

Функциональные возможности кремния с нанокластерами атомов марганца

М. К. Бахадирханов, * С. Б. Исамов, Н. Ф. Зикриллаев, Х. М. Илиев,
Г. Х. Мавлонов, С. В. Ковешников, Ш. Н. Ибодуллаев

Ташкентский государственный технический университет,
г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан, *e-mail: sobir-i@mail.ru

Поступила 24.06.2019

После доработки 17.09.2019

Принята к публикации 24.09.2019

Показано, что кремний с нанокластерами атомов марганца обладает уникальными электрическими, фотоэлектрическими, магнитными и фотомагнитными свойствами, которые отсутствуют в обычных легированных полупроводниковых материалах. Образцы выявили аномально высокую примесную фоточувствительность в области $\lambda = 1-3$ мкм, большое отрицательное магнетосопротивление при комнатной температуре, а также новые термомагнитные и фотомагнитные эффекты, которые наблюдались в том же образце. Найдены оптимальные электрофизические параметры образцов. Особенности наблюдаемых физических эффектов позволяют создавать на основе таких материалов принципиально новые многофункциональные датчики физических величин.

Ключевые слова: кремний, кластеры марганца, магнетосопротивление, термомагнитные и фотомагнитные датчики

УДК 621.315.592

DOI: 10.5281/zenodo.3747823

ВВЕДЕНИЕ

Формирование нанокластеров примесных атомов и исследование их свойств в решетке полупроводников представляют большой научный и практический интерес. Формирование нанокластеров примесных атомов позволяет создать [1–4] объемно-наноструктурированные полупроводниковые материалы, обладающие более широкими функциональными возможностями для электроники и фотоэнергетики, физические свойства которых еще недостаточно изучены. Кроме того, имеются возможности формирования нанокластеров (квантовых точек) различных типов (в зависимости от природы примесных атомов) – электронейтральные, магнитные, многозарядные и бинарные с различным составом, структурой и размерами. В таких материалах не только можно управлять фундаментальными параметрами полупроводниковых материалов, но и обнаруживается ряд новых, еще не объясненных физических явлений, которые отсутствуют не только в полупроводниковых материалах, легированных различными примесными атомами, но и в существующих с наноструктурами. Особенности последних позволяют разработать и создать принципиально новые классы электронных, оптоэлектронных, наноэлектронных приборов, фотоники и спинтроники, а также более эффективные солнечные элементы.

Существенное значение имеет и себестоимость технологии изготовления. Формирование нанокластеров примесных атомов с управляемыми параметрами на основе диффузионной

технологии является более дешевым и доступным способом получения полупроводников с наноструктурами, позволяющим внедрить в широкую практику новый класс материалов.

В данной работе приведены оригинальные экспериментальные результаты по исследованию электрических, фотоэлектрических и магнитных свойств кремния с нанокластерами примесных атомов, ясно показывающие, что такие материалы действительно являются уникальными и обладают широкими функциональными возможностями. Также необходимо отметить, что получение подобных материалов на основе кремния – главного материала электронной промышленности – существенно повышает возможность их широкомасштабного использования в электронике.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

В отличие от других примесных атомов с глубокими энергетическими уровнями в кремнии атомы марганца ($3d^5 4s^2$) выделяются (обладают) не только хорошими парамагнитными свойствами ($S = 5/2$), но и при определенных термодинамических условиях легирования могут формировать в решетке кремния нанокластеры, состоящие из четырех атомов марганца, находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях вокруг атома бора [5, 6]. Наличие таких нанокластеров доказано на основе исследования состояния атомов марганца в решетке кремния методом

электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [7–8]. Однако в этих работах не показаны термодинамические условия легирования, при которых формируются нанокластеры атомов марганца и получается кремний с нанокластерами с воспроизводимыми параметрами. Нами разработан новый способ легирования полупроводников, так называемое низкотемпературное легирование [6–10], позволяющее максимальному числу введенных в решетку кремния атомов марганца участвовать в формировании нанокластеров и получать образцы с воспроизводимыми параметрами. Этот метод также полностью исключает эрозию поверхности материала, которая обычно имеет место в процессе диффузии марганца в кремний. Также показано, что наличие атомов бора в решетке является одним из основных условий для формирования кластеров атомов марганца.

