



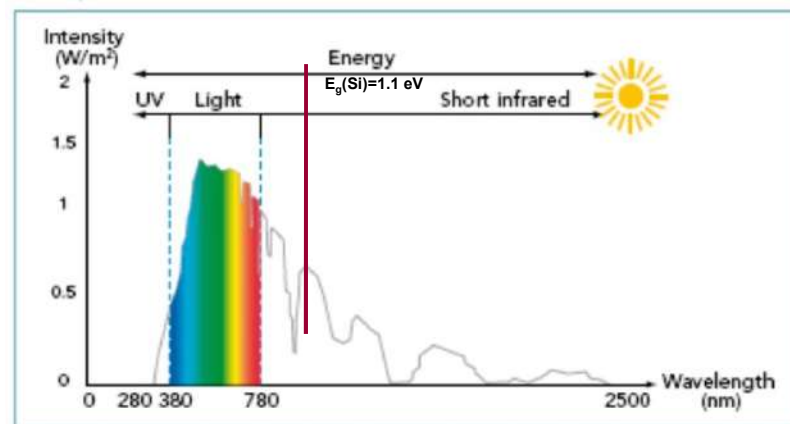
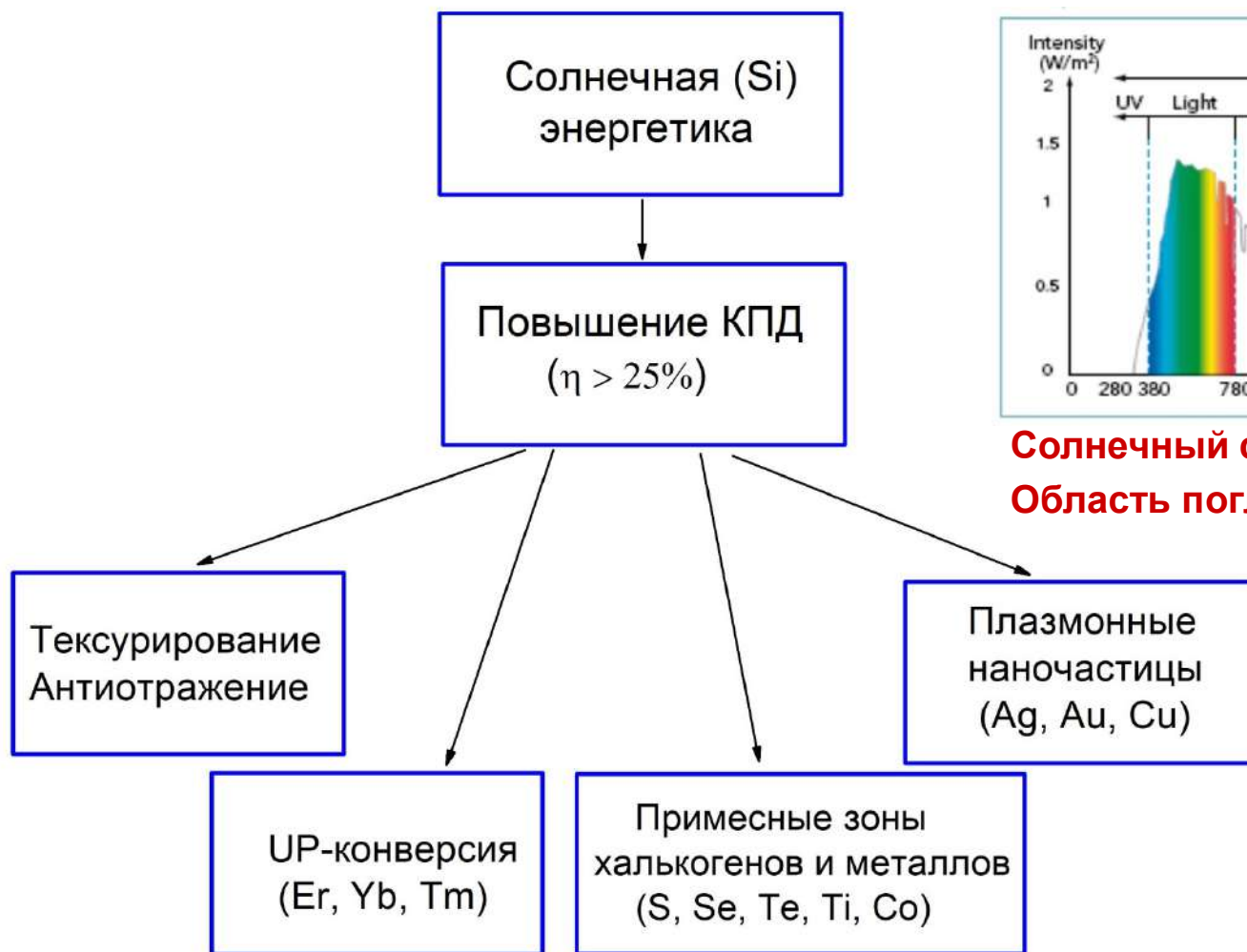
**50-я Международная Тулиновская конференция по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, 25-27.05.2021**

## **Оптические и фотоэлектрические свойства кремния, имплантированного примесями халькогенов и металлов**

**<sup>1</sup>Р.И. Баталов, <sup>1</sup>Р.М. Баязитов, <sup>1</sup>Г.А. Новиков, <sup>1</sup>В.И. Нуждин,  
<sup>1</sup>В.Ф. Валеев, <sup>2</sup>Г.Д. Ивлев, <sup>2</sup>Ф.Ф. Комаров, <sup>3</sup>К.Н. Галкин**

**<sup>1</sup>Казанский физико-технический институт, ФИЦ КазНЦ РАН  
<sup>2</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь  
<sup>3</sup>Институт автоматизики и процессов управления ДВО РАН,  
Владивосток**

# Солнечные элементы (СЭ) на основе Si



Солнечный спектр:  $\lambda=0.3-2.5$  мкм

Область поглощения Si:  $\lambda=0.3-1.1$  мкм

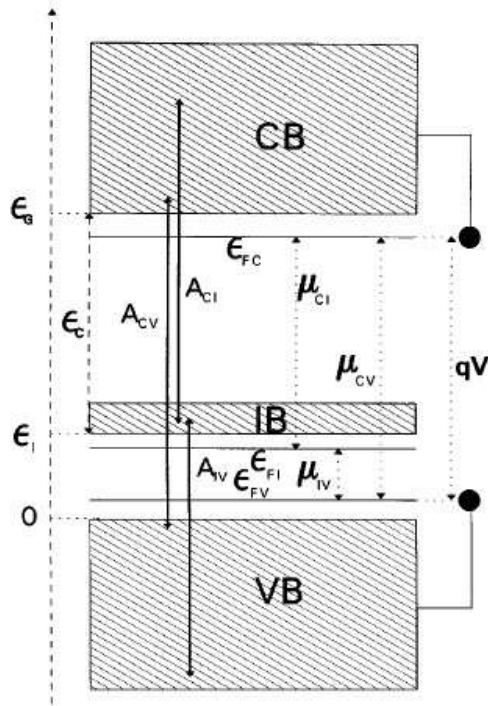
# Использование примесных зон в СЭ. Расчёты

## Ключевая статья

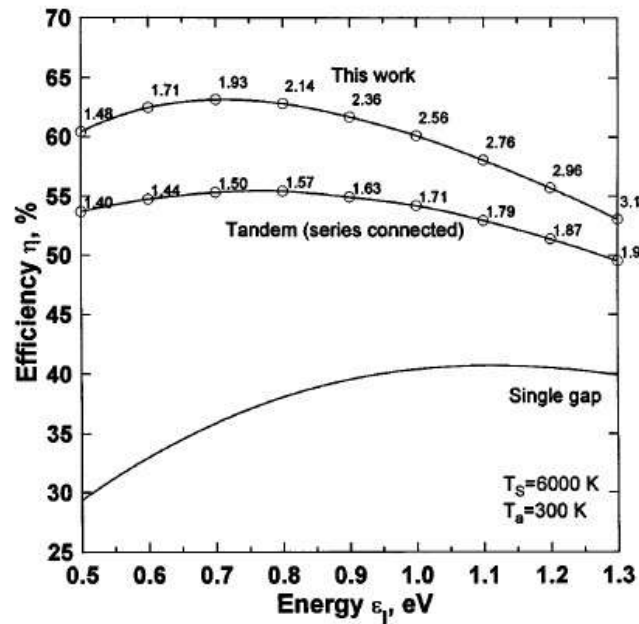
VOLUME 78, NUMBER 26      PHYSICAL REVIEW LETTERS      30 JUNE 1997

**Increasing the Efficiency of Ideal Solar Cells by Photon Induced Transitions at Intermediate Levels**

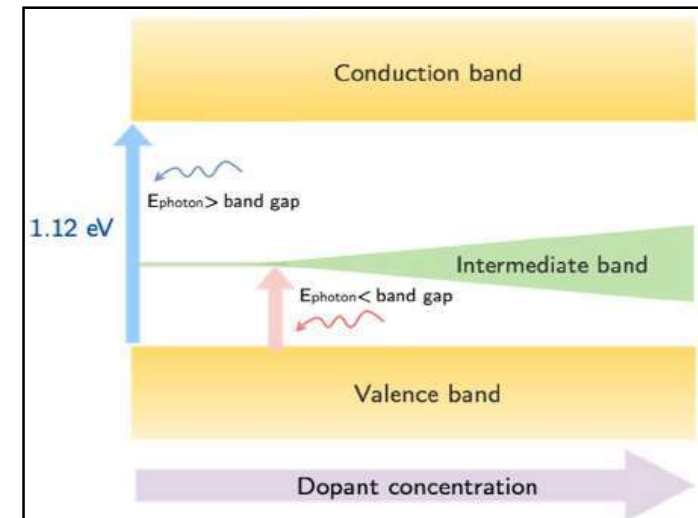
Antonio Luque and Antonio Martí  
*Instituto de Energía Solar, Universidad Politécnica de Madrid, 28040 Madrid, Spain*  
 (Received 7 February 1997)



Зонная диаграмма СЭ с примесной зоной (IB)



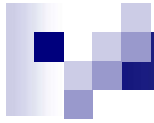
Максимальная эффективность СЭ с примесной зоной в зависимости от её положения  $E_I$  (эВ). Цифры указывают на  $E_g$  полупроводника.



