

Ферромагнитные свойства кремния, легированного атомами марганца

Н. Ф. Зикриллаев^а, С. В. Ковешников^а, Левент Трабзон^б, Г. Х. Мавлонов^а,
Б. К. Исмаилов^с, Т. Б. Исмаилов^{с*}, Ф. Э. Уракова^а

^аТашкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
г. Ташкент, 100095, Узбекистан

^бСтамбульский технический университет, г. Стамбул, 34467, Турция

^сКаракалпакский государственный университет им. Бердаха, г. Нукус, 230112, Узбекистан

*e-mail: temurismoilov734@gmail.com

Поступила в редакцию 08.01.2024

После доработки 24.05.2024

Принята к публикации 30.05.2024

Исследование ферромагнитных свойства кремния, диффузионно-легированного примесными атомами марганца, дает возможность определения магнитных свойств этого материала. В зависимости от технологии получения таких образцов марганец может находиться преимущественно в узлах или междоузлиях кристаллической решетки кремния. Установлено, что наблюдаемые ферромагнитные свойства кремния в основном связаны с концентрацией дырок и обменным взаимодействием дырок в кремнии. Показано, что *d*-оболочка атомов марганца заполняется электронами, которые приводят к появлению магнитного свойства кремния, легированного атомами марганца. Из анализа результатов исследования установлено, что можно получить магнитный материал с ферромагнитными свойствами на основе кремния, легированного примесными атомами марганца, который можно широко применять при создании спинтронных устройств в магнитоэлектронике.

Ключевые слова: кремний, марганец, диффузия, нанокластер, примесь, гистерезис

УДК 537.622.4

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.3.28>

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к изучению магнитных полупроводников связан с возможностью создания приборов, основанных на изменении направления спина электрона [1]. В полупроводниках, таких как GaMnAs и InMnAs [2, 3], было обнаружено ферромагнитное упорядочение спинов, что дает возможность их использования в качестве основы приборов спинтроники и датчиков магнитного поля.

Для получения магнитных материалов на основе кремния часто используется ионная имплантация. Так М. Bolduc [4, 5], Y.H. Kwon [6], L. Hung-Ta [7] и А.Ф. Орлов [8, 9] исследовали магнитные свойства кремния, имплантированного атомами марганца, при низких температурах. Показано в [8, 9], что внедрением атомов марганца в кремний путем ионной имплантации может быть получен материал, в котором наблюдаются ферромагнитные свойства при относительно высоких (более 200 К) температурах.

Кроме того, в некоторых исследованиях [10, 11] найдены ферромагнитные свойства при комнатной температуре в кремнии, содержащем бор и около 1% атомов марганца.

В пленках поликристаллического кремния, полученных методом радиочастотного магне-

тронного распыления бора и марганца [12], получена температура Кюри вблизи 250 К.

Для исследования спинового состояния атомов марганца в кремнии использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [13, 14]. Результаты ЭПР показывают, что в кремнии *p*-типа атомы марганца могут образовывать комплексы, состоящие из четырех атомов марганца, находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях вокруг атомов бора в решетке кремния. В кремнии *n*-типа такие комплексы методом ЭПР не выявлены.

Исследования [15, 16] кремния, легированного примесными атомами марганца методом диффузии, показали наличие в этих образцах эффекта отрицательного магнитосопротивления, в том числе при комнатной температуре [17]. Отрицательное магнитосопротивление (ОМС) также наблюдается только в кремнии *p*-типа. Максимальная величина ОМС наблюдается в образцах кремния *p*-типа с удельными сопротивлением $\rho \approx 5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ при 250 К, достигая сотен процентов. В перекомпенсированных образцах (*n*-типа) эффект магнитосопротивления положителен [18].

Мы считаем весьма вероятным, что эффект ОМС в материале *p*-типа связан с наличием

нанокластеров типа VMn_4 , находящихся в многозарядном состоянии. В таком материале магнитный момент ионизированного нанокластера VMn_4 может быть значительным, а обменное взаимодействие, происходящее за счет наличия дырок, увеличивает вероятность ферромагнитного упорядочения.

Согласно [19] примесные атомы марганца, находясь в междоузельных состояниях, создают в запрещенной зоне кремния два донорных уровня с энергиями ионизации $E_{d1} = E_c - 0,27$ ($Mn^{+} - 3d^5 4s^1$) эВ и $E_{d2} = E_c - 0,53$ ($Mn^{2+} - 3d^5 4s^0$) эВ, а если атомы находятся в узлах кристаллической решетки, то они действуют как акцепторы с энергиями ионизации $E_{a1} = E_v + 0,45$ ($Mn^{-1} - 3d^5 4s^2 4p^1$) и $E_{a2} = E_v + 0,45$ ($Mn^{-2} - 3d^5 4s^2 4p^2$) [20, 22]. Однако исследования структуры уровней в образцах с высокой концентрацией ионизированных нанокластеров VMn_4 показали наличие субзоны в области от $E_c - 0,53$ до $E_c - 0,31$. Это косвенно подтверждает сильное кулоновское взаимодействие между ионами марганца в кластере и возможность получения больших магнитных моментов в ионизированном нанокластере VMn_4 .

