале.

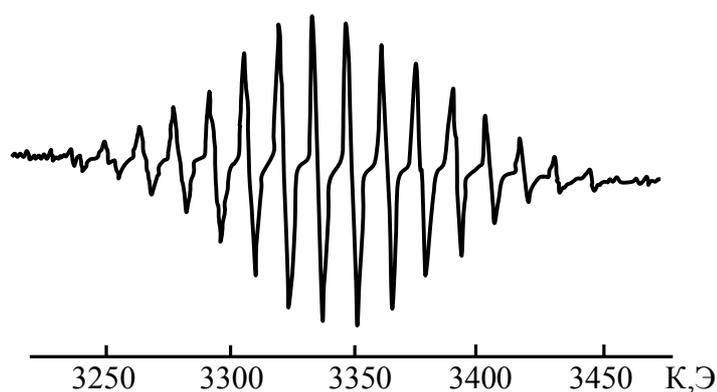


Рис. 2.2.2 Спектры ЭПР $(\text{Mn})_4$ в кремнии

На основе многочисленных экспериментальных данных были установлены основные технологические условия легирования в зависимости от параметров исходного материала, которые приведены в таб. 2.2.2

Таблица 2.2.2

Параметры исходного материала	T_{max}, C	T_{min}, C	$t_{\text{max}}, \text{МИН}$	$t_{\text{min}}, \text{МИН}$	Максимальная концентрация кластеров	Размер, нм
КДБ-1 ($N_{\text{B}}=2\cdot 10^{16}$)	1120	600	10	$7\div 8$	$5\cdot 10^{15}$	$1,5\div 2$
КДБ-2 ($N_{\text{B}}=1\cdot 10^{16}$)	1100	600	$12\div 15$	$8\div 10$	$2\cdot 10^{15}$	$1,5\div 2$
КДБ-5	1070	600	15	$10\div 12$	$1\cdot 10^{15}$	$1,5\div 2$

$(N_B=4 \cdot 10^{15})$						
КДБ-10 $(N_B=2 \cdot 10^{15})$	1045	600	20	12÷15	$5 \cdot 10^{14}$	1,5÷2
КДБ-100 $(N_B=2 \cdot 10^{14})$	980	600	40	20	$5 \cdot 10^{13}$	1,5÷2

В образцах р-типа с концентрацией $N_B \leq 2 \cdot 10^{14}$, из за не высокой концентрации кластеров наблюдать спектр ЭПР существенно затруднено. Как показали, экспериментальные исследования самым оптимальным материалом для исследования кластеров атомов марганца является р-кремнии с концентрацией бора $N_B = (10^{16} \div 4 \cdot 10^{15}) \text{ см}^{-3}$. Таким образом в отличие от никеля, формирования кластеров атомов марганца имеет следующие особенности существенно зависящие от типа и концентрации исходных примесных атомов они не формируются в процессе термообработки, а создаются в процессе диффузионного легирования.

В третьих, состав кластеров (т.е. число атомов в кластере и их размер) также не зависит от условий легирования и концентрации исходных примесных атомов и является постоянной величиной.

Несколько слов о структуре и составе кластеров атомов марганца. Из экспериментальных данных полученных на основе исследования фотоэлектрических, электрических и особенно магнитных свойств образцов с такими кластерами установлено, что кластеры состоят из 4 заряженных атомов марганца (Mn^+ или Mn^{++}) находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях вокруг отрицательно заряженного атома бора, т.е. $[(Mn)_4^{+n} B^{-1}]^{+(n-1)}$ (рис. 2.2.3).

Поэтому максимальная концентрация кластеров будет равна $N_k \approx \frac{N_B}{4}$.

Отсюда следует, что кластеры атомов марганца в зависимости от соотношения концентрации бора и марганца (т.е. атом марганца находится как Mn^+ или Mn^{++}) могут находиться в многократно заряженном состоянии $[(Mn)_4^{+4} B^{-1}]^{+3} \div [(Mn)_4^{+8} B^{-1}]^{+7}$. Еще одной важной особенностью таких кластеров является то, что они обладают достаточно сильным магнитным моментом ($\mu_{(Mn)_4} \approx 1000\mu_B$), т.е. являются магнитными кластерами. Это объясняется магнитным моментом 4-атомов марганца с максимальным спином ($s = \frac{5}{2} \cdot 4 = 10$). Таким образом с чисто физической точки зрения кластеры атомов марганца в отличие от кластеров атомов никеля являются нанокластерами обладающими многократным зарядовым состоянием и действуют как магнитные кластеры.

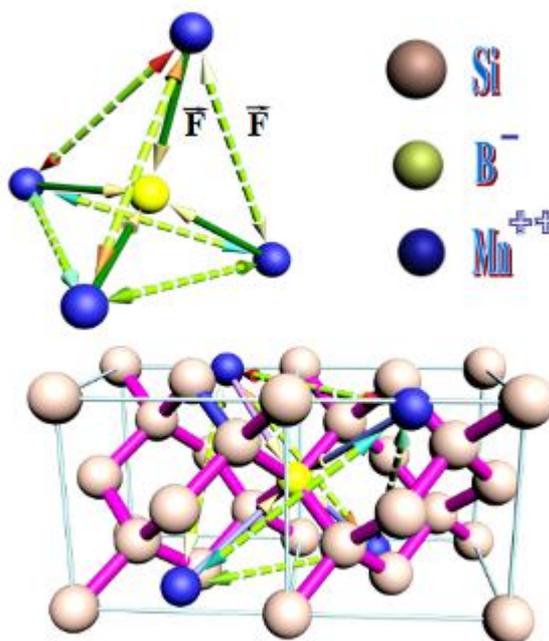


Рис. 2.2.3 Структура нанокластера - $[(Mn)_4^{+8} B^{-1}]^{+7}$ и нахождение ее в решетке кремния.

Исследование состояния кластеров с помощью атомной силовой микроскопии (рис. 2.2.4) полностью подтверждает их нахождение в заряженном состоянии и их распределение по всему объему кристалла. Эти особенности таких

кластеров позволили авторам обнаружить принципиально новые физические явления в кремнии с кластерами атомов марганца [22], такие как аномально высокое отрицательное магнетосопротивление, гигантская примесная фотопроводимость и аномально глубокое ИК гашение фотопроводимости и т.д. На основе этих результатов можно утверждать, что полупроводниковые материалы действительно являются новым классом материалов с новыми и интересными потенциальными возможностями.

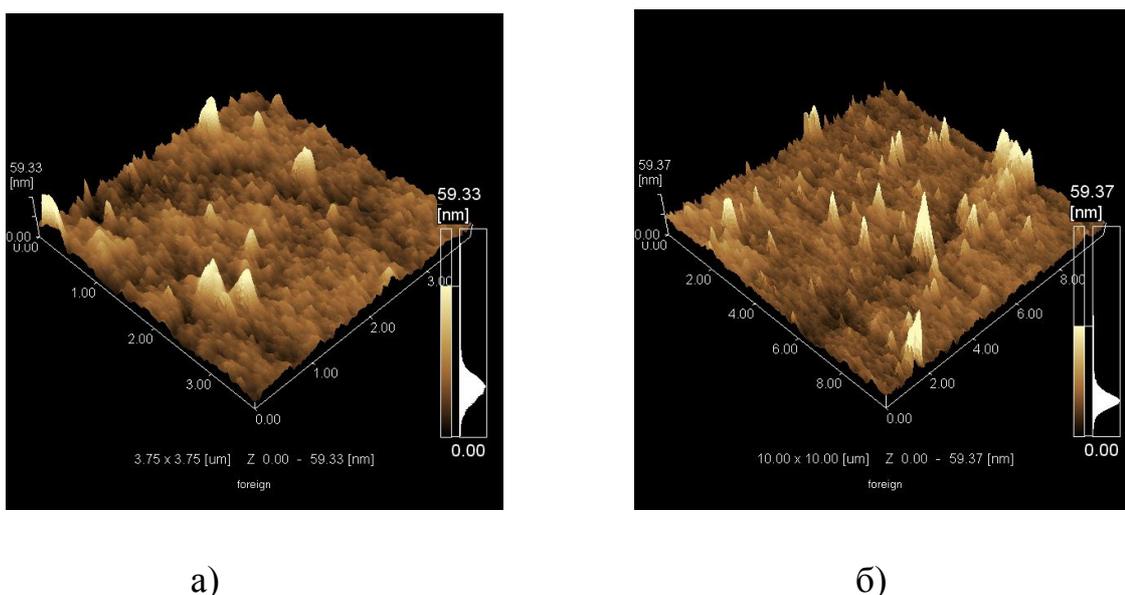


Рис 2.2.4 Изображения нанокластеров примесных атомов марганца в кремнии полученные на атомном силовом микроскопе:

а) для образцов $p\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$ с удельным сопротивлением $4 \cdot 10^4$ Ом·см;

б) для образцов $p\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$ с удельным сопротивлением $(7 \div 8) \cdot 10^3$ Ом·см

§2.3. Формирование кластеров никеля в решетке кремнии

Основной целью данной главы являлась разработка технологических способов управления основными параметрами кластеров примесных атомов. В этом плане представляет большой интерес определение оптимальных технологических условий формирования кластеров примесных атомов никеля. Это связано с тем, что в отличие от других переходных элементов, с максимальной растворимостью Ni, которая составляет $N \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, а также атомы

никеля обладают очень высоким коэффициентом диффузии (при $T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $D\approx 10^{-5}\text{ см}^2/\text{сек}$) и они в основном находятся в междоузлиях, т.е. образуют твердый раствор внедрения [18]. При этом основными задачами были определить оптимальные технологические условия формирования кластеров атомов никеля, возможность управления их концентрацией и геометрическими размерами, температурную область стабильного состояния, зависимость параметров таких кластеров от природы и концентрации исходных примесных атомов, плотности дислокации и концентрации кислорода в объеме кристалла.

В качестве исходного материала были использованы промышленный монокристаллический кремний n- и p-типа с различной концентрацией бора и фосфора, выращенный методом Чохральского, а также бестигельной зонной плавкой с различной плотностью дислокации. Основные параметры использованного материала представлены в таб. 2.2.2

Диффузия осуществлялась из химически нанесенного на поверхность кристалла чистого никеля в откаченных кварцевых ампулах. Количество атомов никеля обеспечивало условия диффузии из постоянного источника. Были изготовлены образцы с абсолютно одинаковыми размерами.

Согласно модели самоорганизации кластеров, предложенной автором [18] нами был проведен расчет для примесных атомов никеля в кремнии. При этом в зависимости от температуры после диффузионного отжига были рассчитаны степень перенасыщенности твердого раствора Si-Ni, коэффициент диффузии атомов никеля при рассматриваемых температурах, а также оптимальное время для формирования кластеров. Результаты расчета приведены в таб. 2.3.1. В данном расчете предполагалось, что атомы никеля вводятся при $T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ и образцы равномерно легировались атомами никеля. Время формирования кластеров, рассчитывалось на основе необходимого времени для прибытия самых отдаленных атомов никеля к центру кластера при данной температуре. Предполагалось, что концентрация кластеров будет равна концентрации равновесных атомов никеля при данной температуре, т.е. растворимости никеля

при данной температуре. А средний размер кластеров будет равен диаметру объемно-центрированной кубической решетки, содержащей все атомы в кластере. Мы предполагаем на основе данных, что атомы Ni находятся в междоузельных положениях образуя объемно-центрированную кубическую решетку.