Для получения образцов кремния с нанокластерами атомов марганца был использован промышленный монокристаллический кремний с удельным сопротивлением $\rho = 2, 5, 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ (концентрация бора в них соответственно $1 \cdot 10^{16}, 4 \cdot 10^{15}, 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$). Концентрация кислорода была $N_{\text{O}_2} = (5 \div 6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а плотность дислокаций $N_c \sim 10^3 \text{ см}^{-2}$. Размер образцов $8 \times 3 \times 0,8 \text{ мм}^3$. Диффузия марганца проводилась из газовой фазы в откачанных кварцевых ампулах (вакуум – $10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$) по технологии [11]. Для того чтобы получить образцы с различной концентрацией кластеров, использовались исходные материалы с различным содержанием бора, диффузия при этом проводилась в интервале температур $T = 1050\text{--}1120^\circ\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением образцов. Электрические параметры образцов измерялись методом Холла. Равномерность их легирования исследовалась измерением удельного сопротивления поверхности кристалла четырехзондовым методом при послойном уменьшении толщины шлифовкой (по 10 мкм). Шлифовка проводилась до половины толщины образцов. Результаты исследования показали, что все исследуемые образцы были равномерно легированы по всему объему за исключением тонкого (менее 10 мкм) низкоомного поверхностного слоя.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Образцы кремния с нанокластерами атомов марганца по электрическим свойствам можно разделить на три группы (см. таблицу).

- Компенсированные – после диффузии марганца образцы сохраняли тип проводимости (p -тип), но их удельное сопротивление существенно увеличивалось.

- Сильнокомпенсированные – их удельное сопротивление сравнимо с удельным сопротивлением собственного кремния ($\rho \sim 2 \cdot 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $T = 300 \text{ К}$).

- Перекомпенсированные – образцы после диффузии марганца меняли тип проводимости на n -тип.

Эти данные показывают, что формирование нанокластеров атомов марганца в решетке позволяет получить кремний с заданным удельным сопротивлением вплоть до собственного кремния. Из таблицы видно, что во всех образцах независимо от их типа проводимости и удельного сопротивления подвижность электронов и дырок заметно меньше, чем подвижность электронов и дырок в нелегированном кремнии. Это явление более существенно проявляется в компенсированных образцах с $\rho \sim 10^3 \div 4 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

На основе исследований состояния атомов марганца в кремнии методом ЭПР, а также АСМ установлено, что наличие сформированных кластеров атомов марганца более явно и четко обнаруживается в основном в компенсированных образцах с $\rho \sim (3 \div 10) \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Во всех дальнейших исследованиях были использованы такие образцы. В этих образцах положение уровня Ферми $F = E_V + (0,36 \div 0,38) \text{ эВ}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что введенные атомы марганца участвуют в формировании кластеров типа Mn_4V и находятся преимущественно в состояниях Mn^{++} .

АНОМАЛЬНО ВЫСОКАЯ ПРИМЕСНАЯ ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Спектральная зависимость фотопроводимости образцов исследовалась в области $\lambda = 1,5 \div 2,9 \text{ мкм}$. Образцы помещались в специальный криостат на основе установки ИКС-21. Чтобы обеспечить одинаковую мощность падающего инфракрасного (ИК) излучения ($P = 10^{-5} \text{ Вт}$), в исследуемом диапазоне длин волн были использованы калиброванные сетчатые фильтры. А чтобы устранить попадание коротковолнового фонового света на образец, был использован фильтр из полированной кремниевой пластины толщиной 380 мкм перед окном криостата. При этом мощность ИК излучения во всем исследуемом интервале длин волн была 10^{-5} Вт .