В данной работе исследована возможность достижения ферромагнитного состояния образцов кремния, полученных методом двухэтапной диффузии марганца из газовой фазы, и представлены результаты изучения магнитных свойств этих образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Технология получения

Использовался исходный монокристаллический кремний p -типа, легированный бором, марки КДБ-3, выращенный методом Чохральского с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 3 \Omega \cdot \text{см}$, где концентрация атомов бора составляла $N_B = 6,67 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Концентрация кислорода $N_{O_2} \sim (5-7) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, плотность дислокаций $\sim 10^3 \text{ см}^{-2}$. Все образцы кремния размером $8 \times 4 \times 1 \text{ мм}^3$ вырезали из слитка с помощью установки проволочной резки STX-402.

После резки образцы кремния травили 4 мин в $HNO_3:HF$ (3:1), очищали кипячением в перекисно-аммиачном растворе (1:4:12), затем освежали в 10% HF.

Диффузия атомов марганца в кремний производилась в кварцевых ампулах из газовой фазы. Давление остаточных газов не превышало $P = 10^{-6} \text{ мм рт. ст.}$

Коэффициент диффузии атомов марганца в кремний определялся по соотношению [23]:

$$D = 0,26 \times \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \frac{\text{см}^2}{\text{с}}, \quad (1)$$

где k – коэффициент Больцмана; $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/к}$; E_a – энергия активации диффузии (эВ); $E_a = 1,3 \text{ эВ}$; T – температура (К).

Электроактивную концентрацию атомов марганца в кремнии определим по формуле 2.

$$N = 2,5 \times 10^{22} \times \exp\left(-\frac{2,1}{kT}\right) \text{ см}^{-3}. \quad (2)$$

Из результатов [24] следует, что полная растворимость атомов марганца в кремнии при температуре диффузии $1090 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $N_{Mn} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Соответственно, электроактивная часть атомов марганца составляет до 1÷2% от полной. Это означает, что большая часть атомов марганца в кремнии находится в электрически нейтральных состояниях. Один из вариантов такого состояния – самокомпенсация марганца: атомы марганца, находящиеся в узлах решетки – акцепторы, а атомы марганца в междоузлиях – доноры. Роль таких нейтральных состояний в магнитных свойствах пока не ясна.

Диффузионная термообработка проводилась в электрической печи марки MAGNETIC, позволяющей контролировать температуру диффузии с точностью до $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Образцы нагревают до температуры $T = 580 \div 680 \text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживают при этой температуре $t = 7 \div 15$ мин, затем температуру повышают со скоростью $12 \div 15 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ до конечного значения в диапазоне $T = 980 \div 1250 \text{ }^\circ\text{C}$. Образцы выдерживают при этой температуре $5 \div 10$ мин (рис. 1), затем ампулы вынимают из печи и охлаждают со скоростью $\sim 200 \div 260 \text{ }^\circ\text{C/сек}$ в техническом масле.

После диффузии проводились механическая шлифовка образцов абразивом из карбида кремния марки M-14 (по 50 мкм со всех сторон) и химическое травление ($t = 3$ мин) в HF: HNO_3 (1:8), чтобы снять силициды марганца с поверхности образца и устранить дефекты шлифовки.

Методика эксперимента

После получения образцов с помощью установки Escoria HMS-3000 Hall Measurements System измерялись электрофизические параметры (тип проводимости, удельное сопротивление, концентрация носителей заряда, подвижность носителей заряда).

Топографию поверхности образцов изучали с помощью атомно-силового микроскопа SPM-9700HT (Shimadzu, Япония).

Измерение намагниченности производилось с помощью магнитометра Quantum Design MPMS-

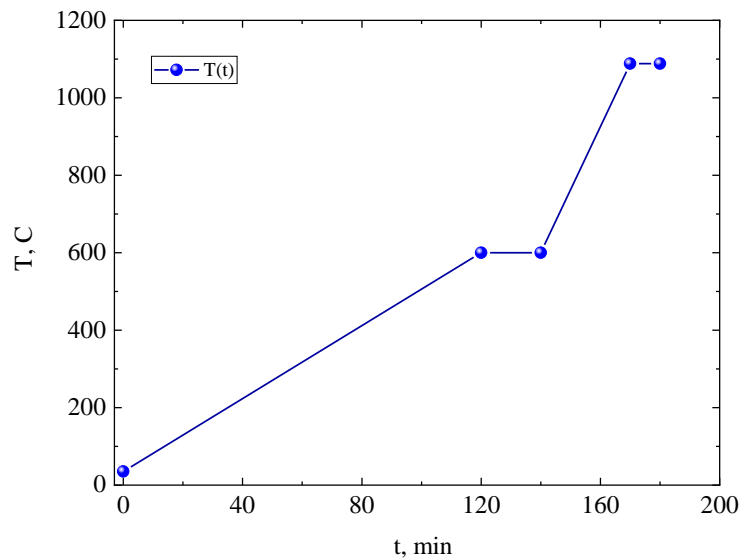


Рис. 1. Режим проведения диффузии марганца.