Таблица 2.3.1

Температура, °C	1250	1150	1100	1050	1000	900	800	700	650	600	500
Растворимость, см ⁻³	4·10 ¹⁷	2·10 ¹⁷	6·10 ¹⁶	2,6·10 ¹⁶	1,4·10 ¹⁶	1,4·10 ¹⁵	8·10 ¹⁴	2·10 ¹³	3,7·10 ¹²	7·10 ¹¹	1,3·10 ⁹
Коэффициент диффузии, см ² /сек	5,7·10 ⁻⁵	4·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁵	2,5·10 ⁻⁵	2,2·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	8·10 ⁻⁶	6·10 ⁻⁶	4·10 ⁻⁶	2·10 ⁻⁶
Коэффициент перенасыщенности	0	2	7	15	29	290	500	2·10 ⁴	10 ⁵	6·10 ⁵	2,6·10 ⁸
Необходимое время формирования кластеров, сек	-	5·10 ⁻⁴	7·10 ⁻²	1,6·10 ⁻²	7,8·10 ⁻¹	7,5	30	2,5·10 ³	4·10 ⁴	4·10 ⁵	5·10 ⁸
Концентрация кластеров	-	2·10 ¹⁷	6·10 ¹⁶	2,6·10 ¹⁶	1,4·10 ¹⁶	1,4·10 ¹⁵	8·10 ¹⁴	2·10 ¹³	3,7·10 ¹²	7·10 ¹¹	1,3·10 ⁹
Размер	-	Молекула Ni ₂	0,5 нм	~1 нм	1,5÷2 нм	10 нм	15÷20 нм	>150 нм	~1 мкм	~3÷5 мкм	>10 мкм

Как видно из таб. 2.3.1, управляя временем и температурой термообработки после диффузионного отжига можно формировать кластеры с различными геометрическими размерами и концентрацией и они будут более менее распределены по всему объему. Однако следует отметить, что при данной температуре отжига могут формироваться кластеры различного размера, но их концентрация с точки зрения статистики будет высокая.

Для проверки расчетных данных нами проведены следующие этапы исследования.

На первом этапе было изготовлено по три образца n- и p-типа с различными концентрациями исходного примесного атома. Все образцы подвергались диффузии никеля по методу низкотемпературного легирования с конечной температурой $T=1250^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа в откаченных ампулах при абсолютно одинаковых условиях. Охлаждение после диффузионного отжига проводилось со скоростью около $1000^{\circ}/\text{сек}$. После этого все образцы подвергались шлифовке (около 50 мкм) и механической полировке. Состояние этих образцов исследовалось с помощью ИНФРАМ – И с максимальной кратностью увеличением ($\times 5000$). Как показали результаты, образцы являются прозрачными. Эти данные полностью соответствуют результатам расчета (таб. 2.3.1), где показано, что в таких условиях не формируются кластеры. Термообработка образцов при температурах 1150, 1000, 1050, 900 и 800 $^{\circ}\text{C}$ независимо от времени отжига также показала, что образцы всегда оставались прозрачными. Такое поведение образцов может быть объяснено тем, что или действительно не формируются кластеры, или сформированные кластеры имеют nano размеры (до 10 нм), что не позволяет разрешающей способности ИНФРАМ – И их увидеть.

В образцах термообработанных при $T=700^{\circ}\text{C}$ в течение часа наблюдались равномерно распределенные точки достаточно маленьких размеров с плотностью $10^5 \div 10^6 \text{ см}^{-2}$ связанные с кластерами атомов Ni (рис. 2.3.2). Изображения, наблюдаемые на ИНФРАМ – И в образцах термообработанных при 670 и 650 $^{\circ}\text{C}$ в течение 6 и 10 часов показывают (рис. 2.3.3), что при этом размер кластеров увеличивается, а их плотность уменьшается.

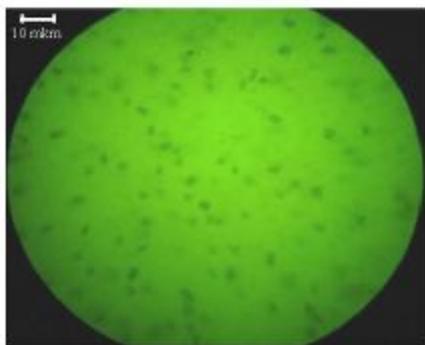


Рис.2.3.2.Кластеры атомов никеля, равномерно распределенные по объему кристалла при $T=700^{\circ}\text{C}$ в течение часа

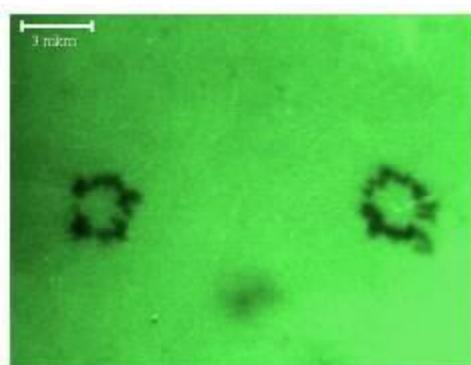


Рис.2.3.3.Кластеры атомов никеля после термообработки при 650°C в течении 6-10 часов

На основе экспериментальных результатов определены соответствующие размеры и плотность кластеров, которые составляли $d=0,5\div 1,5$ мкм и $s=10^5$ см⁻³ и $d=1\div 3$ мкм и $s=5\div 6\cdot 10^4$ см⁻³. Эти результаты совпадают с соответствующими расчетными данными. Следует отметить, что определенный размер кластеров, немного больше чем рассчитанные данные. Видимо это связано с тем, что наблюдаемый на ИНФРАМ – И фон кластера немного больше, чем его истинное значение.

Для того чтобы убедиться, что наблюдаемые кластеры связаны с атомами никеля, образцы исследовались на микрозондовом анализаторе Jeol Super Probe YXA-8800R/RL. Как показали, результаты в отдельных местах поверхности образца имеются области обогащенные никелем, в которых содержание никеля составляет около $1,5\div 2\%$. Таким образом можно утверждать, что наблюдаемые

кластеры являются кластерами атомов никеля. На основе этих экспериментальных данных установлено, что процесс формирования плотности и размера кластеров практически не зависит от типа и концентрации примесных атомов, а только определяется температурой и временем термообработки после диффузионного отжига.

Эти результаты позволяют утверждать, что центрами или зародышами кластеров не являются примесные атомы бора и фосфора.

Следующий второй этап эксперимента посвящался к исследованию распределения кластеров в объеме кристалла. Для этого образцы, которые подвергались термообработке при $T=650\text{ }^{\circ}\text{C}$, т.е. образцы, где четко наблюдались кластеры с определенными концентрацией и плотностью подвергались шлифовке с поверхности по 50 мкм, и после каждой шлифовки полировались и с помощью ИНФРАМ – И исследовалось состояние кластеров. Эти операции продолжались до половины толщины образца. Как показали результаты исследования, плотность и размеры кластеров практически оставались неизменными по всему объему кристалла (рис. 2.3.4), но координаты кластеров, конечно изменялись. Таким образом, однозначно можно утверждать, что кластеры атомов никеля формируются по всему объему достаточно однородно.

§2. Разработка многозондовой установки для исследования ВАХ образцов кремния с наноструктурами

Существуют различные методы исследования ВАХ полупроводниковых материалов, такие как: однозондовые, двухзондовые, четырехзондовые методы и т.д., но исследуя образцы на этих установках и на обработку данных уходило много времени и перед нами была поставлена задача создать многозондовую установку, для экономии времени исследования и относительно быстрого нахождения кластеров в образце.

Как известно, основными свойствами полупроводниковых структур являются электрические и фотоэлектрические свойства. Согласно этому для

исследования свойств полупроводниковых структур необходимы специальные приборы. Так как размер структур полученных по новой технологии колебался от нано до микрометра, для исследования электрических параметров полученных микроструктур была создана специальная зондовая установка. На рис. 2.2.1 показан внешний вид зондовой установки.



Рис. 2.2.1 Многозондовая установка для исследования ВАХ полупроводниковых структур

Зондовая установка состоит из следующих блоков: источник питания, терморегулятора, мультиметров и индикаторов перемещения по оси x и y .

Терморегулятор собран по схеме, показанной на рис. 2.2.2. Эта схема позволяет регулировать температуру от -55 до $+125$ °С, но в нашем случае мы регулируем температуру от комнатной до $+100$ °С.

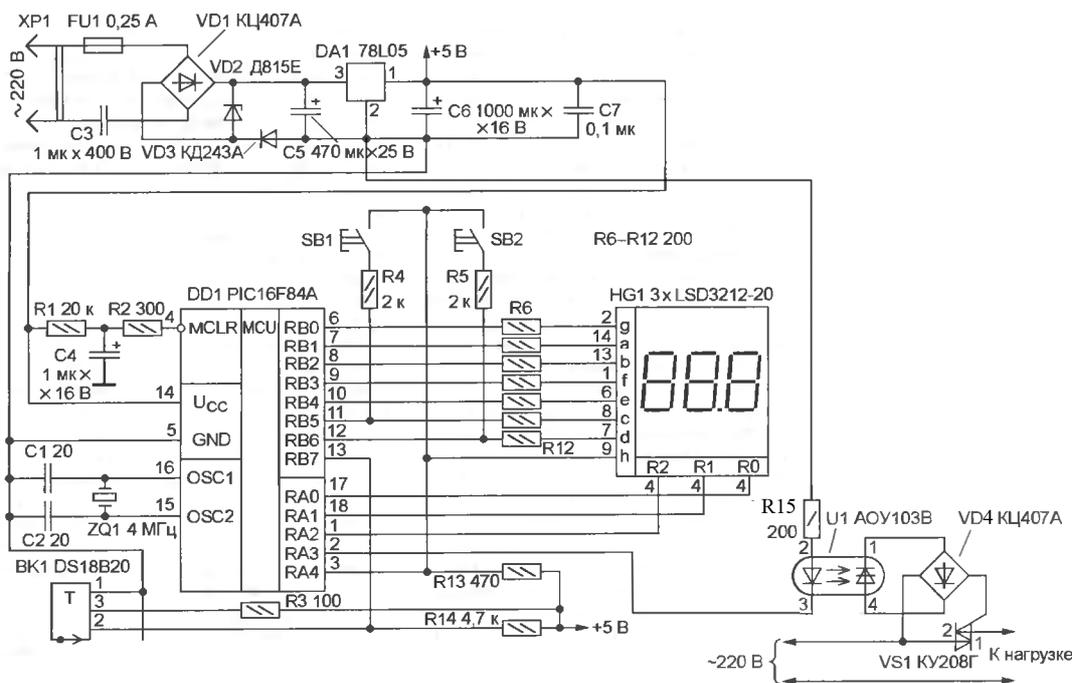


Рис. 2.2.2. Электрическая схема терморегулятора

Установка имеет следующие характеристики:

1. Напряжение можно изменять от 0 до 30 В;
2. Зонд можно смещать по поверхности с точностью 50 мкм;
3. Регулировать температуру от комнатной до +100 °С.

Основной деталью установки является зонды, близко расположенные друг с другом.

Конструктивно, зонды представляют собой металлические контакты, расположенные в одном ряду, основные части которых покрыты изоляцией, а небольшие оголенные поверхности зондов, контактируют с образцом. Каждый зонд изолирован от следующего - воздушной изоляцией и находятся на расстоянии друг от друга на 150 мкм. Зонды в количестве 16 штук, ширина каждого зонда примерно 100 мкм. Каждому зонду отдельно впаивался под микроскопом тонкий изолированный медный провод, который в свою очередь отдельно выводился на монтажную плату. На монтажной плате были впаены специальные штыри, которые соединялись с проводами исходившие от зондов. Штыри сделаны таким образом, чтобы мы могли переставлять контакты и

подавать напряжение на любые зонды, которые мы желаем. Если раньше мы при измерении ВАХ перемещали иглы по осям X и Y и находили одну точку (на это уходило 10-15 перемещений), где прямой и обратный ток отличался в разы, только тогда мы могли записывать результаты и обрабатывать их на компьютере.