На рис. 1 представлена спектральная зависимость фототока в интервале $\lambda = 1,5 \div 2,9 \text{ мкм}$.

Основные параметры образцов кремния с нанокластерами Mn

Состояние образцов после легирования	ρ , Ом·см	Тип проводимости	Концентрация носителей заряда, см ⁻³	μ , см ² /В·с
Компенсированные	$1,5 \div 2 \cdot 10^2$	<i>P</i>	$1,69 \cdot 10^{14}$	180÷190
	$2,5 \div 3 \cdot 10^2$	<i>P</i>	$1,26 \cdot 10^{14}$	160÷167
	$8 \div 9 \cdot 10^2$	<i>P</i>	$7,98 \cdot 10^{13}$	85÷90
	$7 \div 8 \cdot 10^3$	<i>P</i>	$1,22 \cdot 10^{13}$	63÷64
	$1 \div 1,2 \cdot 10^4$	<i>P</i>	$6,85 \cdot 10^{12}$	75÷78
	$1,5 \div 2 \cdot 10^4$	<i>P</i>	$3,86 \cdot 10^{12}$	80÷82
Сильнокомпенсированные	$3 \div 4 \cdot 10^4$	<i>P</i>	$1,59 \cdot 10^{12}$	95÷100
	$1 \div 1,2 \cdot 10^5$	<i>P</i>	$3,28 \cdot 10^{11}$	158÷160
Перекомпенсированные	$1 \div 1,2 \cdot 10^5$	<i>N</i>	$6,76 \cdot 10^{10}$	750÷800
	$4 \div 5 \cdot 10^4$	<i>N</i>	$1,44 \cdot 10^{11}$	850÷900
	$2 \div 3 \cdot 10^3$	<i>N</i>	$2,08 \cdot 10^{12}$	~1000

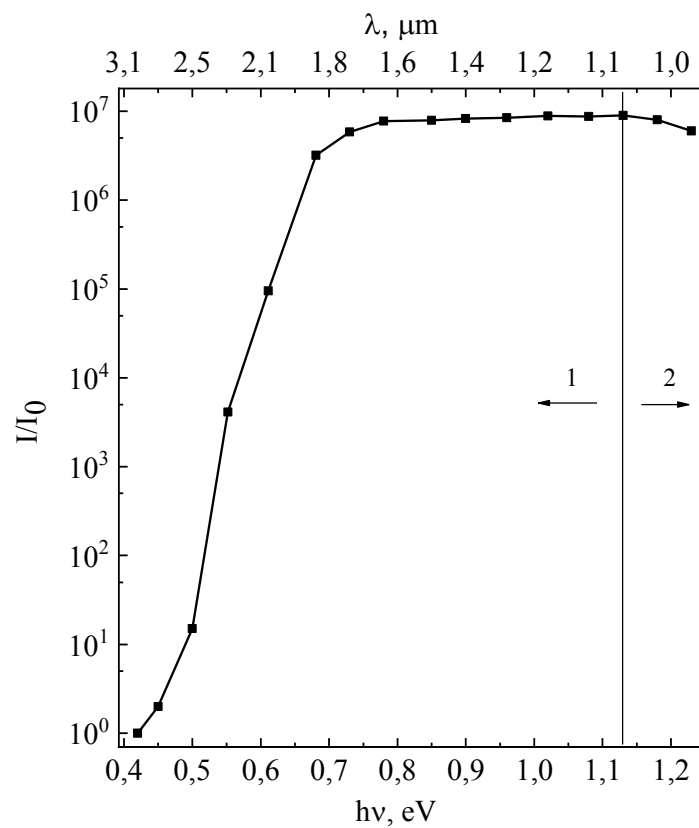


Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости кремния с нанокластерами атомов марганца, область спектра с кремниевым фильтром (1) и без фильтра (2).