Эволюция примесной зоны (IB) в Si с ростом концентрации глубокоуровневой примеси.

$$\Delta E_{IB} = e^2 N_D^{1/3} / 4\pi\epsilon_0\epsilon_r$$

Выражение для ширины примесной зоны

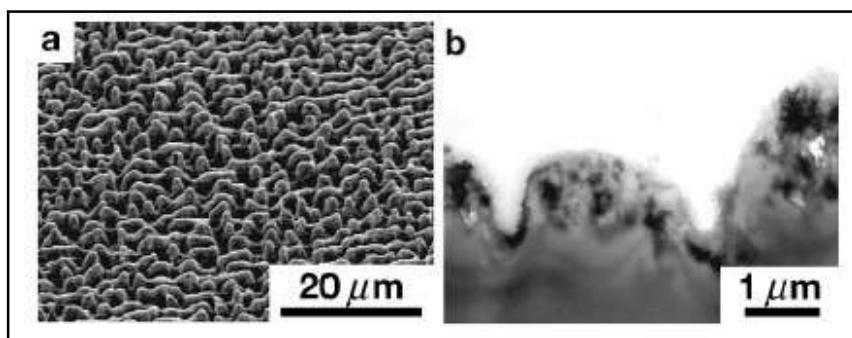


# Некоторые примеры использования примесных зон в Si, образованных примесями халькогенов и металлов

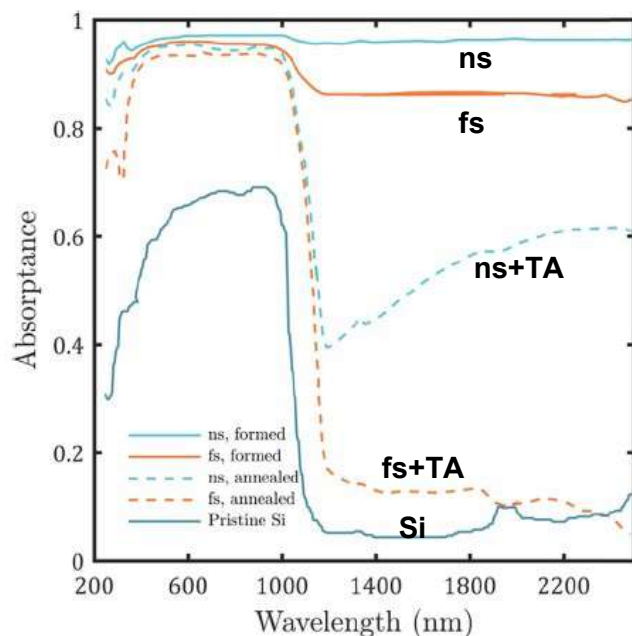
# Примесные зоны в Si (Si:S)

J.S. Carey et al. Optics Lett. 30, 1773 (2005)

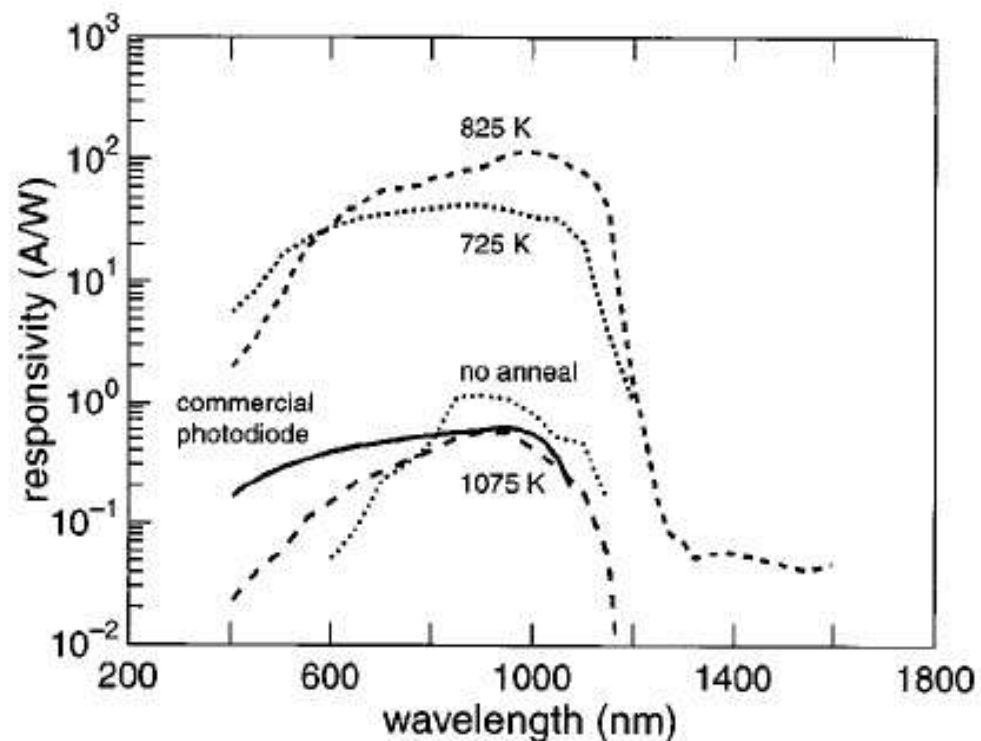
Лазерное микроструктурирование поверхности Si в атмосфере SF<sub>6</sub>



Фемтосекундное лазерное микроструктурирование n-Si в среде SF<sub>6</sub>. СЭМ (45°) и ПЭМ изображения поверхности.



Спектры поглощения исходного Si и Si после лазерно-термических обработок.



Фототклик образца n<sup>+</sup>-Si/n-Si после лазерной обработки (100 фс, 0.4 Дж/см<sup>2</sup>) (no anneal) и после термоотжига (30 мин). Также приведен для сравнения отклик pin Si-фотодиода. Хе-лампа (300 Вт), U=0.5 В, P=1 мкВт.

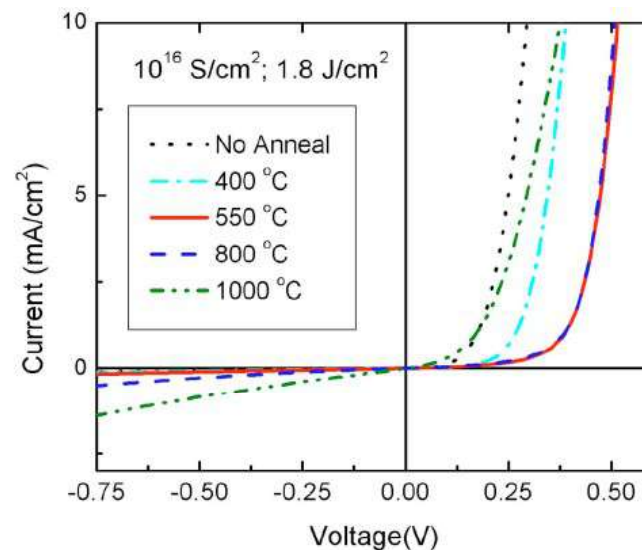
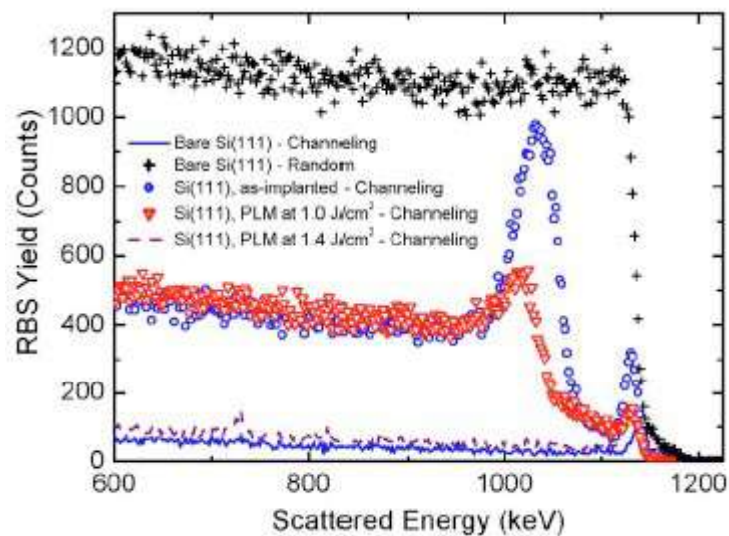
Для T=825K R=120 A/Вт при λ=1000 нм.

R=50 мА/Вт при 1330 нм, R=35 мА/Вт при 1550 нм.

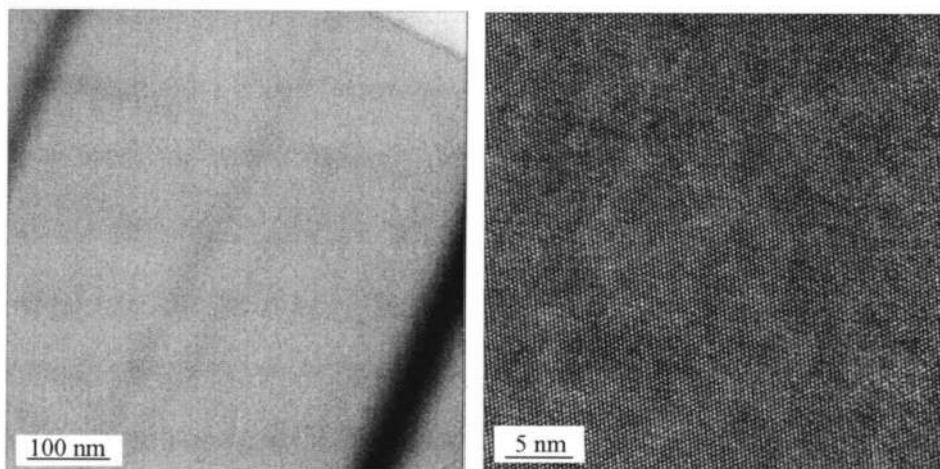
# Примесные зоны в Si (Si:S)

M. Tabbal et al. J. Vac. Sci. Technol. 25, 1847 (2007)

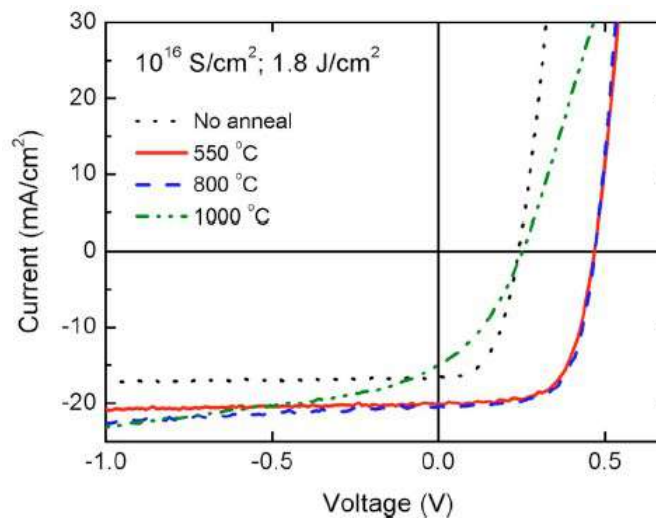
p-Si ← S<sup>+</sup> (200 кэВ, 10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup> см<sup>-2</sup>) + ИЛО (W=1.0-1.8 Дж/см<sup>2</sup>)