Сейчас же мы можем одним перемещением зондов находить такого рода точки. Причем конструкция сделана таким образом, что не надо никаких сложных физических усилий, а лишь легким движением барабана на установке перемещать зонды по площади исследуемого образца, а также можно подавать потенциал на любые зонды (контакты) и замерять ВАХ полупроводниковых структур с дальнейшим обработыванием на компьютере. Конструктивно зонды изображены на рис.2.2.3

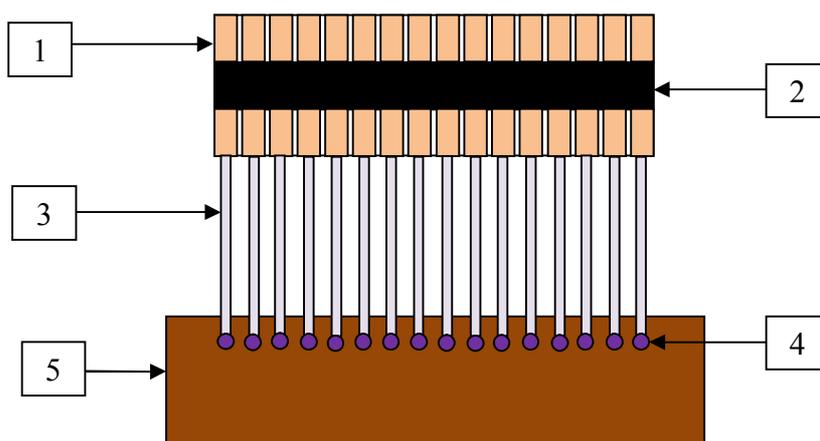


Рис.2.2.3 Схематичное изображение зондов (вид сверху)

- 1- Зонды (контакты);**
- 2- Диэлектрик;**
- 3- Медные провода;**
- 4- Штыри;**
- 5- Монтажная плата**

Таким образом, модернизированная нами установка дает возможность получать результаты намного быстрее, чем раньше. Конечно, не стоит избегать и погрешности измерения, так как они всегда существуют из-за различных человеческих и технологических факторов.

§3. Современные методы исследования состояния примесных атомов в полупроводниках

§3.1. Исследование состояние примесных атомов методом атомно-силовой микроскопии

Одним из методов изучения наноразмерных структур в полупроводниках, является метод атомно-силовой микроскопии.

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) появился как развитие СТМ-технологии, однако заложенные в нём совершенно иные принципы позволяют исследовать поверхности любых материалов – проводящих, полупроводников, а также изоляторов, т.е. непроводящих электрический ток [26]. АСМ зондирует поверхность образца острой иглой длиной 1–2 мкм и диаметром обычно не более 10 нм. Игла устанавливается на свободном конце измерительной консоли.

Основной принцип работы АСМ заключается в воздействии сил со стороны поверхности образца на острие сканирующей иглы. Сила, которая чаще всего ассоциируется с АСМ, – это межатомная сила, называемая также Ван-дер-Ваальсовой.

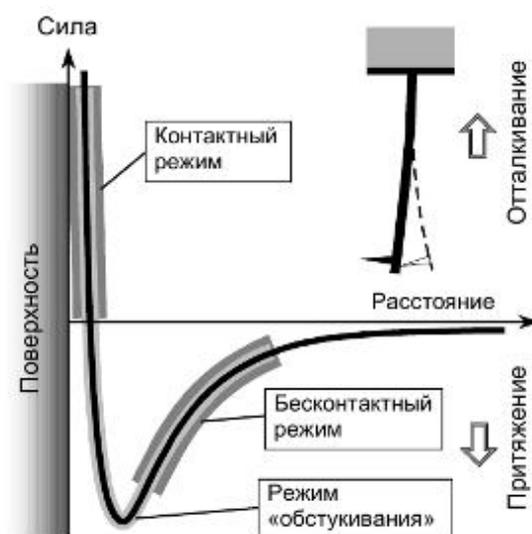


Рис. 3.1.1. Зависимость силы межатомного взаимодействия от расстояния между острием и образцом

На рис. 3.1.1. схематически представлена кривая зависимости межатомной силы от расстояния между острием иглы и образцом. Правая часть кривой характеризует ситуацию, когда атомы острия и поверхности разделены большим расстоянием. По мере постепенного сближения они будут сначала слабо, а затем все сильнее притягиваться друг к другу. Сила притяжения будет возрастать до тех пор, пока атомы не сблизятся настолько, что их электронные облака начнут отталкиваться электростатически. При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния электростатическое отталкивание экспоненциально ослабляет силу притяжения. Эти силы уравниваются при расстоянии между атомами порядка двух ангстрем, что приблизительно составляет длину химической связи. Когда суммарная межатомная сила становится положительной (отталкивающей), то это означает, что атомы вступили в контакт.

В отношении контакта между острием сканирующей иглы и поверхностью исследуемого образца работа атомно-силового микроскопа обычно проходит в одном из режимов, соответствующим обозначенным на рис. 1 участкам кривой межатомного взаимодействия. Это контактный и бесконтактный режимы, сочетание которых дает т.н. режим «обстукивания» [27].

При контактном режиме, известном иначе как режим отталкивания, острие сканирующей иглы АСМ приходит в мягкий «физический контакт» с образцом. Измерительная консоль, на свободном конце которой расположена игла, обычно характеризуется низкой константой упругости, величина которой должна быть меньше, чем эффективная константа упругости, удерживающая атомы образца вместе.

В бесконтактном режиме, также известном как режим притяжения, АСМ отслеживает притягивающие Ван-дер-Ваальсовы силы между острием сканирующей иглы и образцом. Зазор между острием и образцом обычно составляет 5–10 нм. На таком расстоянии электронные орбитали атомов острия сканирующей иглы начинают синхронизироваться с электронными орбиталями атомов образца. В результате возникает слабое притяжение, потому что в любой

момент времени атомы острия и образца поляризованы в одном и том же направлении. В свободном пространстве эти атомы будут сближаться до тех пор, пока сильное электростатическое отталкивание, описанное выше, не станет преобладающим. Чаще всего бесконтактные АСМ конструируются для работы в динамическом режиме.

Магнитно-силовой микроскоп (МСМ) отображает пространственные вариации магнитных сил на поверхности образца. Особенностью конструкции МСМ является то, что острие сканирующей иглы покрывается тонкой ферромагнитной пленкой. МСМ работает в бесконтактном режиме и детектирует изменения в резонансной частоте измерительной консоли, обусловленные изменениями магнитного поля в зазоре между острием сканирующей иглы и образцом. МСМ может визуализировать естественно встречающиеся и свободно записанные доменные структуры в магнитных материалах [27].

Изображения, полученные с помощью МСМ, содержат информацию как о топографии, так и о магнитных свойствах поверхности. Какая информация преобладает на изображении, зависит от величины расстояния между острием и поверхностью, потому что межатомная магнитная сила существует при больших зазорах, чем это наблюдается для Ван-дер-Ваальсовой силы. Если острие находится близко к поверхности (менее 10 нм), то в режиме работы стандартного бесконтактного АСМ на изображении будет отражена преимущественно топография. При увеличении зазора между острием и образцом (примерно до 30–300 нм) влияние топографии снижается, и становятся видны магнитные эффекты. Анализируя ряд изображений, полученных при различной высоте острия над поверхностью, можно успешно отделить магнитные эффекты от влияния топографии. Подобное поведение характерно также и для электростатических сил.

В **электростатическом силовом микроскопе (ЭСМ)** напряжение прикладывается между острием и образцом, в то время как измерительная консоль движется над поверхностью, не касаясь ее. Консоль отклоняется, когда

попадает на статически заряженные области. Величина этого отклонения пропорциональна плотности заряда и может быть измерена стандартной системой. ЭСМ применяется для исследования распределения поверхностной плотности носителей заряда.

Система управления АСМ, ЭСМ, МСМ (колебательные методики).
Упрощенная схема системы управления АСМ, ЭСМ, МСМ, представлена на (рис.3.1.2.) Электронные ключи К1 – К5 управляются напряжениями с выходного регистра (ВР) и служат для конфигурирования системы управления. Генератор (Г) формирует гармонические сигналы для возбуждения колебаний кантилевера. Величина амплитуды и значение частоты сигнала генератора задаются с помощью двухканального ЦАП-Г. Механические колебания кантилевера возбуждаются с помощью пьезовибратора (ПВ). Амплитуда и фаза этих колебаний детектируются с помощью синхронного детектора (СД).

На первом этапе измеряются амплитудно-частотная (АЧХ) и фазо-частотная (ФЧХ) характеристики кантилевера в свободном состоянии (далеко от поверхности). Для этого ключ К2 замыкается, и синусоидальное напряжение с генератора подается на пьезовибратор и одновременно в качестве опорного напряжения на синхронный детектор. Колебания кантилевера приводят к тому, что ток фотодиода будет содержать переменную составляющую на частоте возбуждения. С помощью ЦАП-Г формируется пилообразное управляющее напряжение, которое перестраивает частоту генератора в выбранном оператором диапазоне. Напряжение с фотодиода усиливается предварительным усилителем и подается на синхронный детектор. Амплитуда и фаза сигнала (синхронно с напряжением ЦАП-Г) записываются с помощью АЦП в память компьютера. Затем АЧХ и ФЧХ характеристики визуализируются на экране монитора средствами компьютерной графики.

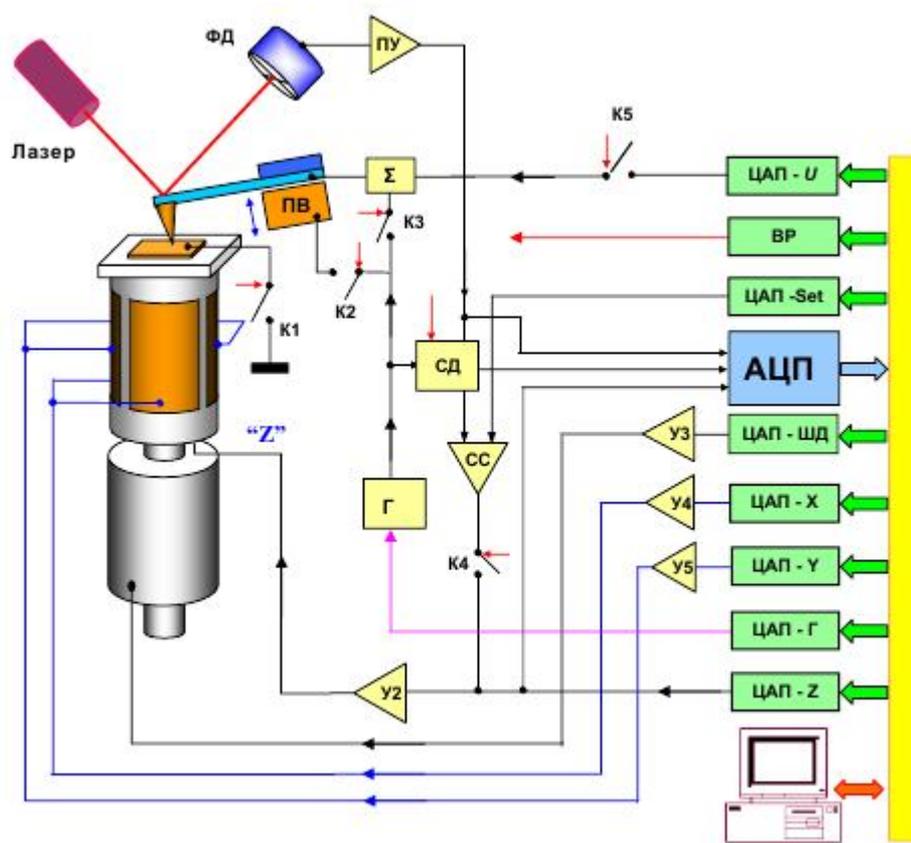


Рис. 3.1.2. Упрощенная схема системы управления АСМ, ЭСМ, МСМ

АСМ изображения поверхности в бесконтактном и "полуконтактном" режимах колебаний кантилевера формируются следующим образом. С помощью генератора (Г) задается частота вынужденных колебаний кантилевера вблизи резонанса. Амплитуда этих колебаний детектируется с помощью синхронного детектора, и напряжение U , пропорциональное амплитуде, поступает на вход схемы сравнения (СД). На другой вход схемы сравнения подается задаваемое оператором с помощью ЦАП-Set напряжение U_0 , соответствующее амплитуде колебаний, которую должна поддерживать система обратной связи ($U_0 < U$). При замыкании петли обратной связи сканер будет пододвигать образец к зонду до тех пор, пока амплитуда колебаний кантилевера не уменьшится настолько, что напряжение U станет равным U_0 . При сканировании образца амплитуда колебаний поддерживается на заданном уровне, и управляющее напряжение в цепи обратной связи записывается в качестве АСМ изображения в памяти компьютера. Как было показано выше, амплитуда колебаний уменьшается за счет сдвига АЧХ, обусловленного градиентом силы взаимодействия зонда с

поверхностью. Поэтому АСМ изображение, получаемое при сканировании образца в режиме постоянной амплитуды колебаний кантилевера, представляет собой поверхность постоянного градиента силы, которая, в отсутствие электрических и магнитных взаимодействий, определяется силами Ван-дер-Ваальса и с большой точностью совпадает с рельефом поверхности. Одновременно с рельефом поверхности часто регистрируют фазу колебаний кантилевера. Это позволяет строить АСМ изображения фазового контраста и анализировать упругие свойства поверхности при "полуконтактном" режиме колебаний кантилевера.