Особенности этих результатов заключаются в том, что в исследуемом интервале спектра фототок имеет не только очень высокое значение, но и скачкообразный характер изменения в области энергий фотонов $h\nu = 0,5-0,55$ эВ. Как видно из рис. 1, отношение величин фототока при $h\nu = 0,55$ эВ к фототоку при $h\nu = 0,5$ эВ составляет более 100 раз, при этом энергия фотонов меняется всего на 0,05 эВ. А дальнейшее увеличение энергии фотонов до $h\nu = 1$ эВ не приводит к заметному росту фототока. Даже снятие кремниевого фильтра и

использование собственного поглощения не способствует росту фототока. Это означает, что в области $h\nu = 0,65-0,78$ эВ образец обладает практически такой же фоточувствительностью, как при собственном поглощении. Такая anomalно высокая примесная фоточувствительность позволяет использовать кремний с нанокластерами марганца при создании чувствительных приемников в области $\lambda = 1,3-1,55$ мкм, которое широко используются в волоконно-оптических линиях связи.

Интересный эффект был обнаружен в исследуемых образцах при изучении влияния

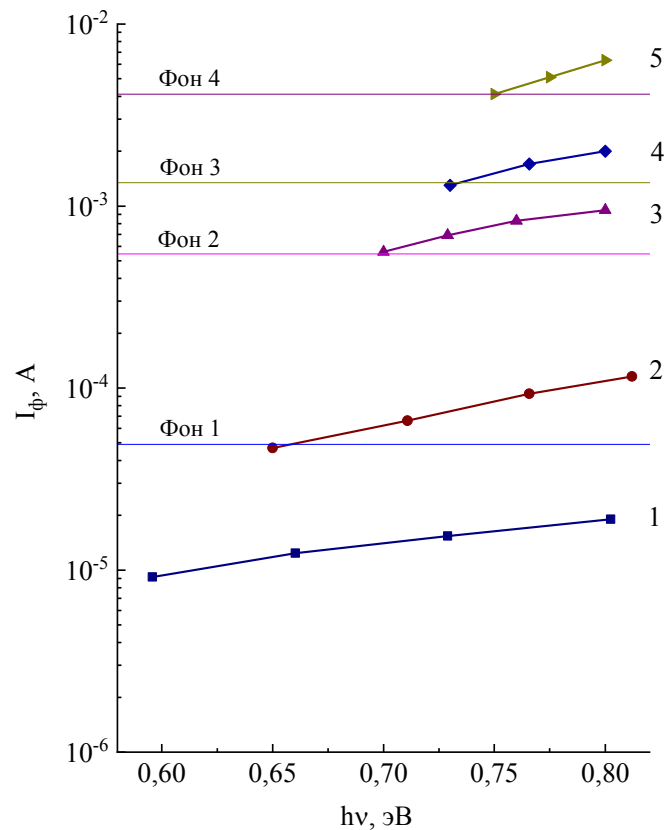


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока в кремнии с многозарядными кластерами при различных величинах фонового освещения.

фонового $h\nu \geq E_g$ освещения на значение примесного фототока в области $h\nu = 0,6 \div 0,9$ эВ ($\lambda = 2 \div 1,4$ мкм). При этом сначала снималась спектральная зависимость примесной фотопроводимости без фонового освещения (рис. 2, кривая 1), чтобы точно определить значение примесного фототока при данной мощности ИК излучения. Затем было определено значение фонового фототока в образцах при наличии различных уровней освещенности. В этом случае интенсивность освещения выбиралась таким образом, чтобы значение фонового фототока было больше, чем примесный фототок, $h\nu = 0,8$ эВ, при постоянной мощности примесного света. Потом снималась спектральная зависимость фотопроводимости образцов. Как видно из рис. 2 (кривая 2), несмотря на наличие высокого фонового тока, наблюдается существенный примесный фототок, значение которого растет с ростом энергии фотонов. Указанный эффект сохраняется даже тогда, когда значение фонового тока на 3,5–4 порядка больше, чем значение примесного тока (кривые 3–5). Это означает, что наличие фонового освещения стимулирует существенное увеличение примесной фотопроводимости. Данное уникальное явление позволяет создать новый класс фотоприемников ИК излучения, работающих при наличии фонового собственного освещения достаточно большой величины.

АНОМАЛЬНОЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Исследовано влияние внешнего магнитного поля на электрофизические параметры кремния с нанокластерами атомов марганца. Измерения проводились при комнатной температуре в поперечном ($B \perp I$) направлении магнитного поля по отношению к электрическому току, проходящему через образец. Напряженность магнитного поля изменялась в интервале $B = 0-2$ Тл, то есть выполнялось условие слабого магнитного поля. В отличие от других магнитных полупроводников в исследуемых образцах проводимость при наличии поля не уменьшается, а, наоборот, существенно увеличивается, то есть при комнатной температуре наблюдается эффект аномально высокого отрицательного магнетосопротивления (ОМС). Такие эффекты в других полупроводниках наблюдались при более низких температурах ($T < 100$ К), а значение ОМС достигало $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \sim (4 \div 5)\%$ [12]. На рис. 3

представлена зависимость ОМС от магнитного поля при $T = 300$ К в образцах с одинаковым удельным сопротивлением $\rho = 10^4$ Ом·см, но с различной концентрацией нанокластеров. Как видно из рис. 3, с ростом концентрации нанокластеров значение ОМС существенно увеличивается. В образцах с концентрацией

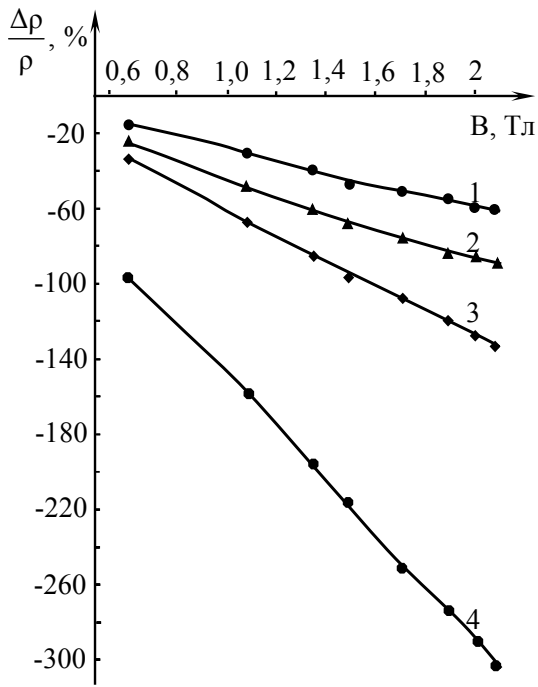


Рис. 3. Зависимость ОМС от магнитного поля в образцах кремния с различной концентрацией магнитных нанокластеров типа $(Mn)_4$ при $T = 300$ К, $E = 100$ В/см: 1 – $N(Mn)_4 = 2 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$; 2 – $N(Mn)_4 = 2 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$; 3 – $N(Mn)_4 = 5 \cdot 10^{14}$ см $^{-3}$; 4 – $N(Mn)_4 = 10^{15}$ см $^{-3}$.

нанокластеров $N = 10^{15}$ см $^{-3}$ при комнатной температуре $E = 100$ В/см получается гигантски большое ОМС – $\Delta\rho/\rho \sim 300\%$, при этом чувствительность к магнитному полю составляет $\alpha = 150\%/Tл$. При концентрации кластеров марганца типа $(Mn)_4$ $2 \cdot 10^{13}$ см $^{-3}$ $\Delta\rho/\rho = -28\%/Tл$, а при 10^{15} см $^{-3}$ $\Delta\rho/\rho = -150\%/Tл$.

ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

На рис. 4 представлена температурная зависимость ОМС в исследуемых образцах при различных значениях магнитного поля. Установлено, что с понижением температуры от комнатной и при $B = 0,6$ Тл значение ОМС резко увеличивается и достигает своего максимального значения при $T = 250$ К, а дальнейшее понижение температуры приводит к уменьшению значения ОМС. При $T = 170-175$ К ОМС практически исчезает, а при $T < 170$ К происходит инверсия знака магнитного сопротивления, то есть возникает небольшое (5–10%) положительное магнитное сопротивление (ПМС), значение которого слабо зависит от температуры. Аналогичная ситуация имеет место при более высоких магнитных полях (2 Тл). При этих условиях инверсия знака магнитного сопротивления наблюдается при $T = 170$ К и $T = 340$ К, величина ПМС также слабо зависит от температуры (кривая 1). Таким образом, установлено, что в исследуемых образцах ОМС существует в интервале температур $T = 170-340$ К и при $T < 170$ и $T > 340$ К проис-

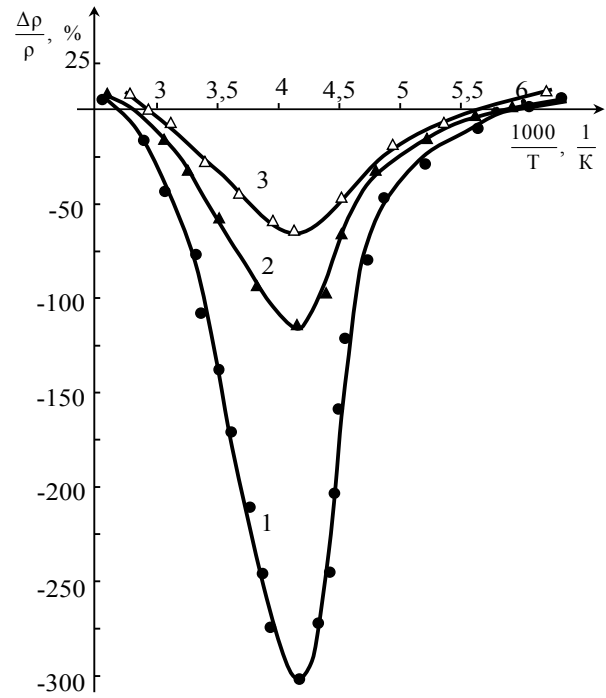


Рис. 4. Зависимость магнетосопротивления от температуры для образцов p -типа с положением уровня Ферми $F \sim E_V + 0,385$ эВ, $E = 100$ В/см: 1 – $B = 2$ Тл; 2 – $B = 1$ Тл; 3 – $B = 0,6$ Тл.

ходит двойная инверсия знака магнетосопротивления. Также следует отметить, что в интервале температур $T = 175-250$ К и $T = 250-340$ К значение ОМС меняется 300 раз, то есть температурная магнеточувствительность $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(T) \sim 3,2-3,4 \frac{\%}{K}$. Исследование темпера-

турной зависимости ОМС $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(T)$ при наличии различных значений магнитного поля показывает, что с уменьшением величины магнитного поля, хотя характер зависимости $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(T)$ не меняется, максимальное значение ρ_0 ОМС, которое наблюдается при $T = 240$ К, существенно уменьшается. С уменьшением величины магнитного поля в два раза (с 2 до 1 Тл), значение ОМС уменьшается в 3 раза, а при $H = 0,6$ Тл – уменьшается в 5,5 раза (рис. 4, кривая 3). Аналогичный результат имеет место во всех образцах с $\rho = (3 \div 10) \cdot 10^3$ Ом·см. Данные результаты показывают, что магнетосопротивление кремния с кластерами атомов марганца имеет не только высокую чувствительность к температуре и магнитному полю, но и наблюдается эффект инверсии знака магнетосопротивления при изменении температуры (как при низких, так и при высоких температурах), это редко наблюдаемое явление в магнитных полупроводниках.