Темновая ВАХ  
Диод  
n-Si:S/p-Si  
n=2.06



Бездефектный монокристалл Si:S. [S]=2.3e20, N<sub>e</sub>=8e18, Ур. актив. 4%

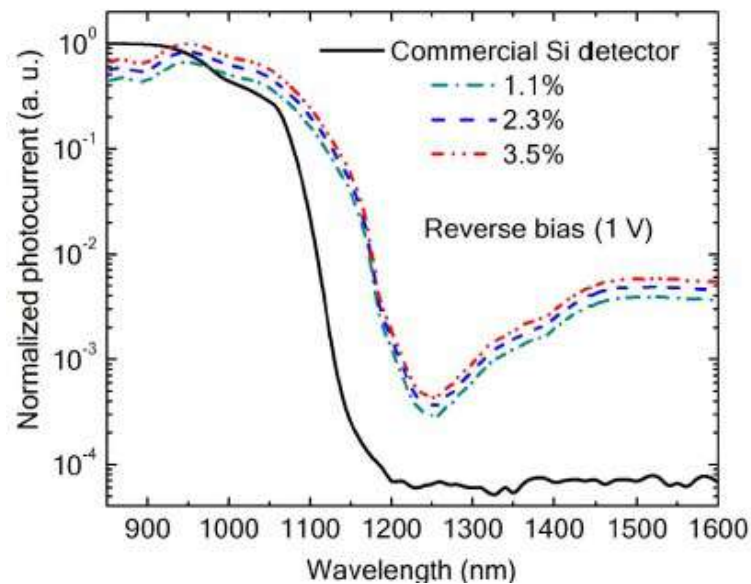
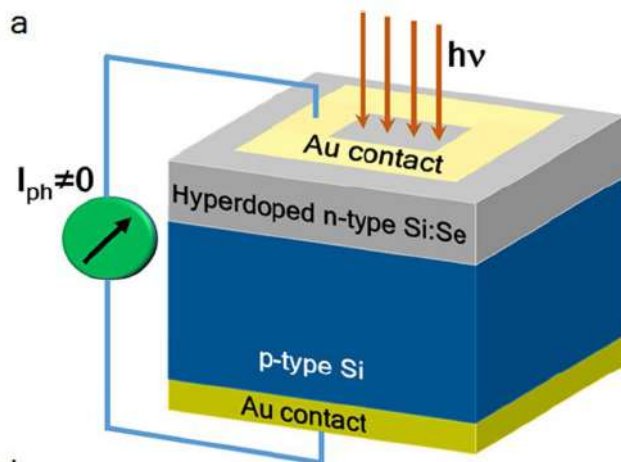
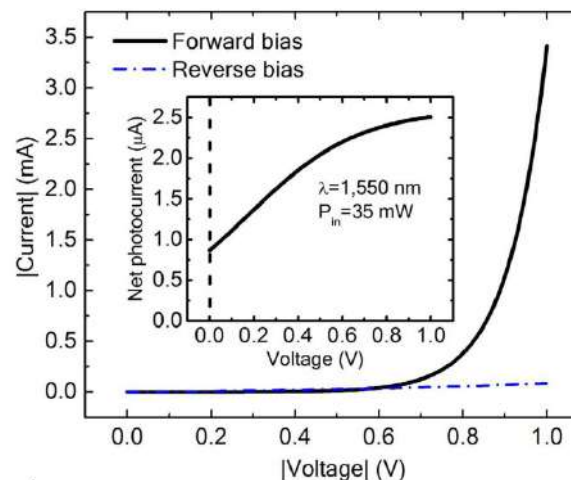
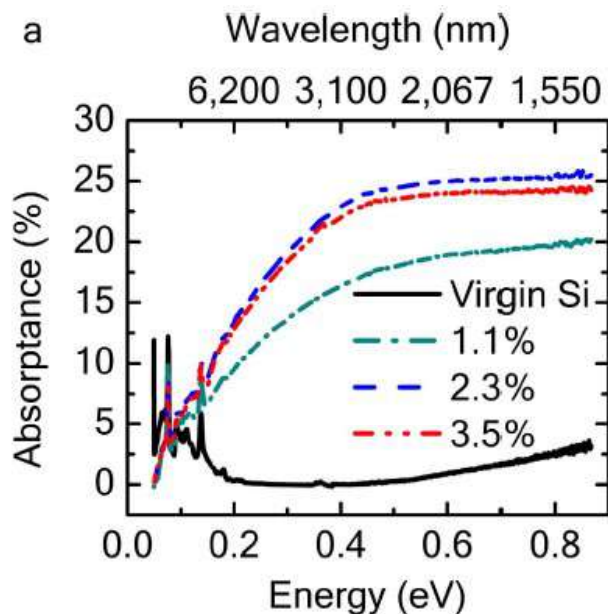


AM 1.5  
100 Вт/см<sup>2</sup>  
ВАХ  
I<sub>кз</sub>=20 mA/cm<sup>2</sup>  
U<sub>хх</sub>=0.47 В  
КПД > 6%

# Примесные зоны в Si (Si:Se)

Y. Berencen et al. Sci. Rep., 7:43688 (2017)

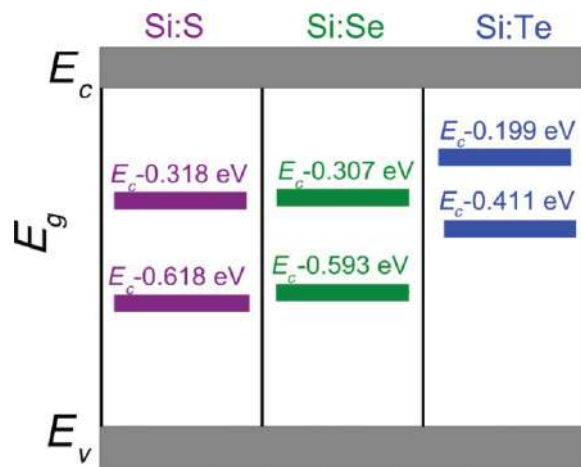
$p\text{-Si}(100) \leftarrow \text{Se}^+ (60 \text{ кэВ}, 3\text{-}9 \times 10^{15} / \text{см}^2) + \text{БТО}, N(\text{Se}) \sim 9 \times 10^{20} / \text{см}^3, N_e \sim 3 \times 10^{20}$



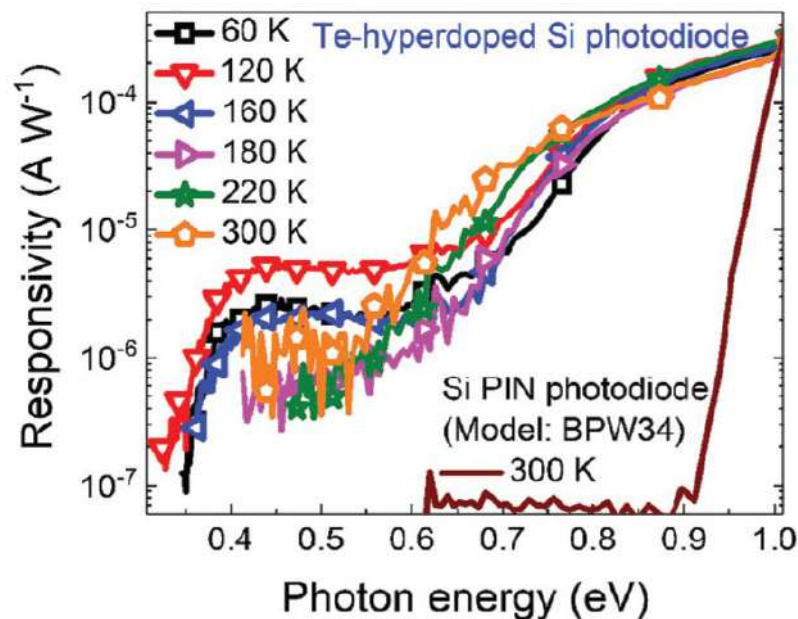
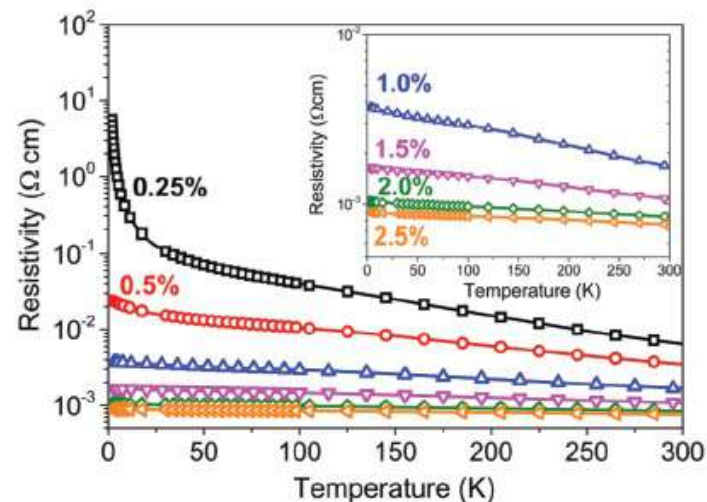
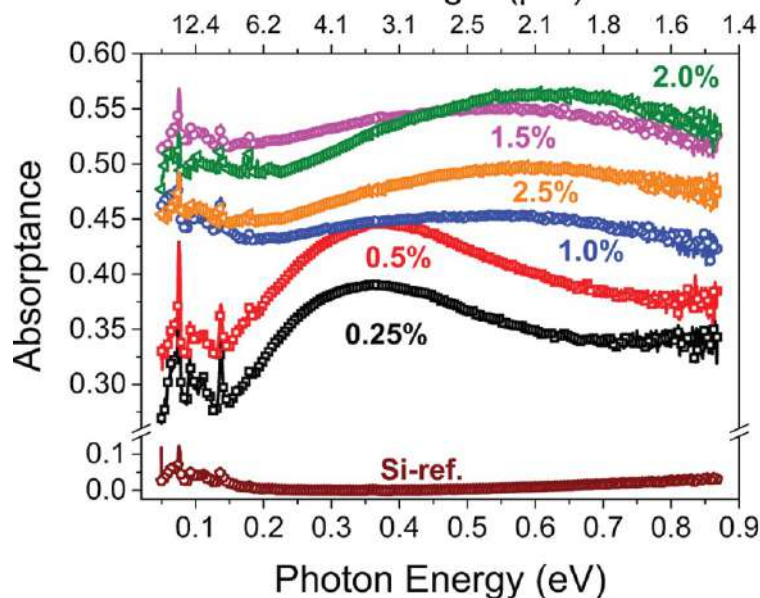
# Примесные зоны в Si (Si:Te)

M. Wang et al. Phys. Rev. Appl., 10:024054 (2018)

p-Si(100) ← Te<sup>+</sup> (50-150 кэВ, 10<sup>15</sup>-10<sup>16</sup>/см<sup>2</sup>) + ИЛО, N<sub>max</sub> = 1e21/см<sup>3</sup> (2.5%)



Wavelength (μm)