Исследования магнитных образцов проводятся с помощью специальных зондов с магнитным покрытием. Для получения магнитных изображений применяется двухпроходная методика. В каждой строке сканирования на первом проходе регистрируется рельеф поверхности в "полуконтактном" режиме колебаний кантилевера. На втором проходе обратная связь разрывается, и при сканировании с помощью ЦАП-Z зондовый датчик проводится над образцом на некоторой высоте по траектории, повторяющей рельеф данного участка поверхности. Поскольку среднее расстояние между зондом и образцом в каждой точке постоянно, изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера будут связаны только с изменением градиента магнитной силы, действующей между зондом и поверхностью.

Использование проводящих зондов позволяет исследовать локальные электрические свойства образцов методом ЭСМ. В этом случае переменное напряжение с генератора (Г) и постоянное напряжение с ЦАП-U суммируются и подаются на зонд. Образец заземляется с помощью ключа К1. Колебания кантилевера возбуждаются под действием периодической электрической силы между зондом и образцом. Амплитуда и фаза колебаний на частоте возбуждения и на удвоенной частоте детектируются с помощью синхронного детектора. При исследовании неоднородностей электрического взаимодействия зонда с образцом также применяются двухпроходные методики. На первом проходе регистрируется

рельеф данного участка поверхности. На втором проходе зондовый датчик движется по траектории, соответствующей рельефу, на некотором расстоянии над поверхностью. При этом изменение амплитуды сигнала с фотодиода на удвоенной частоте записывается в память компьютера как распределение производной электрической емкости системы зонд-образец $C'_z(x, y)$. Для определения локального потенциала поверхности методом Кельвина в каждой точке сканирования постоянная составляющая напряжения изменяется с помощью ЦАП-У до тех пор, пока амплитуда колебаний на частоте возбуждения (анализируемая компьютером) не станет равной нулю. Соответствующее данному условию напряжение записывается в память для формирования файла распределения поверхностного потенциала $\phi(x, y)$.

На основе творческого сотрудничества с коллективом химического факультета Шанхайского технического университета из Китая, нам была оказана большая услуга, нашими китайскими коллегами, которыми были изучены три образца полученного нами кремния с нанокластерами атомов марганца. При исследовании был использован сканирующий зондовый микроскоп типа JSPM-5200. Основные характеристики этого микроскопа приведены в таблице 3.1.1.



Таблица 3.1.1. Характеристики сканирующего зондового микроскопа JSPM-5200

Разрешение	атомное
Режимы измерений	<p>AFM контактный режим:</p> <p>Топографическое изображение, силовое изображение, изображение сил трения, силовые кривые, кривые сил трения, изображение в контактных токах, картирование методами СЗС.</p> <p>Импульсный режим:</p> <p>Топографическое изображение, фазовое изображение, амплитудное изображение, картирование углов наклона кантилевера, фазовая модуляция, поточечный режим.</p> <p>Сканирующий туннельный режим:</p> <p>Топографическое изображение, токовое картирование, CITS, I-V, S-V, I-S.</p>
Диапазон сканирования: XY	от 0 до 10 мкм (стандартное устройство сканирования); разрешение: 25 бит (включая офсет); Z: от 0 до 3 мкм (стандартное устройство сканирования); разрешение: 21 бит (при усилении x32)
Определение сил	оптически (лазерный источник света, 4-сегментный фотодетектор)
Туннельный ток	от 30пА до 1мкА
Атомно-силовой зонд	на стандартных коммерческих кантилеверах
Сканирующий туннельный зонд	проволока диаметром 0,2-0,3 мм
Размер образца	XY: до 50 миллиметров квадратных, Z: до 4 миллиметров толщиной
Диапазон температур образца	от 130 до 773 К
Уровень вакуума	не хуже 10^{-3} Па

§3.2. Микронзондовый метод исследования примесных кластеров в кремнии

Известно, что имеется два вида взаимодействий электронного пучка с твердым телом, которые приводят к возникновению рентгеновских лучей: рассеяние на ядрах, приводящее к излучению непрерывного рентгеновского спектра, и ионизация внутренних оболочек атома, сопровождающаяся появлением характеристического спектра.

Характеристическое рентгеновское излучение образуется в результате взаимодействия падающих электронов с электронами внутренних оболочек атома в образце. В том случае, когда падающий электрон имеет достаточную энергию, он может выбить электрон с внутренних К, L или M-оболочек и перевести атом в возбужденное состояние. Атом, возвращаясь в обычное состояние, теряет энергию на генерацию кванта рентгеновского излучения. Поскольку электроны находятся на дискретных энергетических уровнях, излучаемый рентгеновский квант будет также иметь дискретную величину энергии, равную разности энергии между начальным и конечным состоянием атома. По этой причине длины волн характеристического излучения имеют определенные значения для атомов заданного атомного номера. Обнаруженные при анализе характеристические рентгеновские линии указывают на то, что данный элемент имеется в образце и, таким образом, могут быть использованы для определения состава исследуемого образца.

На (рис.3.2.1) схематически показан процесс, происходящий при бомбардировке внутренних электронов внешними с высокой энергией. Электрон может перейти с оболочки L и заполнить свободное место в оболочке K. Возможен, также переход электрона с оболочки M на свободное место в оболочке K. Переходы электронов с L на K вызывают образование рентгеновского излучения K_{α} , с оболочки M на оболочку K - излучение K_{β} . Излучение L_{α} и M_{β} образуется аналогично рентгеновским лучам K_{α} и K_{β} . Важно отметить, что если электрон имеет достаточную энергию, что бы выбить электрон с оболочки K, то он может также выбить любые электроны с оболочек L или M. Следовательно,

одновременно появляются все спектральные линии, возникающие в результате электронных переходов на самые глубокие оболочки атома. Обычно появляются все линии серий K, L или M. Даже несмотря на то, что эти оболочки имеют более одного энергетического уровня, правила отбора ограничивают число возможных переходов и вид спектра получается довольно простым с содержанием только нескольких важных линий для каждого элемента. Согласно закону Г. Мозли, квадратный корень из частоты (или обратной длины волны) данной спектральной линии связан линейной зависимостью с атомным номером элемента Z [30].

Важной особенностью характеристических спектров рентгеновских лучей является то обстоятельство, что каждый элемент даёт свой спектр независимо от того, возбуждается ли этот элемент к испусканию рентгеновских лучей в свободном состоянии или в химическом соединении. Эта особенность характеристического спектра рентгеновских лучей используется для идентификации различных элементов в сложных соединениях и является основой рентгеноспектрального анализа.



Рис.3.2.1. Энергетические уровни атома. Процессы возбуждения и излучения.

Для исследования образцов был использован рентгеновский микроанализатор типа Jeol Super Probe YXA-8800R/RL (рис.3.2.2), который предназначен для локального определения состава образцов, в которых с помощью рентгеновских спектрометров измеряются длины волн и интенсивность возбужденного рентгеновского излучения, возникающего наряду с другими видами излучений при взаимодействии электронного луча с объектом.



Рис. 3.2.2. Общий вид рентгеновского микроанализатора Jeol Super Probe YXA-8800R/RL

Исследуемый образец, изготовленный по вышеуказанной технологии, крепится на латунной подложке с помощью токопроводящей краски, специально приготовленной на основе черного угля. Подложка помещается в вакуумную камеру установки. Получив нужный вакуум ($10^{-3} \div 10^{-4}$ бар), подключается источник электронов. Электронный пучок, создаваемый вольфрамовой нитью накаливания с ускоряющим напряжением 20 kV падает на исследуемый образец. В случае кремния глубина возбуждения составляет $\sim 15 \div 20$ мкм. При этом ток зонда составляет 10 нА, диаметр зонда $1 \cdot 10^{-7}$ м. При взаимодействии с поверхностью образца электронный пучок вызывает вторичное рентгеновское излучение через диафрагму попадающее на анализируемый кристалл (LiF, PERJ, TAP), отражение от которого регистрируется на пропорциональном счетчике. Результаты обрабатываются электронной системой. Количество элемента на анализируемых линиях рассчитывается относительно эталонов, в качестве которых использованы чистые металлы, сплавы, синтетические и природные соединения элементов с кислородом, либо с серой. Чувствительность прибора составляет 10^{-2} %. Функциональная схема микроанализатора Jeol Super Probe YXA-8800R/RL приведена на рис.3.2.3.

Как известно, длина волн и интенсивность характеристического рентгеновского излучения определяются атомным номером элемента и электронной структурой атомов. Если на пути, генерированных образцом, рентгеновских фотонов поместить кристалл-анализатор с помощью которого можно выделять определенную длину

волны, то поскольку каждый элемент имеет свой набор линий рентгеновского спектра, можно вести качественный анализ и строить изображение, показывающее распределение данного элемента в пределах исследуемой площади объекта. Кроме того, с помощью сканирующего устройства в микроанализаторе предусматривается возможность получения изображения поверхности или отдельного участка в объеме образца в обратно рассеянных (отраженных) и адсорбированных (поглощенных) электронах, а также непрерывного фиксирования интенсивности излучения с помощью другого аналогичного устройства. Локальность метода, которая зависит от диаметра зонда, позволяет с высокой точностью определить состав. При этом несмотря на малые объемы исследуемого участка образцов, рентгеноспектральный анализ по чувствительности и точности превосходит другие аналитические методы. Основные характеристики прибора приведены в таблице 3.2.1.