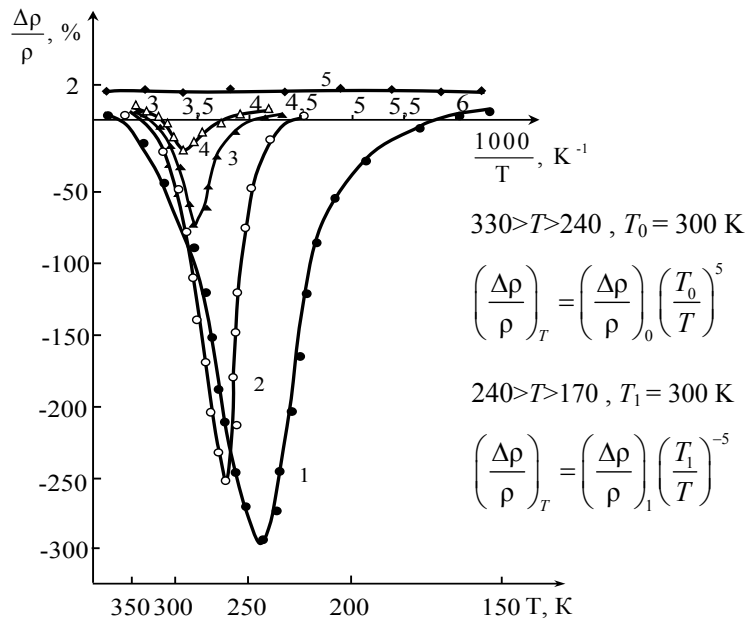


Рис. 5. Зависимость магнетосопротивления от температуры в образцах Si<B, Mn> с $F = E_V + 0,38$ эВ при $E = 100$ В/см, $B = 2$ Тл: 1 – темновая; 2 – $I = 10$ Лк; 3 – 40 Лк; 4 – 80 Лк; 5 – 160 Лк.

ФОТОМАГНИТНЫЙ ЭФФЕКТ

На рис. 5 представлена температурная зависимость ОМС образцов кремния с нанокластерами при различных уровнях освещения фоновым собственным светом. Как видно из рис. 5, в отсутствие освещенности температурная зависимость (кривая 1) имеет такой же характер, как на рис. 4. При освещении образцов интегральным светом с интенсивностью всего 10 люкс (кривая 2), хотя характер зависимости $\frac{\Delta\rho}{\rho}(T)$ имеет такой же вид, как в отсутствие

освещения, происходят следующие существенные изменения.

Значение температуры, при которой наблюдается максимум ОМС, смещается в сторону высоких температур, а его значение уменьшается до 16%. Температурная область существования ОМС сильно сужается.

Эта закономерность сохраняется с повышением интенсивности освещения начиная с освещенности более 50 люкс, во всей исследуемой температурной области вместо ОМС имеет место только небольшое ПМС, значение которого почти не зависит от температуры. Здесь также следует выделить эффект инверсии знака магнетосопротивления при освещении.

Таким образом, в кремнии с нанокластерами атомов марганца наблюдались новые физические явления, которые непосредственно связаны с существованием многозарядных кластеров атомов марганца типа Mn_4V . Доказательством этого утверждения могут служить результаты экспериментов в образцах кремния, легиро-