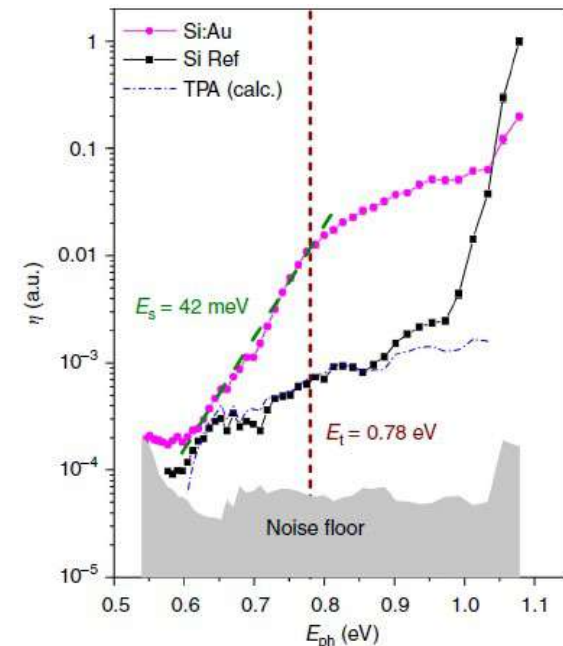
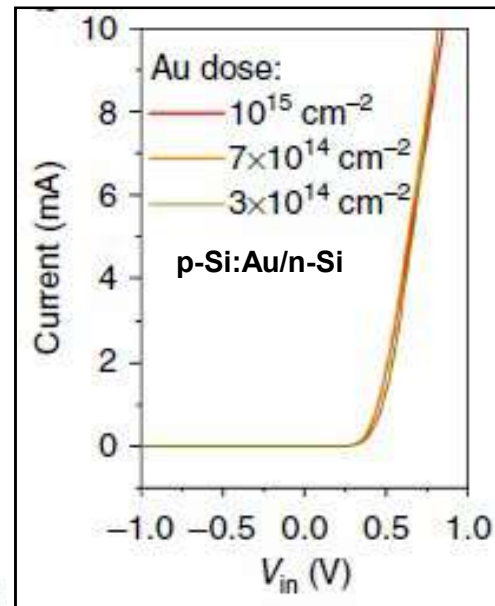
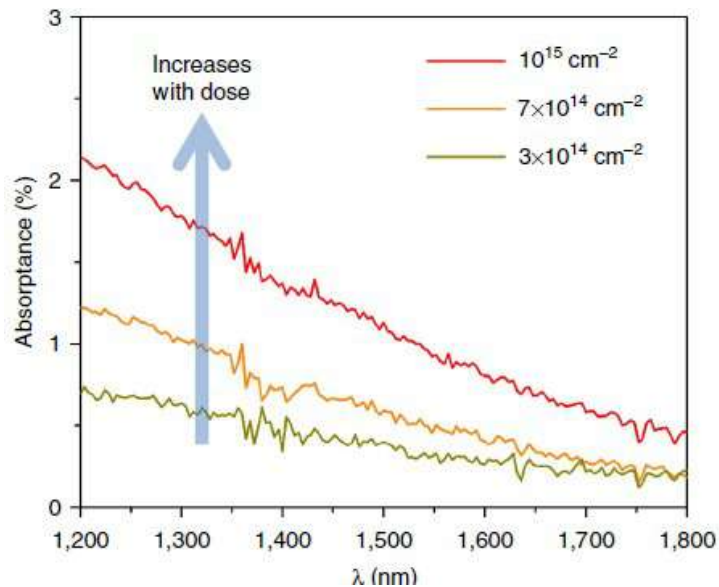
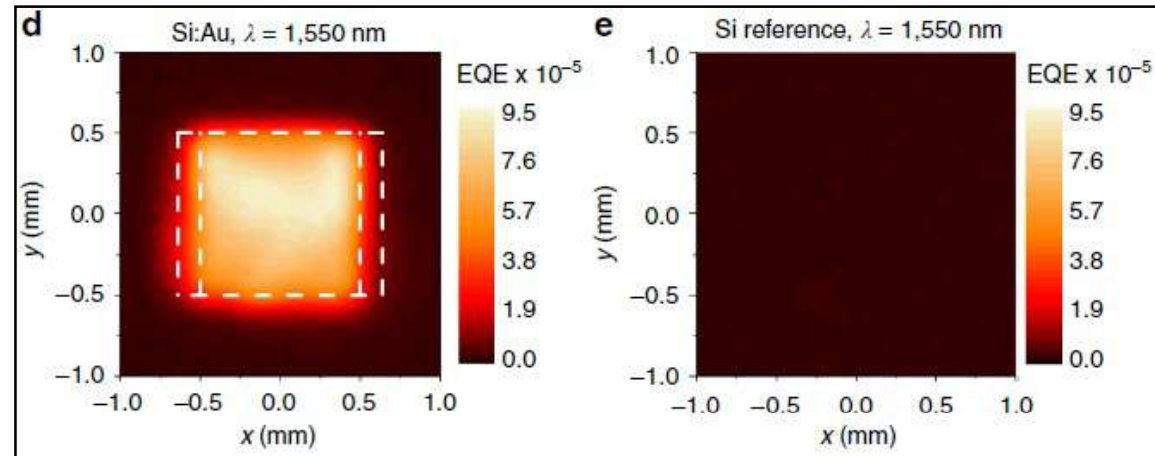
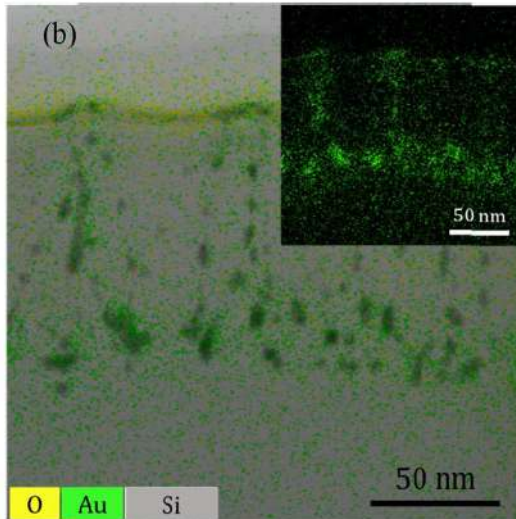




# Примесные зоны в Si (Si:Au)

J.P. Mailoa et al. Nat. Commun., 5, 3011 (2014)

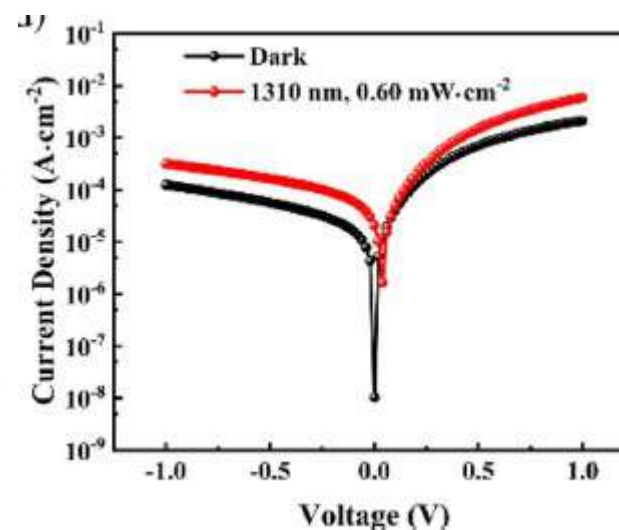
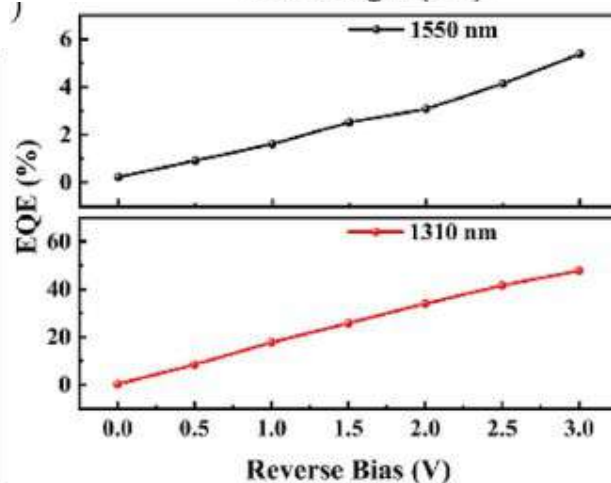
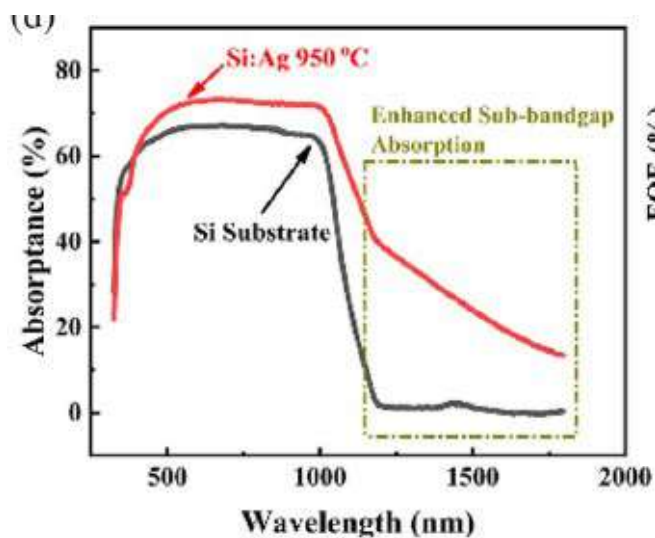
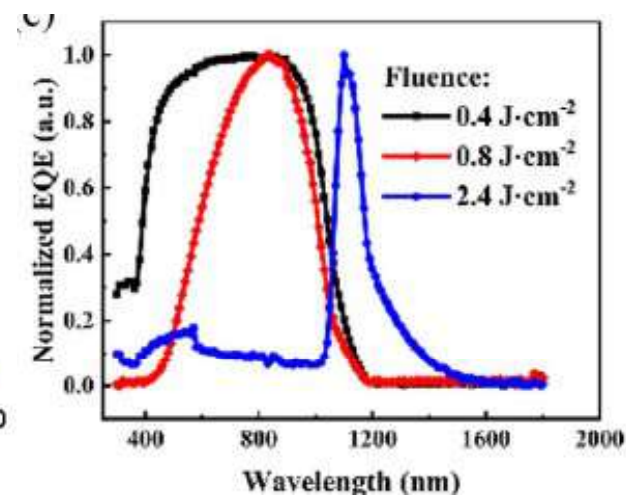
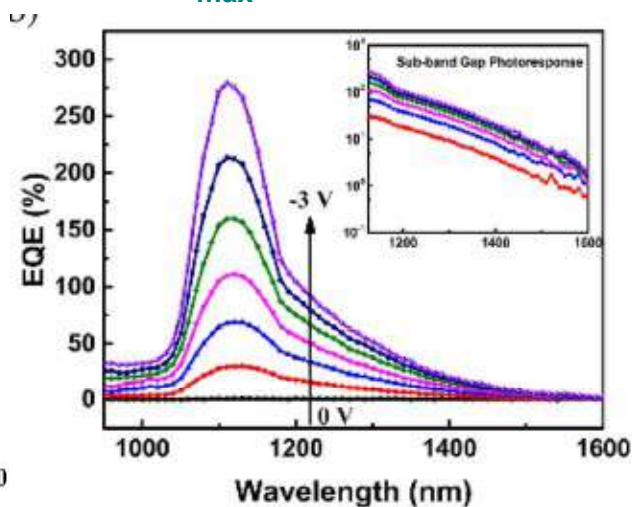
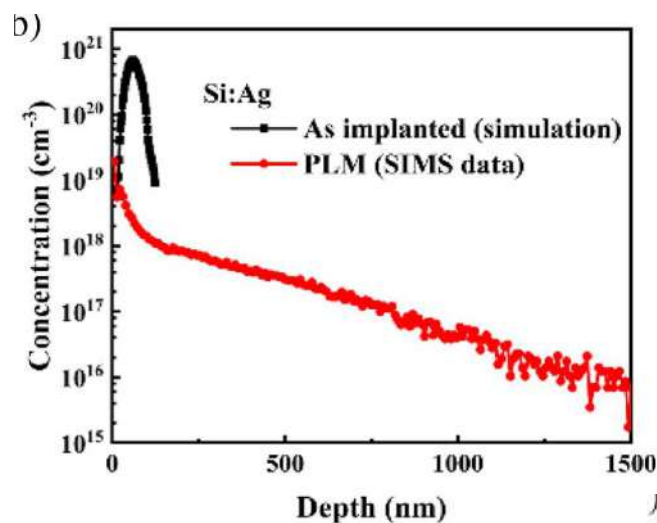
n-Si(100) ← Au<sup>+</sup> (50 кэВ, 10<sup>15</sup>/см<sup>2</sup>) + ИЛО (5 нс, 0.7 Дж/см<sup>2</sup>), N<sub>max</sub> = 7e20/см<sup>3</sup>