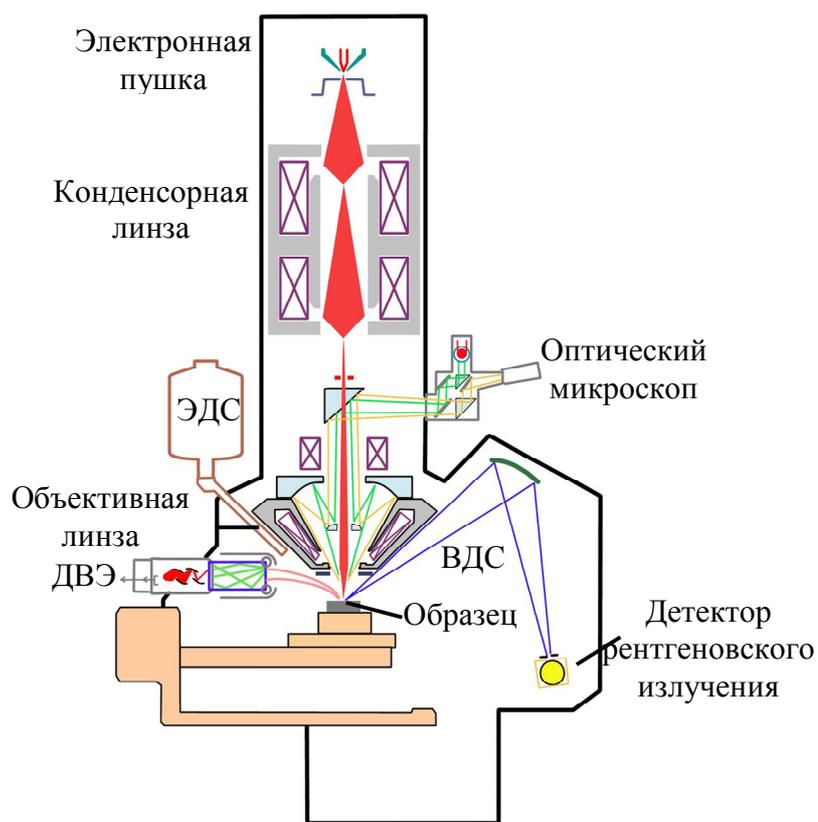


Рис. Установка рентгеновского

Таблица 3.2.1. Основные характеристики микроанализатора Jeol Super Probe YXA-8800R/RL

Диапазон анализируемых элементов	от 4(Be) до 92(U)
Диапазон длин волн	от 0,087 до 9,3 нм
Количество волновых спектрометров	от 1 до 3
Энергодисперсионный спектрометр	1
Диапазон перемещения столика образцов по оси X и Y:	100 мм, 100 мм
Точность позиционирования образца	0,5 мкм
Максимальный размер образца	100 мм x 100 мм x 50 мм (B)
Анализируемая область	90 мм x 90 мм
Скорость сканирования столиком образцов	15 мм/сек
Ускоряющее напряжение	от 1 до 20кВ (с шагом 0,1кВ)
Ток зонда	от 10^{-11} А до $1 \cdot 10^{-7}$ А
Стабильность тока зонда	$\pm 0,5\%$ /час
Минимальный диаметр зонда	10нм (20кВ, 10^{-7} А)
Разрешение во вторичных электронах	3 нм (на рабочем отрезке 11мм, 30кВ)
Изображение в отражённых электронах	топографический и композиционный контраст
Увеличение в режиме сканирования	от 40 до 300 000x

§3.3. Оптический метод исследования кластеров примесных атомов в кремнии

Как известно, инфракрасные микроскопы имеют большое применение при неразрушающем контроле микроминиатюрных изделий, в прошедшем или отраженном свете. Их использование особенно эффективно при контроле изделий микроэлектронной техники, поскольку основные материалы, из которых эти изделия изготавливаются (германий и кремний), прозрачны в инфракрасной части спектра.

Рассмотрим устройство распространенного инфракрасного микроскопа (рис.1), предназначенного для исследования полупроводников, минералов, ИК стекол и палеонтологических объектов в инфракрасных лучах в диапазоне длин волн от 0,75 до 1,2 мкм. Основным преимуществом этого микроскопа перед более ранними моделями является возможность измерения в инфракрасном поляризованном свете.

С помощью инфракрасного микроскопа можно производить визуальное наблюдение и фотографирование в видимых и инфракрасных проходящих и отраженных неполяризованных лучах в светлом и темном поле, в проходящих поляризованных видимых и инфракрасных лучах при ортоскопическом ходе, в проходящих поляризованных инфракрасных лучах при коноскопическом ходе.

Для освещения препарата в проходящих лучах включается зеркало 6, и источник света 1 (йодная лампа КИМ-10х90) изображается с помощью коллектора 2 и зеркала 23 в плоскости ирисовой диафрагмы 21 сменного конденсора 17, 18, 19 или 22. Конденсор изображает полевую диафрагму 5 на исследуемом объекте, а диафрагму 21 – во входном зрачке объектива 16.

При наблюдении в отраженном свете (объект освещается сверху) включается зеркало 6, направляющее лучи на линзу 7. Последняя проецирует полученное с помощью коллектора 2 изображение источника 1 в плоскость ирисовой диафрагмы 8, а диафрагму 5 с помощью призмы 9 – на оправу линзы 10.

В случае светлого поля бифокальная линза 11 совместно с эпиобъективом 16 проецирует оправу линзы 10 на объект (при этом пластинка 12 выводится из оптической системы, а светоделительная пластинка 14 вводится). Линза 10 совместно с обеими линзами бифокальной компоненты 11 и пластинкой 14 проецируют апертурную диафрагму 21 и изображение в ней источника света в плоскость выходного зрачка объектива 16.

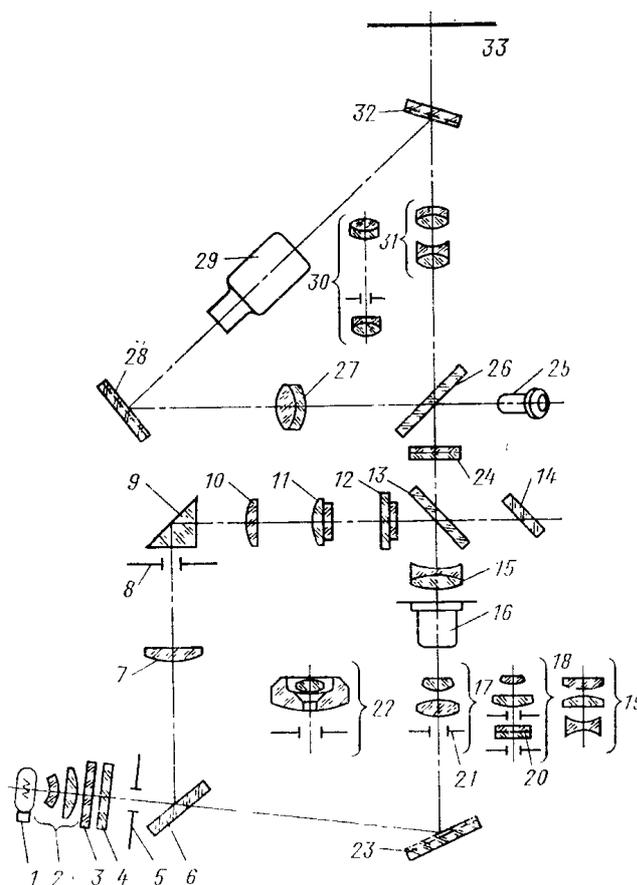


Рис. 3.3.1. Конструкция инфракрасного микроскопа

Линза 10 рассчитана так, что при работе по методу темного поля при падающем свете она дает мнимое изображение диафрагмы 8 в фокальной плоскости большой линзы бифокального компонента 11. Вышедший из кольцевой части большой линзы пучок параллельных лучей проходит кольцевую часть прозрачной пластинки 12, отражается от кольцевого зеркала 13, параболического зеркала эпиобъектива 16 и концентрируется на предмете (диафрагма 8 при этом полностью открыта).

При работе в видимой области спектра в проходящем свете объектив 16 и зеркало 26 проецируют изображение объекта в фокальную плоскость окуляра 25 монокулярного тубуса микроскопа.

При работе в инфракрасной области спектра в проходящем свете зеркало 26 выключается; изображение объекта с помощью проекционного окуляра 31 и зеркала 32 передается на фотокатод электронно-оптического преобразователя 29. Получаемое на экране преобразователя видимое изображение проецируется зеркалом 28 и объективом 27 (при увеличении $1,2^x$) в фокальную плоскость окуляра 25.

Для наблюдения в поляризованном свете в ход лучей вводятся конденсор 18 и поляризационные узлы – поляризатор 20 и анализатор 24. При ортоскопическом наблюдении (рассмотрение объекта в поляризованном свете) используется окуляр 31. При коноскопическом наблюдении (рассмотрение интерференционной картины, возникающей при интерференции поляризованных лучей при прохождении через анализатор) вместо окуляра 31 вводится оптическая система 30, передающая изображение выходного зрачка объектива на фотокатод электронно-оптического преобразователя (при увеличении 3^x).

Ахроматическая линза 15 вводится при использовании микрообъективов, рассчитанных на длину тубуса.

При фотографировании зеркала 32 и 13 выводятся из оптической системы, и изображение объекта окуляром 31 или оптической системой 30 проецируется в плоскость пленки или пластинки 33.

При фотографировании с экрана электронно-оптического преобразователя используется специальная микрофотонасадка (МНФ-12) с камерой.

Для повышения контрастности изображения применяют съемные светофильтры 4. Для предохранения микроскопа от теплового воздействия излучателя вводится теплофильтр 3.

Для контроля состояния кремния в нашей работе использовался инфракрасный микроскоп ИНФРАМ – И (рис. 3.3.2). Микроскоп позволяет выполнять наблюдение и фотографирование в неполяризованном проходящем и отраженном видимом свете в светлом и темном поле. Увеличение при наблюдении в проходящем видимом свете составляет 20-1080, в отраженном свете – 45-1425. В таблице 3.3.1 указаны характеристики объективов, используемых в данной работе. Характеристики окуляров для наблюдения приведены в табл. 3.3.2.



Рис. 3.3.2. Инфракрасный микроскоп ИНФРАМ-И

В комплект микроскопа входят конденсоры ОИ-27 и ОИ-10, позволяющие работать в неполяризованных видимых и инфракрасных лучах. Числовая апертура конденсора ОИ-27 равна 1,2. Он используется для работы в светлом поле с объективами 3,5x0,10 и 9x0,20, при снятой фронтальной линзе, после чего апертура конденсора становится равной 0,3. Конденсор ОИ-10 применяется при работе в темном поле с объективами 9x 0,20; 10x0,30.

Таблица 1 Характеристики объективов

№ п/п	Наименование объектива	Собственное увеличение	Числовая апертура	Фокусное расстояние, мм	Рабочее расстояние, мм	Линейное поле микро-скопа в пространстве предметов с окуляром 7х, мм
<p>Объективы, предназначенные для работы в проходящих (поляризованных и неполяризованных) видимых и инфракрасных лучах</p>						
1	Планахроматический поляризационный 3,5х0,10П	3,5	0,10	29,92	23,40	4,30
2	Планахроматический поляризационный 9х0,20П	9	0,20	15,50	13,50	1,70
3	Планахроматический поляризационный 60х0,85П	60	0,85	3,0	0,14	2,40
<p>Объективы, предназначенные для работы в отраженных видимых и инфракрасных лучах</p>						

4	Эпиобъектив 9x0,20	9	0,20	18,40	5,40	2,0
5	Эпиобъектив 21x0,40	21	0,40	8,40	1,80	0,9
6	Эпиобъектив 40x0,65	40	0,65	4,60	0,61	0,5
7	Эпиобъектив 95x1,00	95	1,00	2,00	0,41	0,2

Для наблюдения объектов в отраженном свете необходимо настроить микроскоп в соответствии с инструкцией и использовать эпиобъективы. Фотографирование изображения объекта можно производить с помощью микрофотонасадки МФН-12 фотоаппаратом на пленку 24x36 мм, пластиночной фотокамерой на пластинку 6,5x9 см или цифровой камерой. Цифровая камера является одним из лучших инструментов для качественного ввода изображений в ПК. Мы использовали цифровой фотоаппарат Nikon Coolpix 4500 с разрешением 4 млн. пикселей. Фокусное расстояние 7,85-32 мм (38-135 мм в эквиваленте для 36 мм). Возможность цифрового увеличения до 4-х раз. Для фотографирования камера закреплялась в штативе непосредственно у окуляра микроскопа. Параметры съемки: режим «Сору», без вспышки, автофокус, Image Quality - Fine, Image Size – 640*480.

Таблица 2 Характеристики окуляров

№ п/п	Наименование окуляра	Собственное увеличение	Фокусное расстояние, мм	Линейное поле, мм
1	Гюйгенса 5 ^x со шкалой	5	50,60	23,0
2	Гюйгенса 8 ^x с перекрестием	8	31,40	21,0
3	Компенсационный К7 ^x	7	35,00	18,0
4	Компенсационный К15 ^x	15	16,70	11,0
5	Ортокоспический О28 ^x	28	9,00	6,5

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВАХ КРЕМНИЯ С НАНОКЛАСТЕРАМИ

Как было показано в главе 2. легирования кремния никелем и с последующими низкотемпературными отжигами можно получить в объеме кремния самоорганизованные микрочастицы никеля. Так как никель имеет металлический характер, то должен способствовать образованию барьера Шоттки (структура состоящая из микрочастицы никеля и кремния) как на поверхности, так и в объеме кремния. Исследование физических свойств микроструктур кластер-полупроводник представляет особый интерес, так как он должен подтвердить о существовании захороненных барьеров Шоттки.