ванного марганцем, но без формирования кластеров с аналогичными электрическими параметрами, то есть компенсированные образцы p -типа с $\rho = (3 \div 10) \cdot 10^3$ Ом·см. Как показали результаты эксперимента, в них вышеуказанные явления или не были обнаружены, или были очень слабы. Анализ литературных данных также свидетельствует, что в других полупроводниковых материалах, даже с наноструктурами, наблюдаемые явления не были обнаружены.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Уникальность кремния с нанокластерами атомов марганца заключается в том, что в одном и том же образце наблюдается ряд интересных электрических, фотоэлектрических и магнитных явлений, а также новые – фотомагнитные и термофотомагнитные проявления, не обнаруженные пока ни в одном полупроводниковом материале, кроме кремния. В обычных условиях для наблюдения вышеперечисленных явлений требуются разные полупроводниковые материалы, легированные специально подобранными примесными атомами. В данном же случае кремний с нанокластерами атомов марганца p -типа с удельным сопротивлением $\rho = (3 \div 10) \cdot 10^3$ Ом·см обладает весьма высокой примесной фоточувствительностью, эффектом стимулированной примесной фоточувствительности при наличии достаточно высокого уровня фонового собственного освещения, аномально большой магнеточувствительностью при комнатной температуре, высокой термо- и фоточувствительностью магнитного сопротив-

ления. Это означает, что на основе таких материалов можно создать принципиально новые классы многофункциональных датчиков физических величин с высокой чувствительностью. А возможность управления магнетосопротивлением материалов в широком интервале с помощью освещения или температуры может служить основой новых научных направлений – фотоспинтроники и магнетофотоники.

Таким образом, можно сказать, что кремний с нанокластерами атомов марганца обладает уникальными функциональными возможностями для современной электроники. Нам кажется, что это только начало исследований в этом направлении и в будущем можно будет обнаружить еще более интересные и новые явления в этих материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sabah K. Bux, Richard G. Blair, Pawan K. Gogna, Hohyun Lee et al. *Adv Funct Mater.* 2009, **19**, 2445–2452.
2. Giri Joshi, Hohyun Lee, Yucheng Lan, Xiaowei Wang et al. *Nano Lett.* 2008, **8**(12), 4670–4674.
3. Kolobov Yu.R., Valiev R.Z., Grabovetskaya G.P., Zhilyaev A.P. et al. *Grain Boundary Diffusion and Properties of Nanostructured Materials*. Cambridge: Cambridge International Science. Publ., 2007. 250 p.
4. Пул Ч., Оуэне Ф. *Нанотехнологии*. Под ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, (2004) 327 с.
5. Bakhadyrkhanov M.K., Ayupov K.S., Mavlyanov G.Kh., Isamov S.B. *Semiconductors*. 2010, **44**(9), 1145–1148.
6. Bakhadyrkhanov M.K., Mavlonov G.Kh., Isamov S.B., Iliev Kh.M. et al. *Inorg Mater.* 2011, **47**(5), 479–483.
7. Kreissl J. *Phys. Status Solidi B*. 1988, **145**, 609–617.
8. Аскарлов Ш.И., Бахадирханов М.К., Мастеров В.Ф., Штельмах В.Ф. *ФТП*. 1982, **16**(7), 1308–1310.
9. Kreissl J. and Gehlhoff W. *Phys Rev B*. 1994, **49**(15), 10307–10317.
10. Bakhadyrkhanov M.K., Ayupov K.S., Iliev Kh.M., Mavlonov G.Kh. et al. *Tech Phys Lett*. 2009, **35**(8), 741–744.
11. Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С., Бахадирханов М.К., Илиев Х.М. и др. *ДАН РУз*. 2010, (4), 32–36.
12. Bakhadyrkhanov M.K., Mavlonov G.H., Iliev X.M., Ayupov K.S. et al. *Semiconductors*. 2014, **48**(8), 986–988.

Summary

The paper reports that silicon with nanoclusters of manganese atoms has unique electrical, photoelectric, magnetic, and photomagnetic properties absent in ordinary doped semiconductor materials. The samples revealed an anomalously high impurity photosensitivity in the region of $\lambda = 1\text{--}3 \mu\text{m}$, a large negative magnetoresistance at room temperature, as well as new thermomagnetic and photomagnetic effects, which were observed in the same sample. Optimal electrophysical parameters of the samples were found. A unique set of observable physical effects allows to create fundamentally new multifunctional sensors of physical quantities based on such materials.

Keywords: silicon, manganese clusters, magnetoresistance, thermomagnetic, photomagnetic, sensors