# Примесные зоны в Si (Si:Ag)

X. Qui et al. Photon. Res., 7(3), 351 (2019)

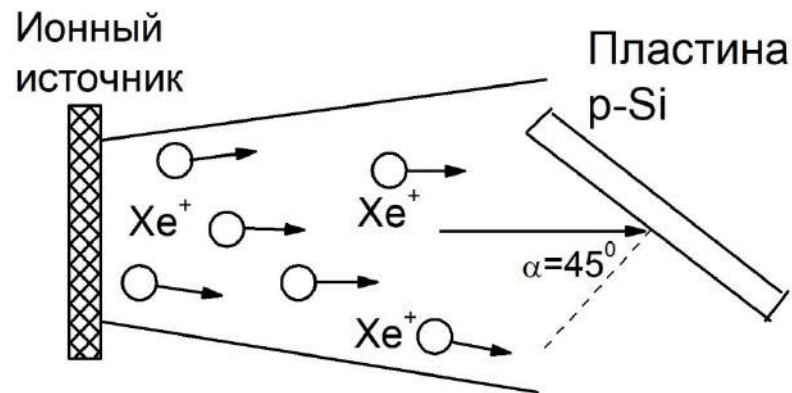
$\rho$ -Si(100) ← Ag<sup>+</sup> (190 кэВ,  $3 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ ) + ИЛО (130 фс, 0.4-2.4 Дж/см<sup>2</sup>) + ТО (950°C),  
 $N_{\text{max}} = 7 \times 10^{20}/\text{cm}^3$



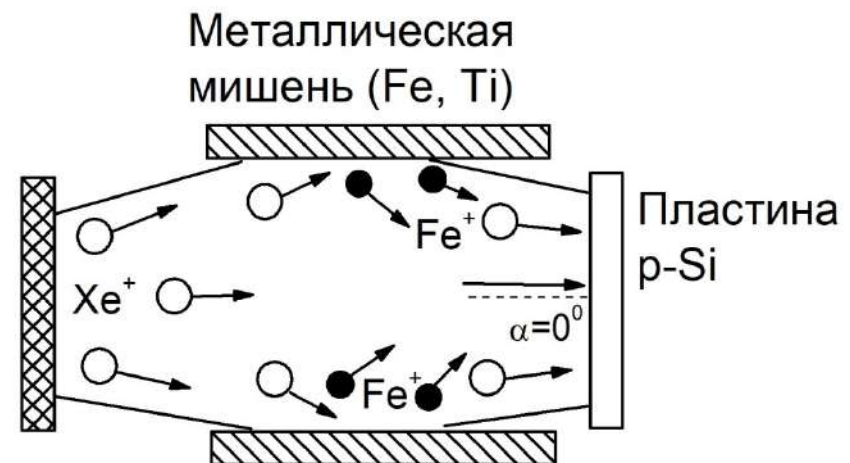
EQE(1310nm)=48% → R=504 mA/Вт  
 EQE(1550nm)= 5% → R=65 mA/Вт

## Эксперимент

### Получение образцов с помощью ионного распыления (ионный источник Кауфмана)



Распыление пластины p-Si ионами Xe<sup>+</sup>  
Xe<sup>+</sup>, E = 1 кэВ, j = 100 мкА/см<sup>2</sup>, t = 30 мин  
 $\alpha = 45^\circ \Rightarrow Y_s = 2.07$  ат/ион  
 $\alpha = 60^\circ \Rightarrow Y_s = 4.18$  ат/ион



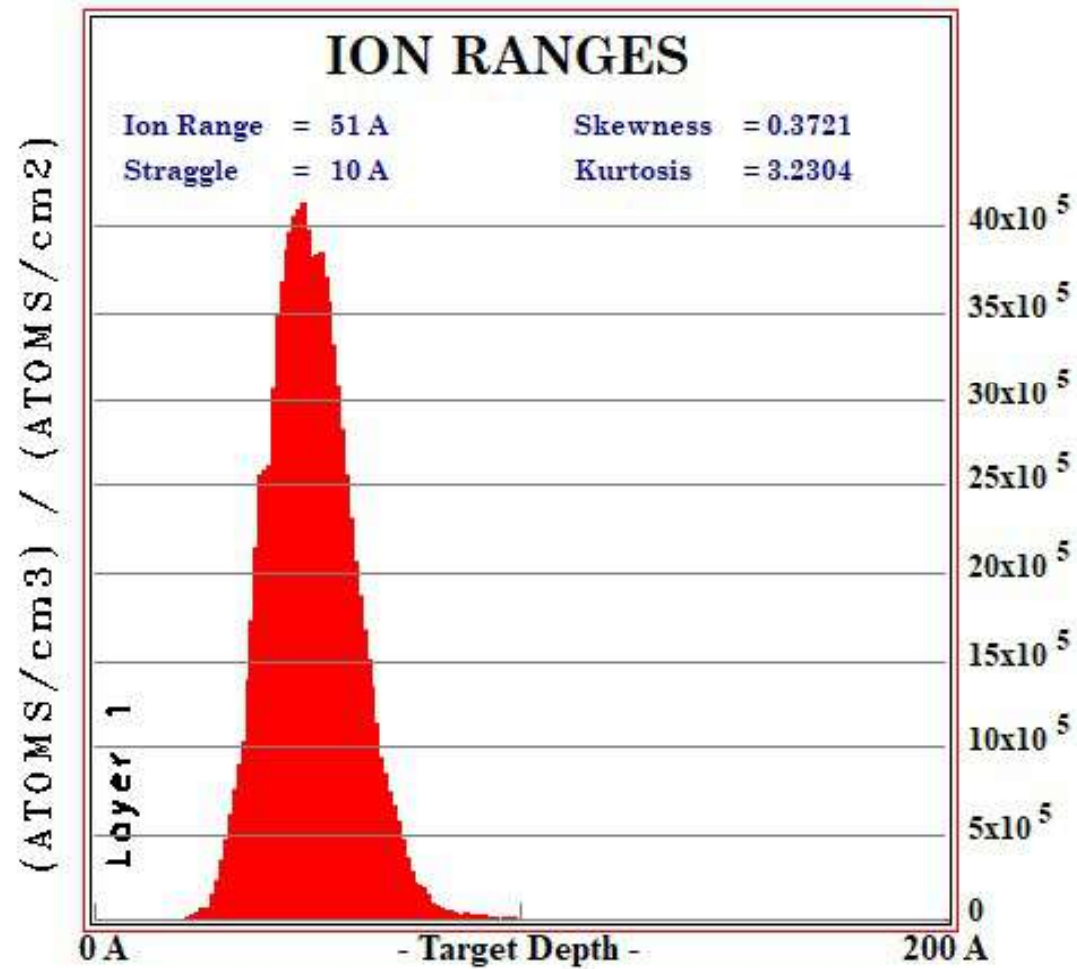
Распыление мишени из металла (Fe, Ti),  
осаждение атомов металла на пластину p-Si  
и их внедрение в Si атомами отдачи  
 $\alpha = 0^\circ \Rightarrow Y_s = 0.5$  ат/ион



## Методы исследования

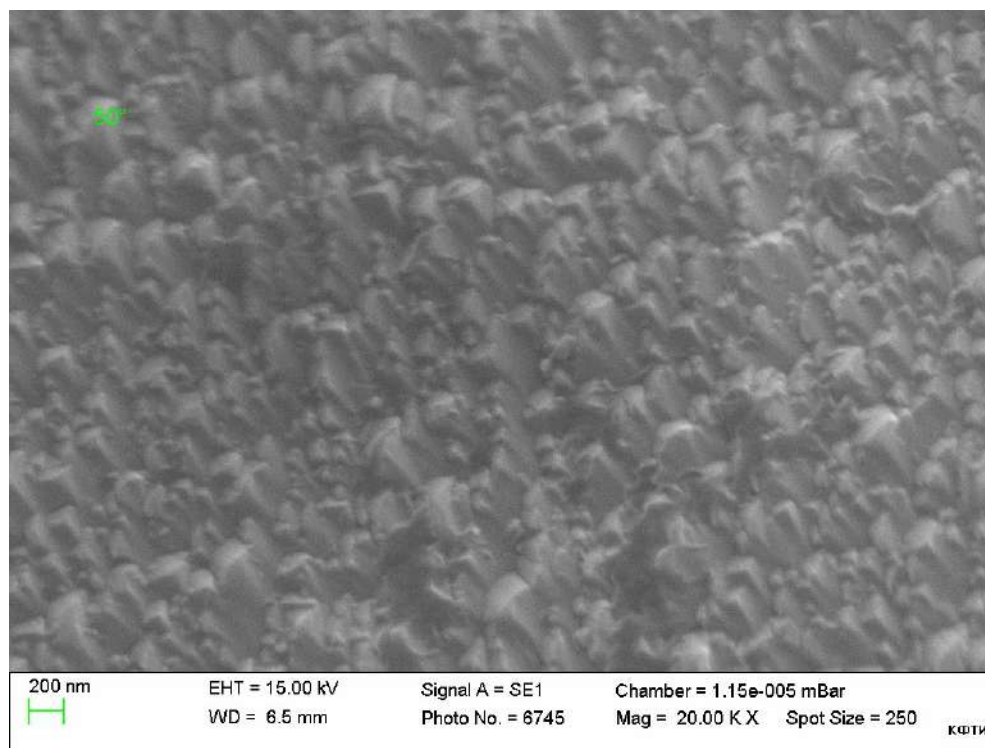
- Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, Carl Zeiss EVO50)
- Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ, JEM4000EX)
- Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС, Specs Phoibos150)
- Времяпролетная вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС, TOFSIMS5)
- Оптическая спектроскопия (Т-Р, Hitachi 330)
- Вибрационная магнитометрия (PPMS-9, Quant. Des. T=10-300 K)
- Вольт-амперные характеристики (ВАХ)
- Фотопроводимость (ФП)