§3.1. ВАХ при обычных условиях

Формирование кластеров осуществлялось легированием кремния никелем по разработанной нами технологии.

При этом в качестве исходного материала был использован промышленный монокристаллический кремний как n типа с концентрацией фосфора ($N_P=5 \cdot 10^{13}$, $4 \cdot 10^{14}$, $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³), так и p типа с концентраций бора ($N_B=2 \cdot 10^{15}$, $1,5 \cdot 10^{16}$, $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³). Такой выбор материала был обусловлен установлением закономерностей формирования и электрических свойств кластеров в зависимости от типа и концентрации примесных атомов. Состояние кластеров и их плотность в образцах исследовались с помощью инфракрасного микроскопа ИНФРАМ-И.

Для исследования вольтамперной характеристики структур кластер атомов Ni-кремний была изготовлена специальная многозондовая установка. Поверхность кремния размером 4мм×4мм была сканирована по направлениям x и y и были сняты ВАХ различных участков. На рис. 3.1.1. показана ВАХ структур кластер атомов Ni-кремний на основе кремния n-типа с $\rho=60$ Ом·см снятые из различных точек при комнатной температуре. Как видно из рисунка ВАХ таких структур имеет несимметричную зависимость тока от полярности приложенного поля, т.е. имеет выпрямляющие свойства, при этом следует отметить, что в таких структурах обратный ток очень маленький ($J_s < 10^{-6}$ А) и не зависит от

приложенного напряжения, т.е. имеет ВАХ свойственную идеальному контакту металл-полупроводник. Коэффициент выпрямления $K=I_{пр}/I_{обр}$ данной структуры в зависимости от приложенного напряжения изменяется в интервале 80-150. Так же ВАХ была снята для образцов кремния n-типа (КЭФ-2, КЭФ-40) и p-типа (КДБ-0,1 и КДБ-10)(рис. 3.1.2).

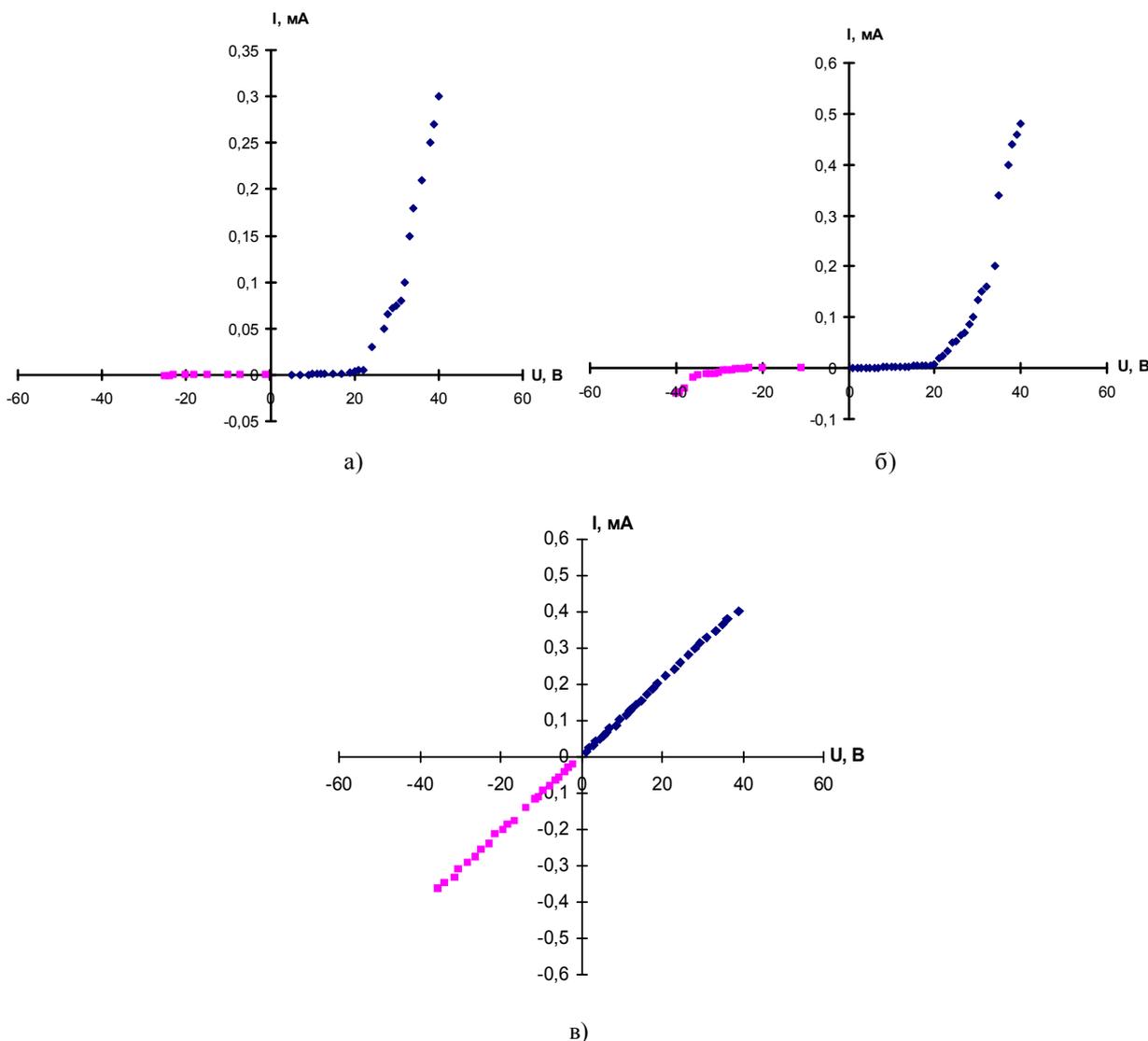


Рис. 3.1.1. Вольтамперная характеристика структур микрочастица Ni-кремний полученных на основе КЭФ-60 полученных для различных точек.

a) и б) с точки где имеется кластер никеля; в) с точки без кластера никеля

Как показало исследование ВАХ структур кластер атомов никеля – кремний на основе материала p-типа, она имеет характер аналогичный структурам на основе n-типа. Но их отличием является значение прямого тока, которых почти на

1,5-2 порядка больше чем в структуре на основе n-типа. Таким образом, ВАХ структур кластер атомов Ni-кремний не зависимо от исходной концентрации и типа кремния имеет выпрямляющие свойства, но с различным значением прямого и обратного тока. Эти результаты дают основание предполагать, что при этом образуется структура металл-полупроводник (барьер Шоттки), а не p-n-переход так, как в области кластера, где кремний обогащен атомами никеля не создаются микроучастки с отрицательной проводимостью.

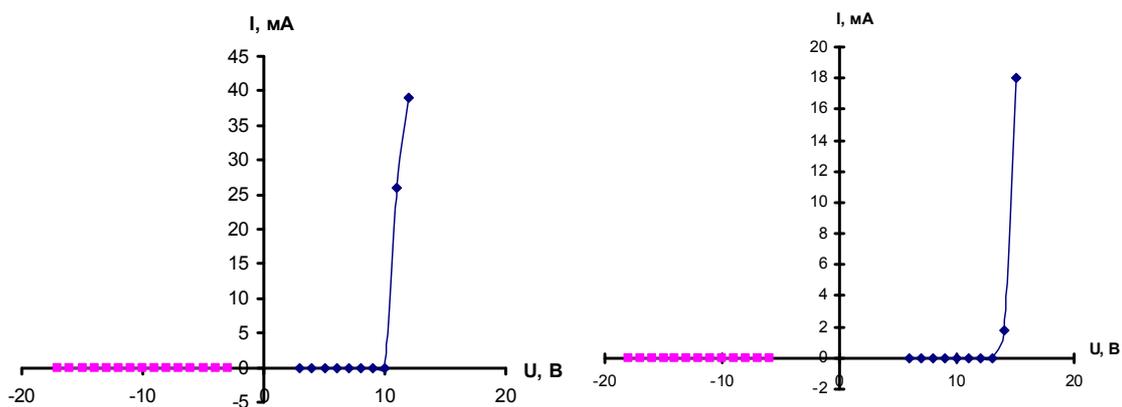


Рис. 3.1.2. Вольтамперная характеристика структур кластер атомов Ni-кремний полученных на основе КДБ-0,1 полученных для различных точек

Подтверждением этого предположения могут служить следующие экспериментальные результаты:

1) Известно, что Ni в кремнии действует как акцепторная примесь и создает два энергетических уровня с энергиями $E_1 = E_V + 0,2$, $E_2 = E_C - 0,4$ и максимальной концентрацией электроактивных атомов при $T=1250$ °С, которая составляет 10^{14} см⁻³ [5]. Поэтому формирование p-n-перехода в кремния n-типа с концентрацией фосфора $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³ не возможно.

2) ВАХ структур кластер никеля-p-Si не имеет омического характера, а имеет четко выпрямляющий характер.

Поэтому можно утверждать, что структура кластер-Si – это контакт металл-полупроводник, т.е. диод Шоттки.

Нами на основе значений обратного тока ($J_s = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi_k}{kT}\right)$) [6] структур кластер-кремний в зависимости от типа и концентрации примесных атомов исходного материала вычислена величина потенциального барьера диодов Шоттки. Значение которого для структур кластер-p-кремний составляет $\varphi_k=0,6\div 0,65$ эВ, а для структур кластер-n-кремний составляет $\varphi_k=0,6\div 0,8$ эВ. Очень маленькие значения обратного тока и слабая зависимость от приложенного обратного напряжения дают основание предполагать, что диоды Шоттки на основе кластер-Si имеют более совершенные контактные области. Это видимо связано с отсутствием различных дефектных структур и оксидного слоя в контактной области, которые имеют место в обычных барьерах Шоттки.

§3.2. Зависимость ВАХ от температуры

Также было исследовано влияние температуры на характер изменения ВАХ структур кластер атомов никеля-кремний (рис. 3). Как видно из рисунка с увеличением температуры в интервале $T=25\div 60$ °С, значение прямого тока увеличивается более существенно, чем значение обратного тока. Эти данные также свидетельствуют о том, что ВАХ полученных структур носит характер барьера Шоттки.

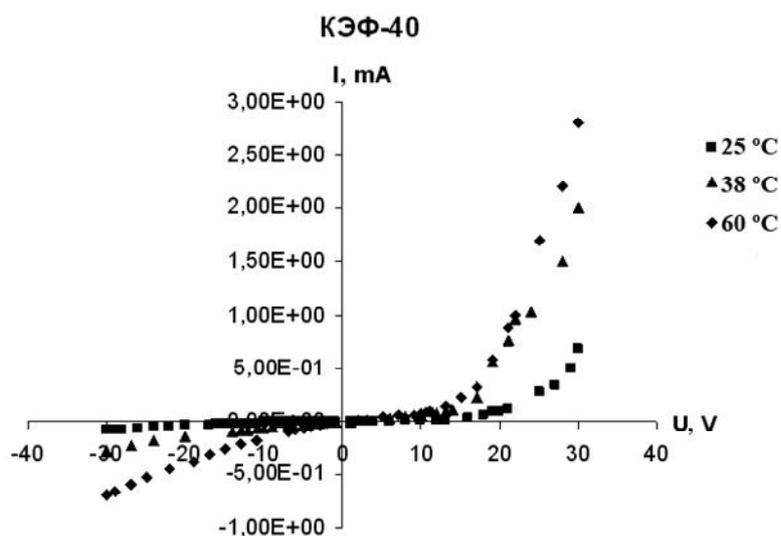


Рис. 3.1.3. Влияние температуры на ВАХ структур кластер атомов Ni-кремний

§3.3. Возникновение фото ЭДС при освещении образца

Как известно, на сегодняшний день ведутся различные исследовательские работы по созданию солнечных элементов с применением достижения нанотехнологии.

Как показано, предыдущим параграфе структура кремнии – кластер действует как диод Шоттки с идеальной вольтамперной характеристикой, т.е. с аномально маленьким значением обратного тока $I_{s0} \sim 10^{-12} \div 10^{-14}$ А

Исследования фотоэлектрических свойств таких структур представляет большой научный интерес, так как на основе таких материалов можно создать принципиально новых классов солнечных элементов.

При этом в качестве исходного материала был использован промышленный монокристаллический кремний как n типа с концентрацией фосфора ($N_P = 5 \cdot 10^{13}$, $4 \cdot 10^{14}$, $2 \cdot 10^{15}$ см⁻³), так и p типа с концентраций бора ($N_B = 2 \cdot 10^{15}$, $1,5 \cdot 10^{16}$, $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³). Легирования кремния никелем осуществлялось по технологии описанный в главе 2.

Фото–ЭДС в структурах кремний-кластер была исследована при освещении светом с интенсивностью $J \sim 1000$ люкс.

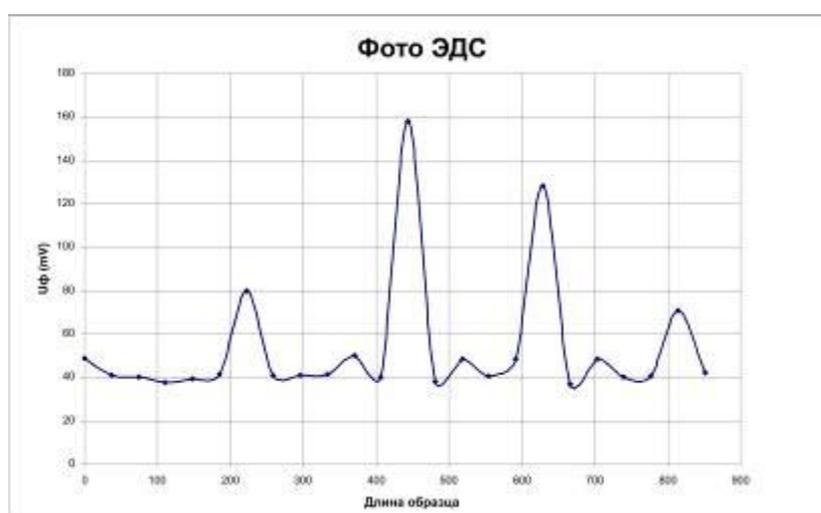


Рис. 3.1.1. ФотоЭдс полосы поверхности Si<Ni>

Результаты исследования показали (рис. 3.3.1), что в таких структурах при $T=300\text{K}$, каждая точка - наноструктура дает электрическое напряжение $U_{xx}=100\div 200$ мВ с электрическим током $I_{kз}=10^{-5}$ А, т.е. она работает как нанофотоэлемент. Поскольку плотность таких наноструктур составляет $N_s\sim 10^6$ см⁻² включая их последовательно или параллельно можно получить интегральный фотоэлемент с электрическим напряжением (в случае последовательного соединения) $U_{xx}=1,6\cdot 10^5$ В и с электрическим током (в случае параллельного соединения) $I_{kз}=10$ А. Таким образом можно утверждать, что кремний с нанокластерами примесных атомов является материалом нового класса, обладающим уникальными функциональными возможностями для создания сверхэффективных фотоэлементов нового поколения.

ГЛАВА 4. ФОТОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ С НАНОСТРУКТУРАМИ

Кремневые фотоэлементы, обладая целым рядом технологических и экономических преимуществ перед другими материалами, имеют вместе с тем определенный недостаток, связанный с природой самого кремния (ширина запрещенной зоны у него при 300 К равна 1,12 эВ). Дело в том, что оптимальный диапазон преобразования солнечной энергии для кремневых фотоэлементов приходится на инфракрасный спектр (1—1,5 эВ), с малой интенсивностью в солнечном потоке, а поглощение более интенсивных коротких электромагнитных волн - вызывает лишь рост энтропии системы.

Механизм устранения этого недостатка целесообразно искать в достижениях современной нанотехнологии, которые могут придать фотопреобразователям принципиально новые качества, значительно повышающие их эффективность.

Как показано в [3], одним из перспективных направлений повышения (до 50 %) эффективности фотоэлектрических систем является использование в процессах фотопреобразования уникальных свойств эффекта мультиэкситонной генерации (МЭГ — генерация множества экситонов при поглощении одного фотона, до семи экситонов на фотон). Он впервые был предсказан в 2002 г. [5] и в дальнейшем всесторонне исследован в работах [6, 4, 9, 8, 7] на различных материалах с полупроводниковыми квантовыми точками (в частности, на селенидах и сульфидах тяжелых металлов). Механизм данного процесса на сегодняшний день не вполне раскрыт. Статистический подход к объяснению мультиэкситонной генерации был предложен в работе [2]. Необходимо подчеркнуть, что данный эффект практически не наблюдается в массивных образцах.

Квантовая точка (нанокристалл), в которой проявляется эффект мультиэкситонной генерации, представляет собой нульмерный объект. Это не

нанокластер, а наноразмерная кристаллическая, дисперсионная и квазиобъемная структура вещества. Особенности квантовой точки:

- размеры варьируются в пределах от 5 до 50 нм;
- число атомов (или молекул) доходит до нескольких тысяч;
- сохраняются практически все специфические особенности свойств нанообъектов;
- отсутствует характерная для нанокластера зависимость свойств от количества атомов;
- физико-химические свойства зависят от размера частиц (зерен, кристаллитов).

Взаимодействие молекул квантовой точки с энергичными фотонами солнечного излучения (поглощаются фотоны в основном из видимого диапазона, а значит и более высокой интенсивности) приводит к оптическому возбуждению «первичного» электрона. Последующая релаксация энергии оптического возбуждения молекул квантовой ямы осуществляется посредством ударной Оже рекомбинации с одновременной мультиэкситонной генерацией (нескольких электронно-дырочных пар или экситонов).

Причинами того, что данный эффект не наблюдается в массивных образцах, по мнению автора, являются два свойства проявляющиеся в рассматриваемых квантовых точках:

первое — энергетическая структура квантовой точки, в отличие от зонной структуры массивного образца того же состава, является дискретной. Причиной этого является довольно ограниченное количество атомов составляющих нанокристалл. При объединении атомов происходит некоторое смещение энергетических состояний от первоначального атомарного спектра, но в силу ограниченности количества атомов не происходит перекрытия уровней и

формирования зон. Энергетический спектр нанокристалла скорее является совокупностью дискретных «энергетических полос»;

второе — энергетическая «глубина» экситонных состояний в нанокристаллах сопоставима с тепловой энергией (kT) даже при комнатной температуре [1], тогда как в массивных образцах, энергия экситонов несравненно меньше энергии теплового возмущения, в результате чего в них при комнатной температуре экситонов практически не наблюдается.

§4.1.Использование нано р - п переходов и гетеропереходов для создания солнечных элементов

Кремний в настоящее время является основным материалом солнечных батарей. Эффективность солнечных элементов на основе кремния составляет $15 \div 16 \%$ при прямом облучении в условиях околоземного космоса. В наземных условиях КПД кремниевых элементов составляет около 20% при прямом солнечном облучении и до $25 \div 27\%$ при $(30 \div 50)$ – кратном концентрировании солнечного излучения. При дальнейшем увеличении интенсивности засветки КПД кремниевых элементов уменьшается из – за увеличения рабочей температуры и увеличения омических потерь [13].

Солнечные элементы на основе гетероструктур обеспечивают большие значения КПД и имеют высокую радиационную стойкость. Важным преимуществом гетерофотопреобразователей является их способность эффективно преобразовывать сильно концентрированное солнечное излучение (до $1000 \div 2000$ крат), что открывает перспективы существенного (пропорционально степени концентрирования) снижения площади и стоимости солнечных элементов и вследствие этого снижения стоимости «солнечной» электроэнергии. Большинство продаваемых фотоэлементов солнечных батарей используют кремний. В последние годы потребность в солнечных батареях существенно увеличилась, чем взвинтила цены на сырье кремния. Нехватка высококачественного кремния привела к необходимости поиска новой

конструкции фотоэлементов, при этом, используя недорогие материалы, например, кремний невысокого качества. Одним из многообещающих кандидатов для солнечных батарей стала конструкция фотоэлементов на пучках кремниевой нанопроволоки, предложенная учеными Массачусеттского Института Технологии (MIT). Фотоэлемент новой конструкции состоит из пучков р-п кремниевых нанопроволок, каждая из которых имеет сердцевину и наружный слой (рис 4.1.1.). При этом наружный, более темный, слой является кремнием п- типа с добавками фосфора для поглощения электронов, а сердцевина (более светлая) представляет собой кремний р- типа, в который добавлен бор, как донор электронов. Таким образом, каждая из нанопроволочек в пучке имеет р - п переход и является нано фотоэлементом.

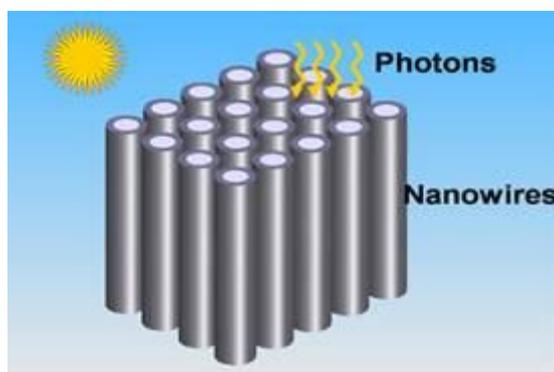


Рис. 4.1.1. Схема фотоэлемента на кремниевых нанопроволочках. Каждая из проволочек представляет собой нано р-п соединение. Темный наружный слой (оболочка) – кремний п- типа, светлый сердечник – кремний р- типа.

Кремниевые фотоэлементы на нанопроволоках имеют гораздо более короткие р-п переходы, чем тонкопленочные фотоэлементы. В нанопроволоке, возбужденные светом электроны и дырки (носители) проходят очень короткие дистанции перед тем, как попадают на электроды. Это означает более высокую эффективность улавливания носителей заряда в системе сердечник-оболочка нанопроволоки, что в свою очередь, означает большую устойчивость к дефектам материала и позволяет использовать кремний более низкого качества. Структура сердечник-оболочка нанопроволоки отвечает за самый важный параметр фотоэлемента - его общий коэффициент полезного действия. С другой стороны,

как отмечают разработчики, эффективность улавливания фотонов такой системой (другой важнейший параметр) пока не определена.

Из-за того, что используемые в конструкции фотоэлемента проволоочки имеют наноразмеры, которые меньше длины волны видимого излучения, они сами и их пучок должны иметь оптические свойства, отличающиеся от оптических свойств материала.

Для определения оптического поглощения в структурах, состоящих из пучков нанопроволок кремния были произведены многочисленные расчеты для систем с разной геометрией, изготовленных из проволоочек диаметром от 50 нм до 80 нм. Волновые эффекты учитывались путем численного решения полных уравнений Максвелла. Расчеты подтвердили, что структуры, составленные из пучков нанопроволочек, имеют желаемые анти-отражательные свойства в широком оптическом диапазоне длин волн.

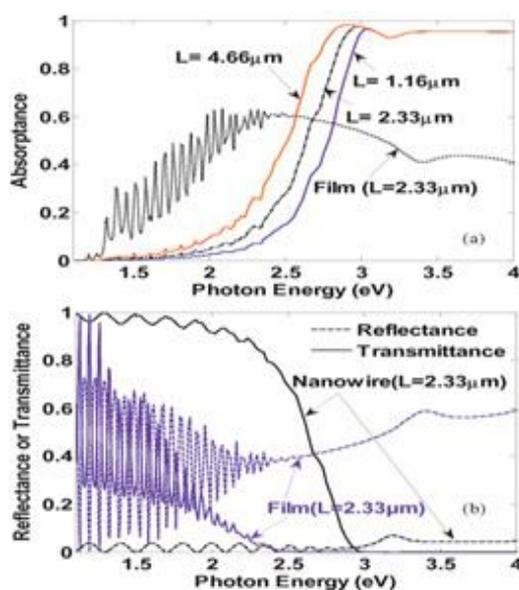


Рис. 4.1.2. Оптические характеристики пучков нанопроволочек различной толщины. L - длина проволоки.