## Пробеги ионов $\text{Xe}^+$ в Si (SRIM-2006)

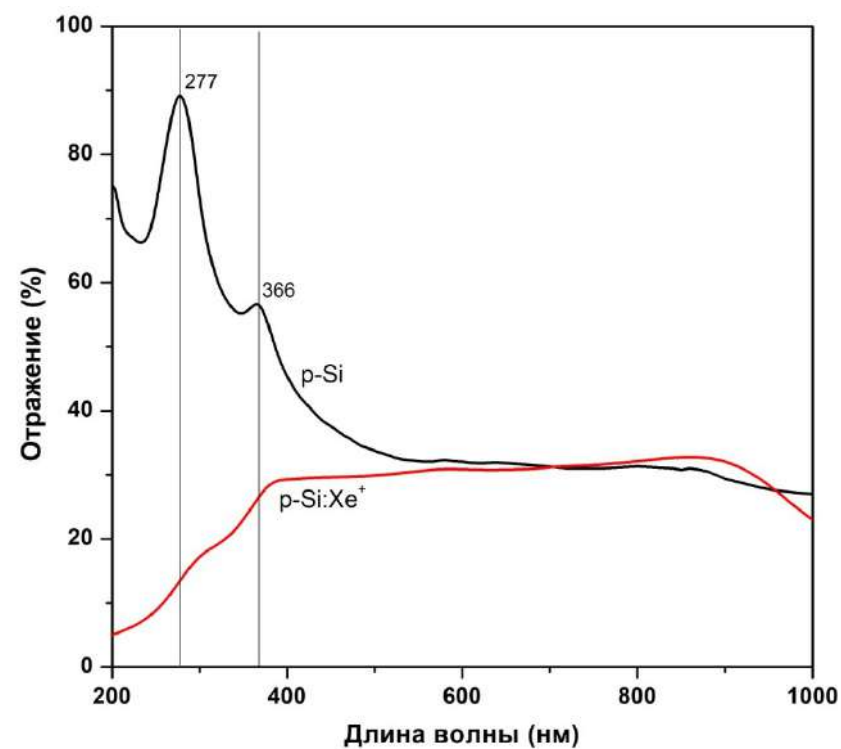


$\text{Si} \leftarrow \text{Xe}^+$ ,  $E = 1$  кэВ,  $\alpha = 0^\circ$   
 $R_p = 5$  нм,  $dR_p = 1$  нм

# Структурирование поверхности Si пучком ионов $\text{Xe}^+$ (1 кэВ, 100 мкА/см<sup>2</sup>, $\alpha = 60^\circ$ )

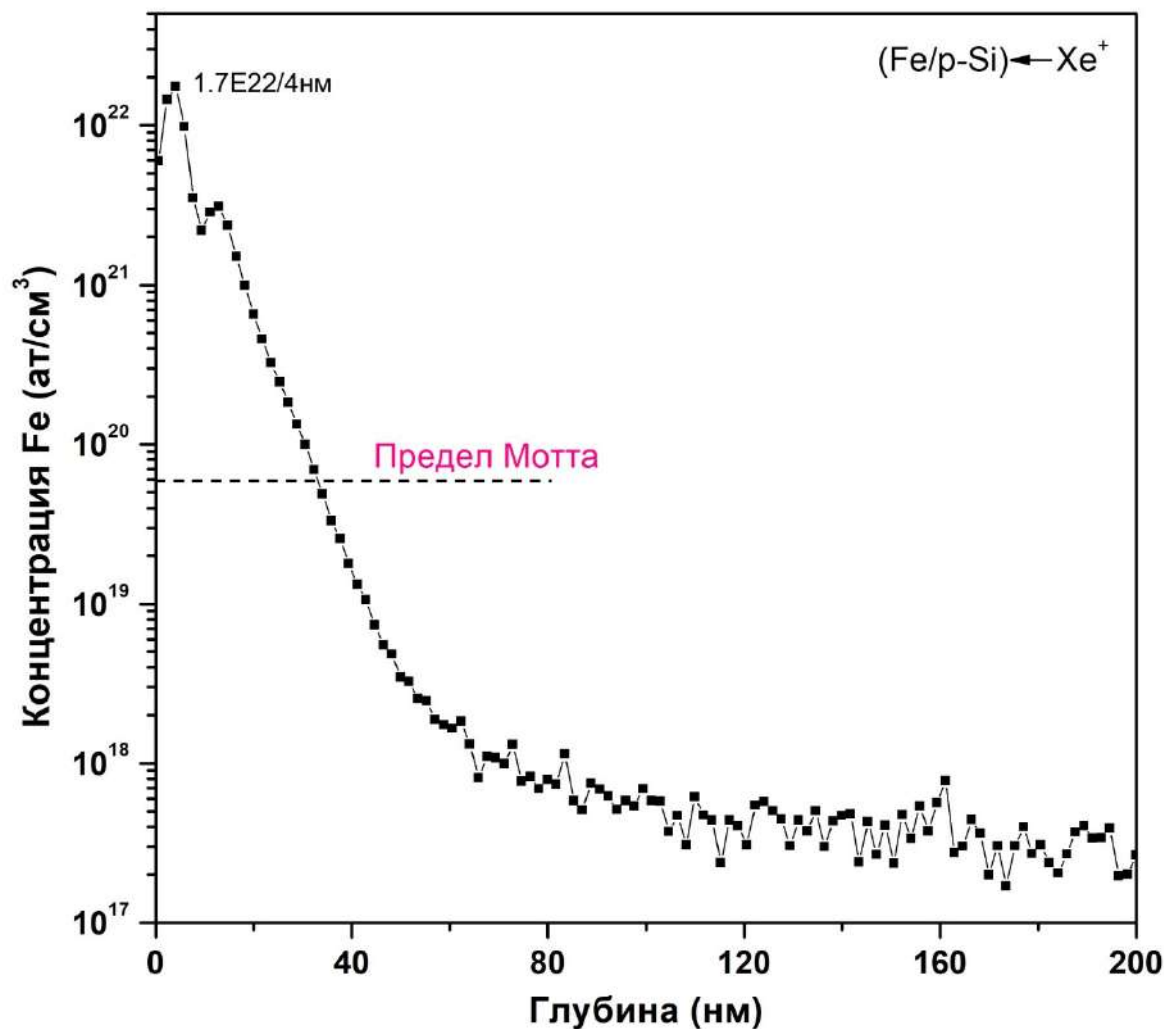


СЭМ изображение облученной поверхности Si. Съёмка под углом  $\varphi=50^\circ$  к нормали.



Спектры отражения исходной и облученной подложки p-Si.

## Распыление и внедрение Fe в Si пучком ионов Xe<sup>+</sup> Вторичная ионная масс-спектрометрия (ВИМС)

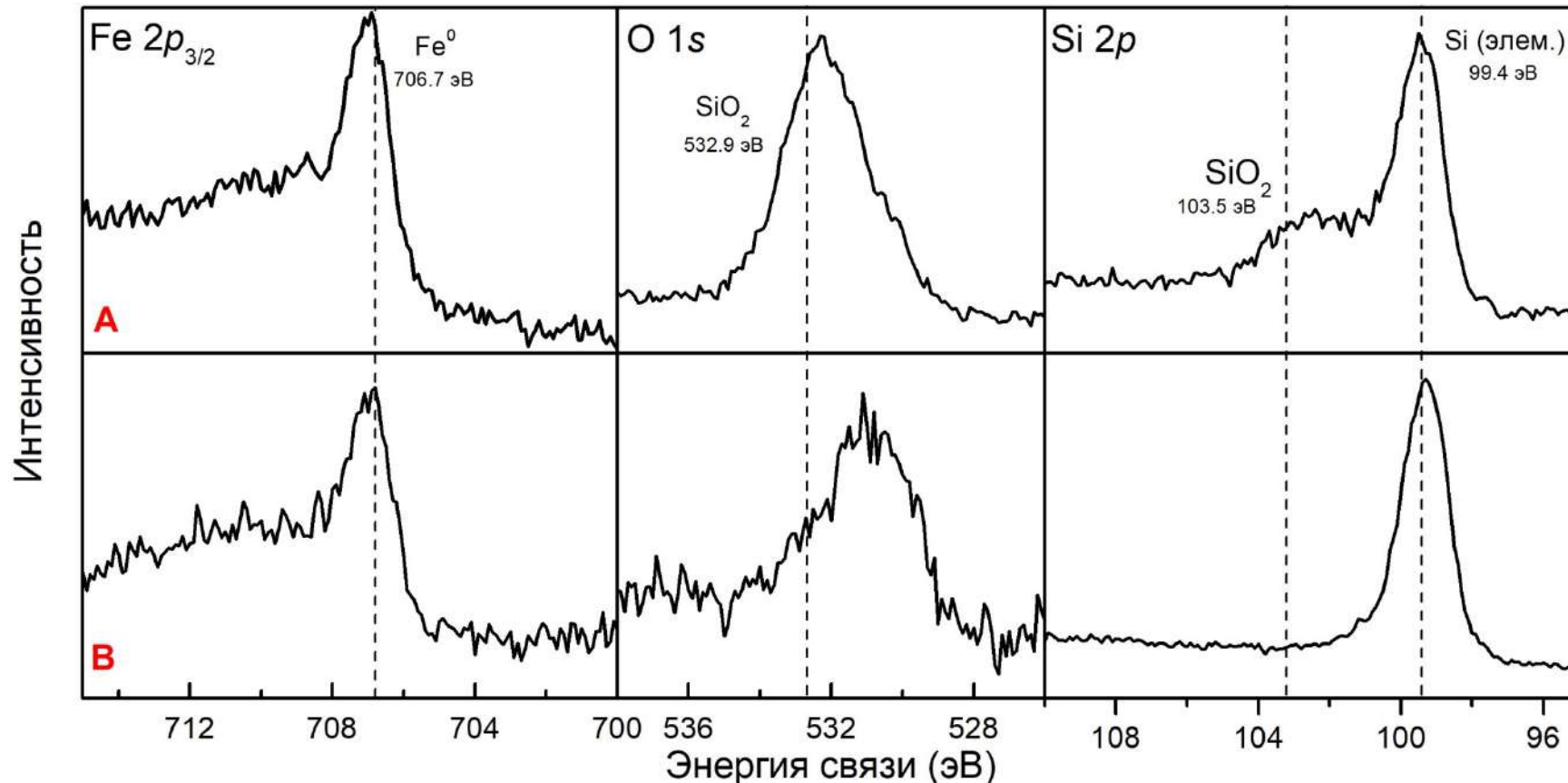


Глубинное распределение атомов Fe в Si после их внедрения методом имплантации атомов отдачи.

$E=1$  кэВ,  $j=100$  мкА/см<sup>2</sup>,  $t=40$  мин  
Превышение предела Мотта ( $6 \times 10^{19}/\text{см}^3$ ) почти на 2 порядка величины.

Превышение равновесной растворимости Fe в Si ( $2 \times 10^{16}/\text{см}^3$ ) на 6 порядков величины.

# Химический состав облученного слоя Si:Fe/p-Si Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)



Панель **A** – анализ на глубине 1.5 нм, Панель **B** – анализ на глубине 16.5 нм.