A) Поглощение (*Absorptance*) нанопроволочек длиной $L = 1.16, 2.33, \text{ и } 4.66 \text{ мкм}$ (диаметр проволоки 50 нм, расстояние между проволочками – 100 нм). Для сравнения показано поглощение тонкой пленки (*thin film*).

В) Отражение (Reflectance) и пропускание (Transmittance) излучения нанопроволоками и тонкой пленкой.

Одним из первых экспериментов было исследование влияния длины проволоки на оптическое поглощение. Рис.4.1.2. демонстрирует поглощение оптического излучения пучком кремниевых проволочек диаметром 50 нм. В эксперименте были выбраны проволочки трех длин: 1,16 нм, 2,33 нм и 4,66 нм с целью проверки зависимости поглощения от объемных свойств системы проволочек. Излучение направлялось в верхнюю часть пучка нанопроволочек в направлении, перпендикулярном оси этих проволочек. Для сравнения на том же графике приведены данные по поглощению тонкой (2,33 мкм) кремниевой пленкой. Графики показывают, что поглощение оптического излучения ограничено в низкочастотной области спектра, преимущественно для более коротких проволочек. Более длинные проволочки имеют более высокие показатели поглощения. С ростом частоты излучения, поглощение быстро растет, достигая плато. Поглощение излучения с большей частотой больше, чем у тонкой пленки, в то время, как в низкочастотной области спектра пленка более эффективна.

Полное поглощение системы определялось по отражению и пропусканию излучения системой. Для понимания тенденций в поглощении оптического излучения пучками нанопроволочек на (рис. 4.1.2 (b)), показаны показатели отражения и пропускания для системы нанопроволочек и тонкой пленки. Интересно отметить, что показатель отражения системы нанопроволочек во всем испытанном диапазоне длин волн (частот) излучения существенно ниже, чем у тонкой пленки. В существующих тонкопленочных фотоэлементах такое маленькое отражение можно получить только с использованием специальных антиотражательных покрытий. Система нанопроволочек имеет более высокое поглощение излучения в высокочастотной области видимого спектра, чем тонкая пленка, благодаря одновременному действию двух факторов: низкой отражательной способности и нулевому пропусканию. В то же время на

(рис.4.1.3.) показано, что в низкочастотной области спектра пропускание пучка нанопроволочек выше, чем у пленки. Более высокое пропускание не может быть компенсировано низким отражением, приводя к незначительному поглощению пучком нанопроволочек фотонов с низкой энергией.

На (рис.4.1.3.) приведены данные по поглощению структур нанопроволочек с различными коэффициентами заполнения. Все структуры имели одинаковое расстояние между проволочками (100 нм) и одинаковую длину (2,33 мкм), изменялся только диаметр использованных проволочек. Из графиков видно, что более высокие коэффициенты заполнения демонстрируют более высокое поглощение в низкочастотной области спектра, в то время как в высокочастотной области спектра наноструктуры с меньшим заполнением поглощают больше света.

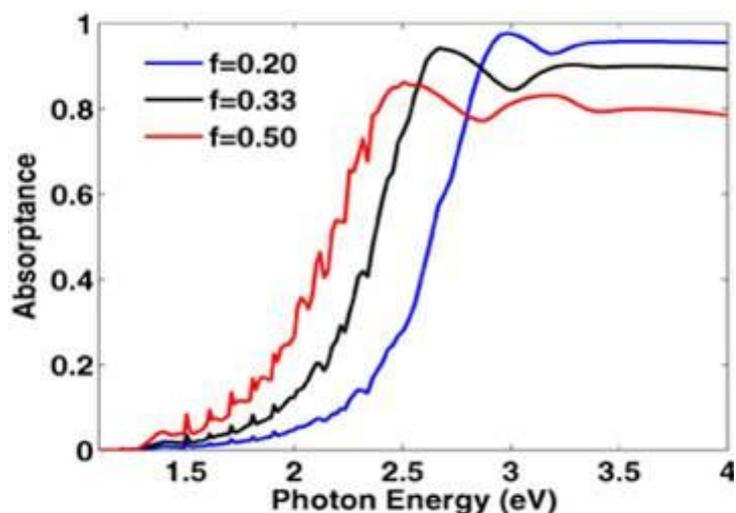


Рис.4.1.3. Отражательная способность наноструктур с различными коэффициентами заполнения. f – коэффициент заполнения.

Варьируя коэффициент заполнения, можно получить наноструктуры с суммарным поглощением, близким к поглощению тонкой пленки.

Таким образом, показано, что структуры, собранные из нанопроволочек кремния имеют преимущество очень небольшой отражательной способности в широком диапазоне видимого спектра, которое может быть получено без специально разработанных антиотражательных покрытий. Эта малая отражательная способность существенно улучшает эффекты оптического

поглощения в высокочастотной (коротковолновой) части видимого спектра, однако в низкочастотной (длинноволновой) части спектра такое улучшение не может быть получено, из-за малой величины коэффициента экстинкции кремния, которая определена как потери излучения на рассеяние и поглощение. Тем не менее, низкое поглощение в низкочастотной области может быть повышено при использовании более длинных проволочек или ловушек излучения.

Заключение

За время диссертационной работы был разработан принципиально новый способ легирования кремния примесными атомами марганца, германия и никеля, доказательством чего, служат фотографии структур с нанокластерами примесных атомов, полученные на различных установках.

Также была разработана уникальная многозондовая установка, позволяющая исследовать электрические и фотоэлектрические характеристики кластеров в кремнии при различных температурах. Получены результаты по исследованию вольт-амперных характеристик кремния с нанокластерами атомов никеля и германия на этой установке.

В заключении хочу выразить глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю - доктору физико-математических наук, профессору Бахадырханову Мухаммед Кабир Саидхановичу, за постоянную поддержку, внимание и ценные советы, данные при обсуждении полученных результатов, а также моему научному консультанту – старшему преподавателю кафедры «Электроника и микроэлектроника», Абдурахманову Б.А. за помощь в проведении экспериментов.

Выражаю особую благодарность своему руководителю группы кандидату физико-математических наук, доценту Аюпов Кутупу Саутовичу, за ценные консультации и советы во время диссертационной работы.

Я искренне благодарен всем сотрудникам кафедры “Электроника и микроэлектроника” за плодотворную дискуссию при обсуждении полученных результатов. Также выражаю благодарность всему коллективу факультета «Электроники и автоматики» и отдельно руководству ТашГТУ за поддержку и дружескую атмосферу, созданную во время выполнения диссертационной работы.

Список литературы:

1. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы наноэлектроники. М.: Логос. 2006. С. 163.
2. Оксенгендлер Б.Л., Тураева Н.Н., Рашидова С.Ш. Статистическая теория множественного рождения экситонов в солнечных элементах на основе квантовых точек. Гелиотехника. 2009. № 3. С. 36—42.
3. М.К. Бахадырханов, К.С. Аюпов, Э.У. Арзукулов, С.Н. Сражев, Т.У. Тошбоев // Термические свойства кремния с кластерами атомов никеля // Физика.— Томск, 2008.— № 3 (11).— С.170-172.
4. М. К. Бахадырханов, Х. М. Илиев, К. С. Аюпов, Б. А. Абдурахмонов, П. Ю. Кривенко, Р. Л. Холмухамедов Самоорганизация примесных атомов никеля в кремнии // Неорганические материалы, 2011, том 47, № 9, с. 1062–1064.
5. Мильвидский М. Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников.— М.: Металлургия, 1984.— 465 с.
6. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи Химии.—Москва, 2003.— Т.72.— №8.— С.731-763.
7. Суздальев И. П., Суздальев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства //Успехи химии. 2001.— Т.70.— №3.— С.203-240.
8. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000.— 456 с.
9. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы материалов полимерах. М.: Химия, 2000.— 483 с.
- 10.Сергеев Г.Б. Криохимия наночастиц металлов // Вестник. МГУ. Сер.2. Химия.— Москва, 1999.— Т.40.— №4.— С. 312.
- 11.Лозовский В.Н., Константинова Г.С., Лозовский С.В. Нанотехнология в электронике.— Санкт-Петербург·Москва·Краснодар: Лань, 2008.— 336 с.

12. О.П.Пчеляков, А.И.Никифоров, Н.А.Паханов, С.И.Чикичев, А.И.Якимов, Перспективные наногетероструктуры на кремнии для фотовольтаики. «Кремний 2009», стр.127 (2009 г.)
13. 2. Опубликовано в NanoWeek, 25–31 августа 2008, No. 32
Фотоэлементы для солнечных батарей на кремниевой нанопроволоке.
14. Драгунов В.П., Неизвестный И.Г., Гридчин В.А. Основы нанoeлектроники. Ученое пособиею.-М.: Физматкнига, 2006.– 496 с.
15. Астров Ю.А., Козлов В.А., Лодыгин А.Н., Порцель Л.М., Шуман В.Б., Gurevich E.L.// Перераспределение глубоких примесей селена и серы в кремнии при легировании поверхности фосфором // Физика и техника полупроводников. – Санкт–Петербург, 2009.– Т. 43.– В. 6– С. 739-744.
16. Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Зикриллаев Н.Ф., Нигманхуджаев С. Активация нанокластеров атомов марганца в кремнии // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2009. – № 3-4.– С. 56-58.
17. Абдурахманов Б.А., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Насриддинов С.С. О диффузии атомов германия в кремнии // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2008. – № 1.– С. 18-20.
18. Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Бобонов Д.Т., Зикриллаев Н.Ф., Сапарниязова З.М., Тошев А. низкотемпературная диффузия примесей в кремнии // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2010. – № 4.– С. 34-38.
19. Бахадырханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С. Диффузия, электроперенос и растворимость примеси марганца в кремнии //Физика твердого тела.– Санкт–Петербург, 1972. –Т. 14.– С. 1671-1676.
20. Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Нокулов Н и др. О концентрации электраактивных атомов элементов переходных групп в кремнии// Электронная обработка материалов.– Кишинев, 2005. – № 3 – С. 213-216.
21. Бахадырханов М.К., Камиллов Т.С. и др. Фотоэлектрические свойства кремния р- типа, легированного марганцем // Физика и техника полупроводников.– Санкт–Петербург, 1975.– Т. 9.– В. 1.– С. 76-80.

22. Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Зикриллаев Н.Ф., Нигманхуджаев С. Активация нанокластеров атомов марганца в кремнии // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2009. – № 3-4. – С. 56-58.
23. Усков В.А., Родионов А.И., Власенко Г.Т., Федотов А.Б. Диффузия редкоземельных элементов в кремнии // В кн. Легированные полупроводниковые материалы. – М: Наука, 1985. – С.80 – 85.
24. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. М.: Высшая школа, 1989. 288 с.
25. Кучис Е.В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. 264 с.
26. G. Binnig, H. Rohrer - Scanning tunneling microscopy. // *Helv. Phys. Acta*, v. 55, №6, p. 726 – 735 (1982).
27. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. // *Appl. Phys. Lett.*, v. 40, p. 178 (1982).
28. Д.И. Блохинцев. Основы квантовой механики, Москва, "Наука", 1983 г.
29. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика том3 - Квантовая механика, М.: "Физматлит", 2001, 804 с.
30. J.G. Simons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film // *J. Appl. Phys.*, 34, 1793 (1963).
31. J.G. Simons. Electric tunnel effect between dissimilar electrodes separated by a thin insulating film // *J. Appl. Phys.*, 34, 2581 (1963).

Интернет ресурсы:

32. <http://infrared-radiation.ru/str9.htm>
33. <http://www.fizi.oglib.ru/bgl/2240/186.html>
34. http://www.rfbr.ru/default.asp?doc_id=5346