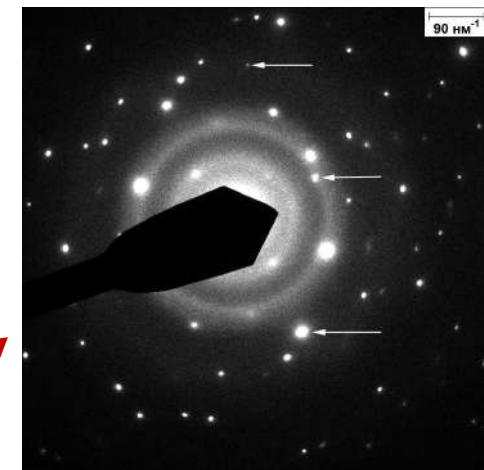
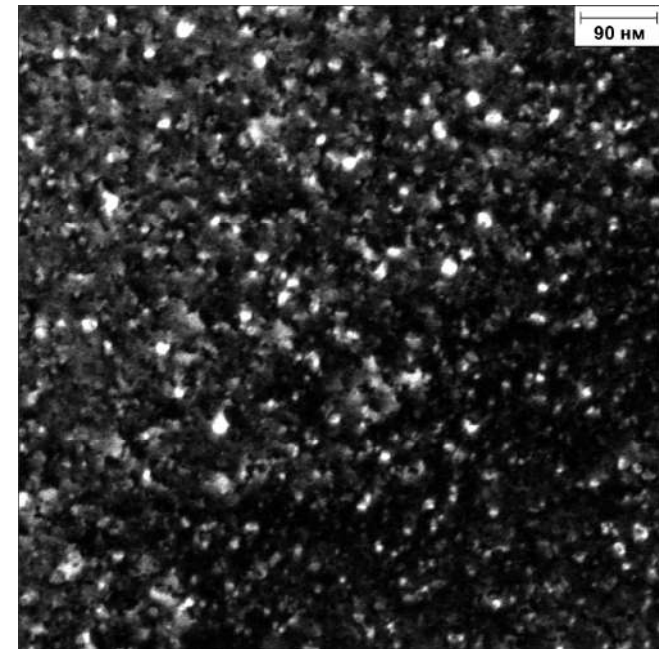
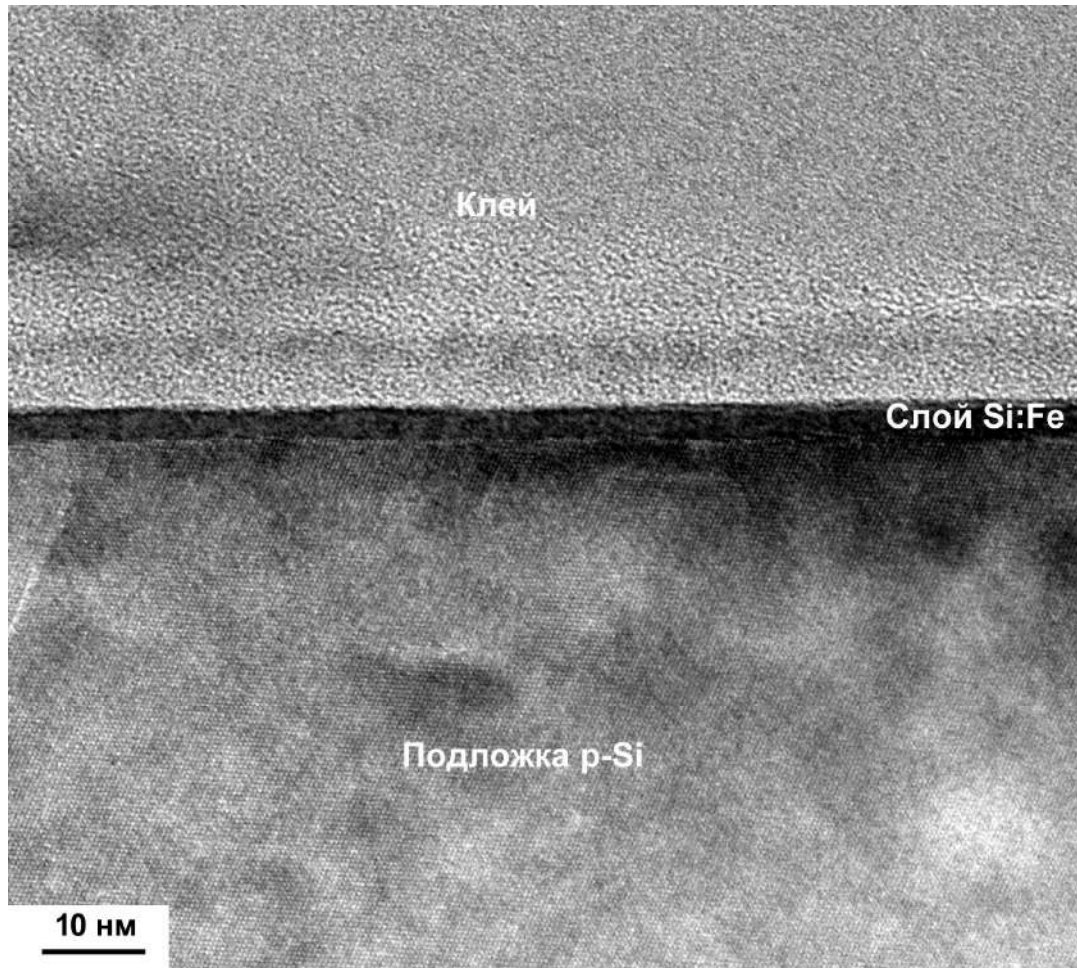
Примесь Fe находится преимущественно в элементарном (металлическом) состоянии.

Атомы Si на поверхности образуют оксид. Нет явных следов оксидов или силицидов железа. **16**



# Микроструктура облученного слоя Si:Fe

## Просвечивающая электронная микроскопия

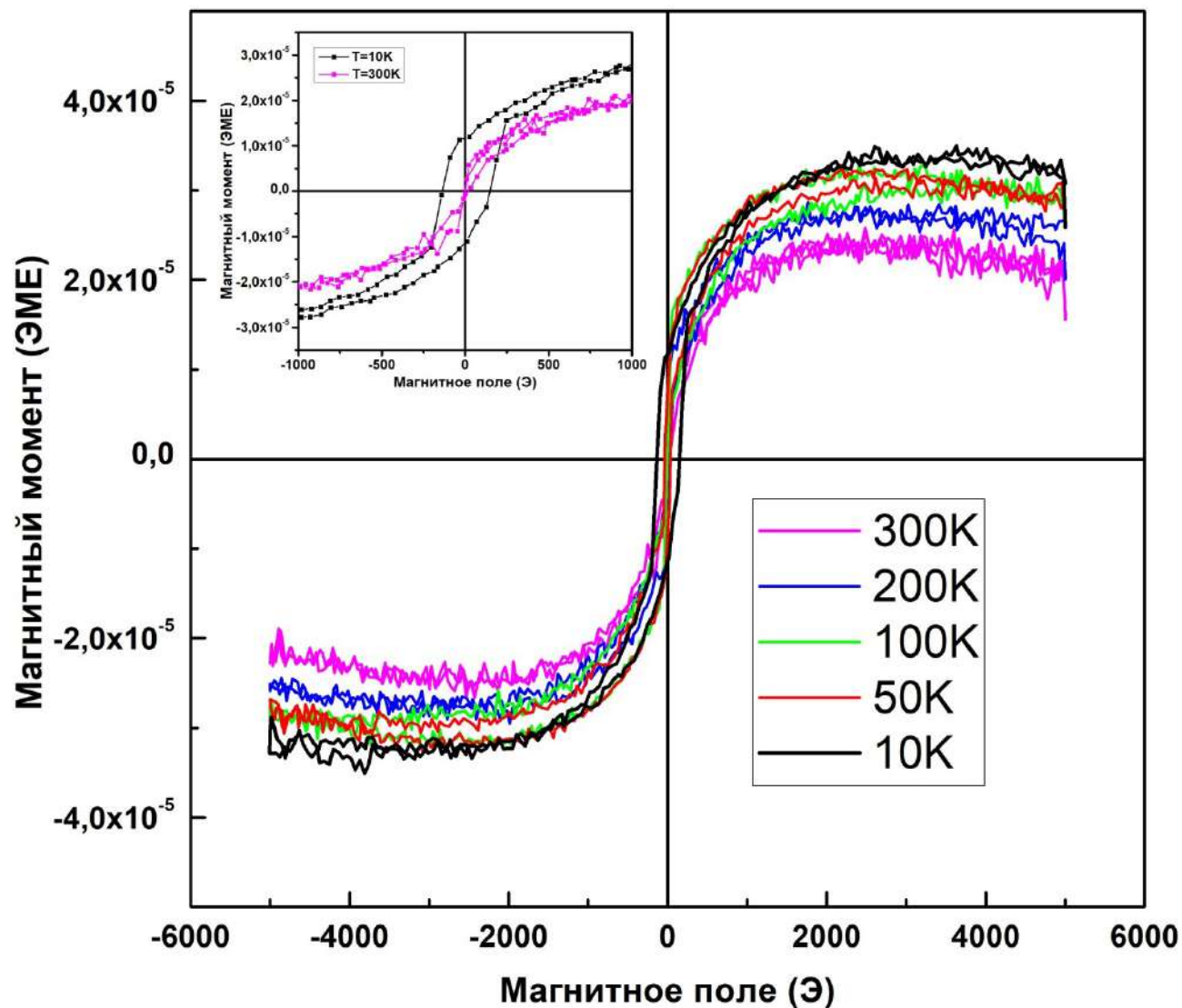


Изображение поперечного среза структуры Si:Fe/p-Si.

Темнопольное (в Si(220)) изображение продольного среза структуры.

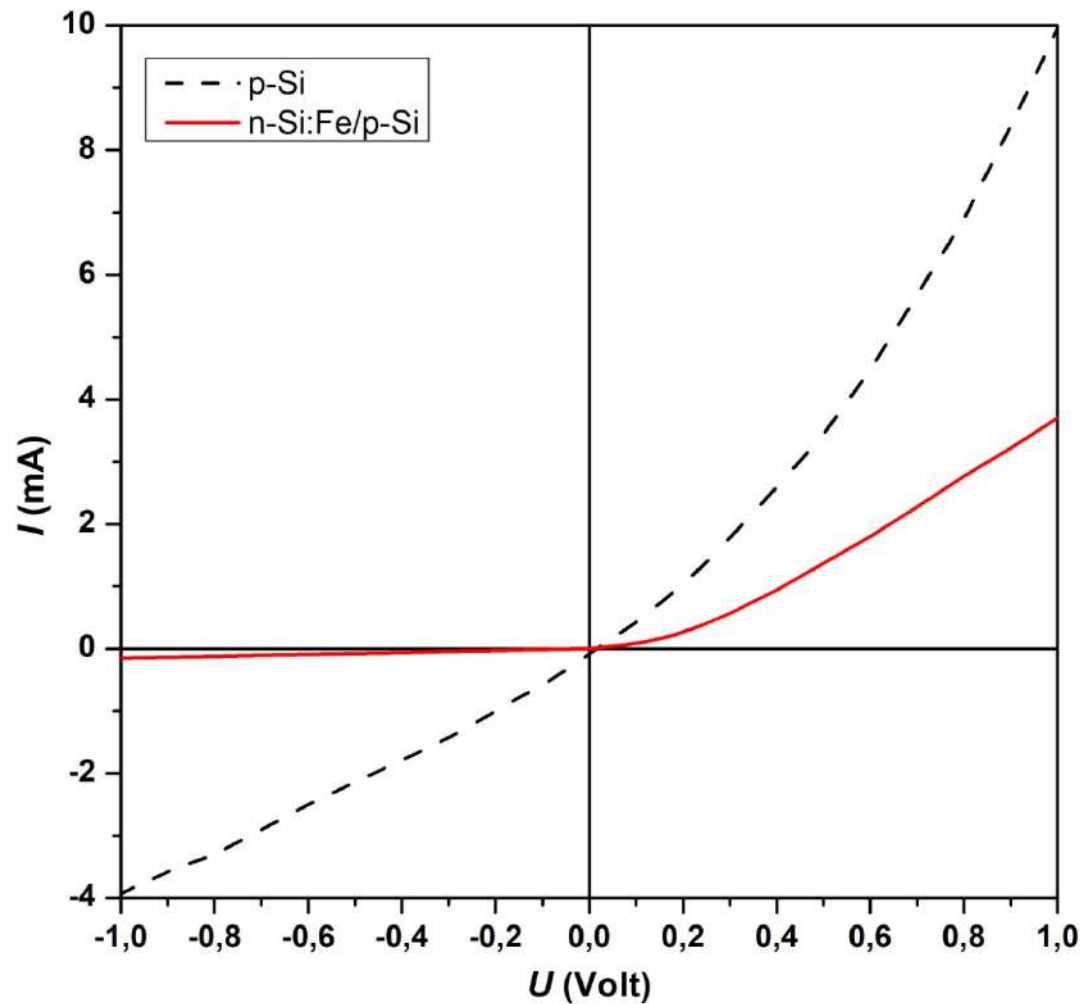
Картина микродифракции (Si+ $\alpha$ -Fe).

## Магнитные свойства сильно легированного слоя Si:Fe



С понижением температуры ( $T=300\text{K} \rightarrow 10\text{K}$ ) наблюдается переход от суперпарамагнитного поведения к ферромагнитному.

## Вольт-амперная характеристика структуры n-Si:Fe/p-Si и Холловские измерения



$R_s \sim 1 \text{ кОм}/\square$   
 $N_s = 4 \times 10^{13} / \text{cm}^2$   
Для слоя толщиной  $d=20$  нм,  
 $N_e = 2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$

## Процедура измерения фотоотклика

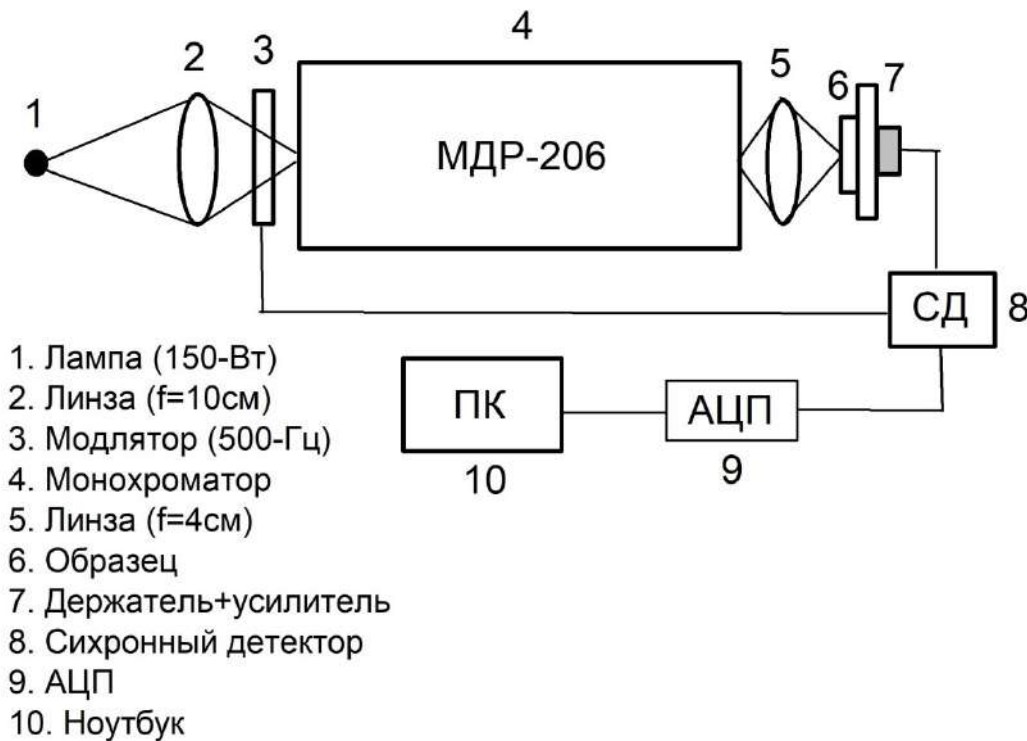
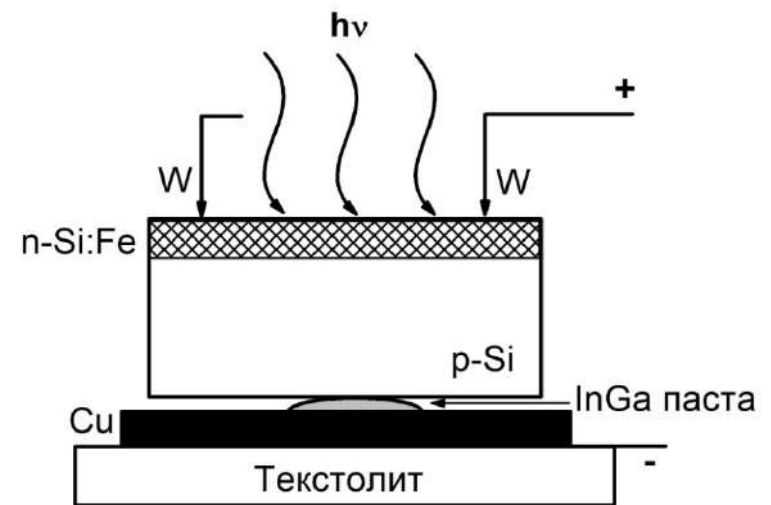
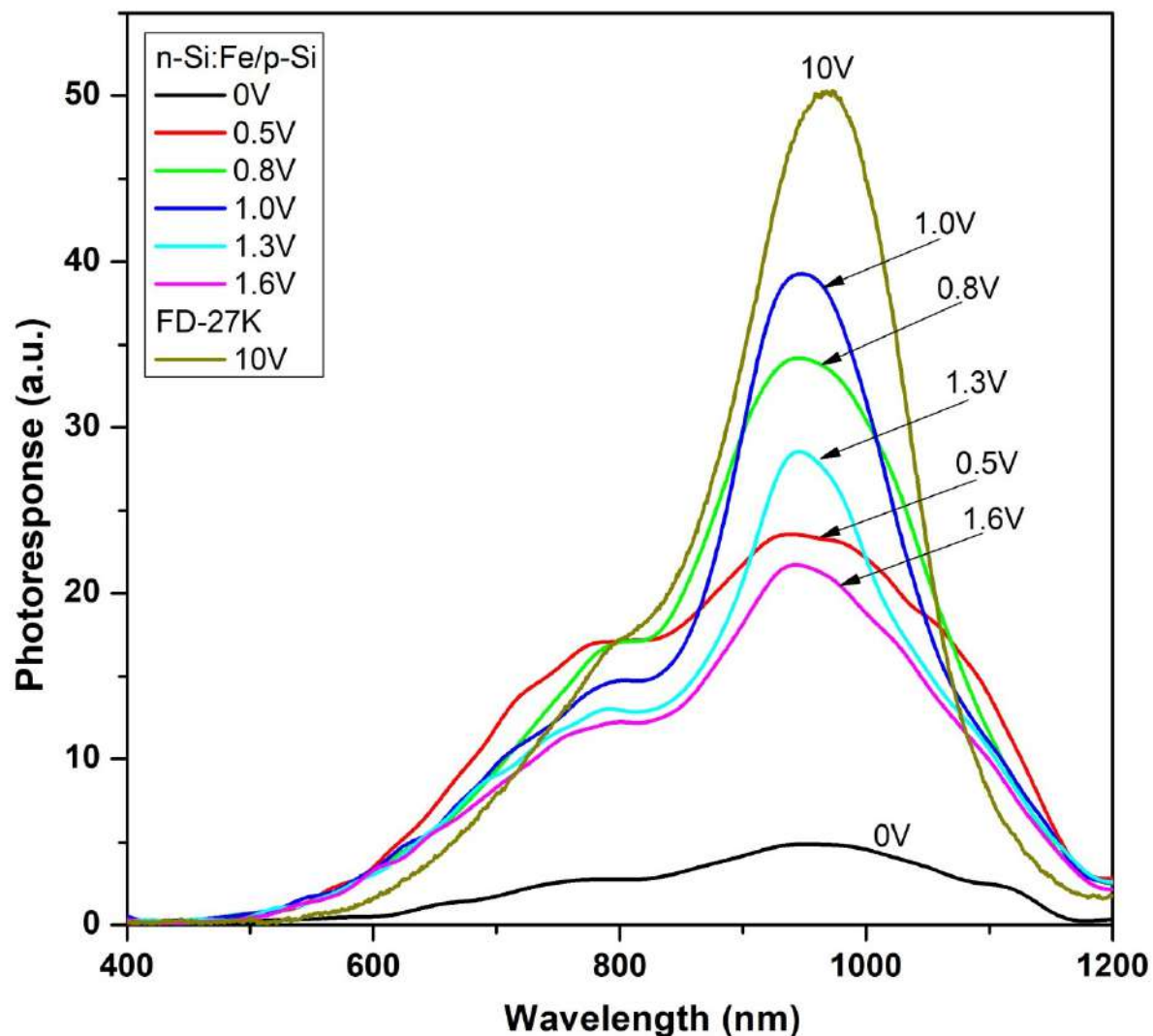


Схема установки для измерения спектральной зависимости фотоотклика.



## Фотоотклик диодной структуры n-Si:Fe/p-Si и его сравнение со спектром Si-фотодиода ФД-27К

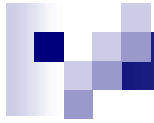


По материалам статьи  
R.I. Batalov et al.  
«Photoelectric and  
magnetic properties of  
Fe-hyperdoped Si layers  
formed by the recoil-atom  
implantation», Mater. Sci.  
Semicond. Proc., 105  
(2020), no.104752.

## Заключение

- Рассмотрены примеры влияния примесной зоны, образованной легированием кремния глубоководными примесями (халькогены и металлы), на оптическое поглощение кремния в ближней ИК-области ( $\lambda > 1.1$  мкм) и фотоотклик.
- Представлены результаты по гипердопированию Si металлическими примесями (Fe, Ti) до уровня концентрации  $10^{22}$  см<sup>-3</sup> путем распыления металлической мишени сильноточным ионным пучком Xe<sup>+</sup> и внедрении атомов металла методом имплантации атомов отдачи, без термоотжига.
- Полученный тонкий слой Si:Fe обладал нанокристаллической структурой с размером наночастиц Si и Fe 5-20 нм и проявляет суперпарамагнетизм при 300 К и ферромагнетизм при криогенных температурах. При внедрении Fe и Ti наблюдается инверсия типа проводимости (p→n) в легированном слое и образование n/p перехода за счет донорного поведения металлов.
- Данные образцы демонстрируют фотоотклик при 300 К в области длин волн 500-1200 нм при низких напряжениях обратного смещения (U=1.0-2 В), сравнимый или превышающий фотоотклик Si фотодиода.
- Представлены результаты по гипердопированию Si примесями металлов и халькогенов методом ионной имплантации и импульсного отжига ионными и лазерными пучками.

**Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-Татарстан №18-48-160011.**



***Спасибо за внимание***