Таблица. Электрофизические параметры образцов

Образец	Конечная температура диффузии T, °C	Тип проводимости	Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{cm}$	Концентрация носителей заряда, $p, n \text{ cm}^{-3}$	Подвижность носителей заряда, $\mu, \text{cm}/(\text{V} \cdot \text{s})$
Исходный Si	–	<i>p</i>	3	$6,7 \times 10^{15}$	300
Si<B, Mn>	1095	<i>n</i>	$2,8 \times 10^4$	$2,6 \times 10^{11}$	851
Si<B, Mn>	1090	<i>n</i>	$2,3 \times 10^4$	$3,6 \times 10^{11}$	775
Si<B, Mn>	1087	<i>p</i>	$2,75 \times 10^3$	$3,7 \times 10^{13}$	61
Si<B, Mn>	1085	<i>p</i>	$7,4 \times 10^4$	$1,1 \times 10^{12}$	77
Si<B, Mn>	1080	<i>p</i>	$2,6 \times 10^5$	$2,3 \times 10^{11}$	104
Si<B, Mn>	1075	<i>p</i>	$1,7 \times 10^5$	$4,3 \times 10^{11}$	85
Si<B, Mn>	1070	<i>p</i>	$2,17 \times 10^2$	$1,2 \times 10^{14}$	247
Si<B, Mn>	1065	<i>p</i>	$7,6 \times 10^2$	$3,3 \times 10^{14}$	223

3 SQUID VSM с чувствительностью не менее 10^{-8} emu при комнатной температуре $T = 300$ К.

Экспериментальные результаты

Электрофизические параметры полученных образцов показаны в таблице.

Из таблицы можно видеть, что, управляя температурой и временем диффузии, можно получить образцы кремния *p*-типа проводимости, легированные марганцем, с удельными сопротивлениями в диапазоне от $\rho = 2 \times 10^2$ до $\rho = 2,6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ и *n*-типа проводимости с удельными сопротивлениями в диапазоне от $\rho = 2,3 \times 10^4$ до $\rho = 2,8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

Из результатов [22] ясно, что полная растворимость атомов марганца в кремнии при температуре диффузии 1090 °C составляет $N_{\text{Mn}} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Соответственно, электроактивная часть атомов марганца составляет до 1÷2% от полной [23].

Это означает, что фактически атомы марганца в кремнии находятся в электрически нейтральных состояниях.

Однако, хотя такая концентрация очень мала по сравнению с основными атомами кремния в материале, образованные кластеры имеют большой положительный заряд $Z = (\text{Mn})^{++}$, который доходит до $+Z$. Такой заряд кластеров примесных атомов марганца приводит к образованию рельефа неоднородности на поверхности кремния, что еще раз подтверждает полученные результаты с помощью атомно-силового микроскопа (рис. 2).

На рис. 3 показана зависимость магнитного момента при $T = \text{K}$ образца кремния Si <B, Mn> *p*-типа с $\rho = 4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ от магнитного поля. В образцах с этим удельным сопротивлением присутствует магнитный гистерезис и наблюдается большая величина намагниченности.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты показали, что в образцах кремния, легированного примесными атомами марганца *p*-типа

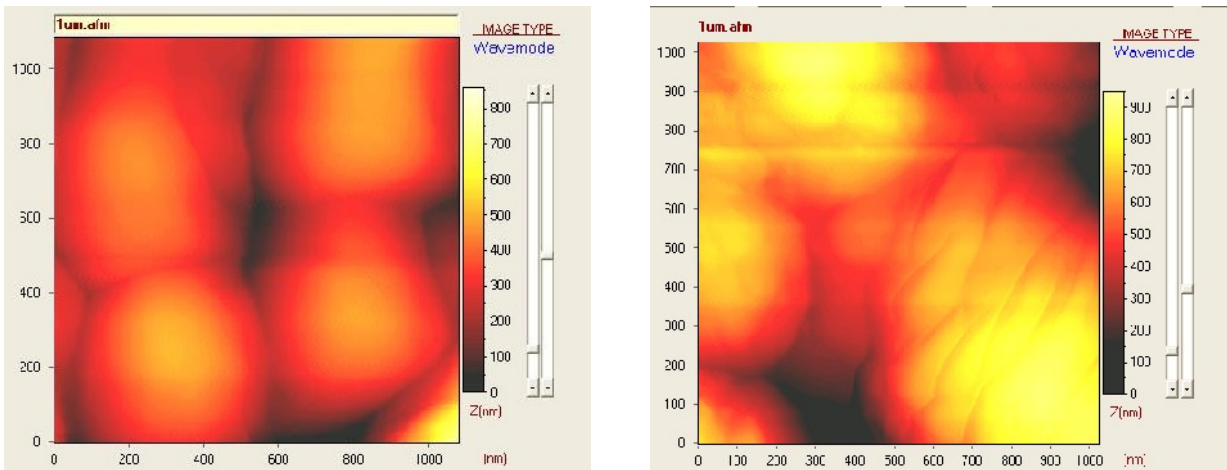


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности образца кремния, легированного примесными атомами марганца, полученные в разных точках.

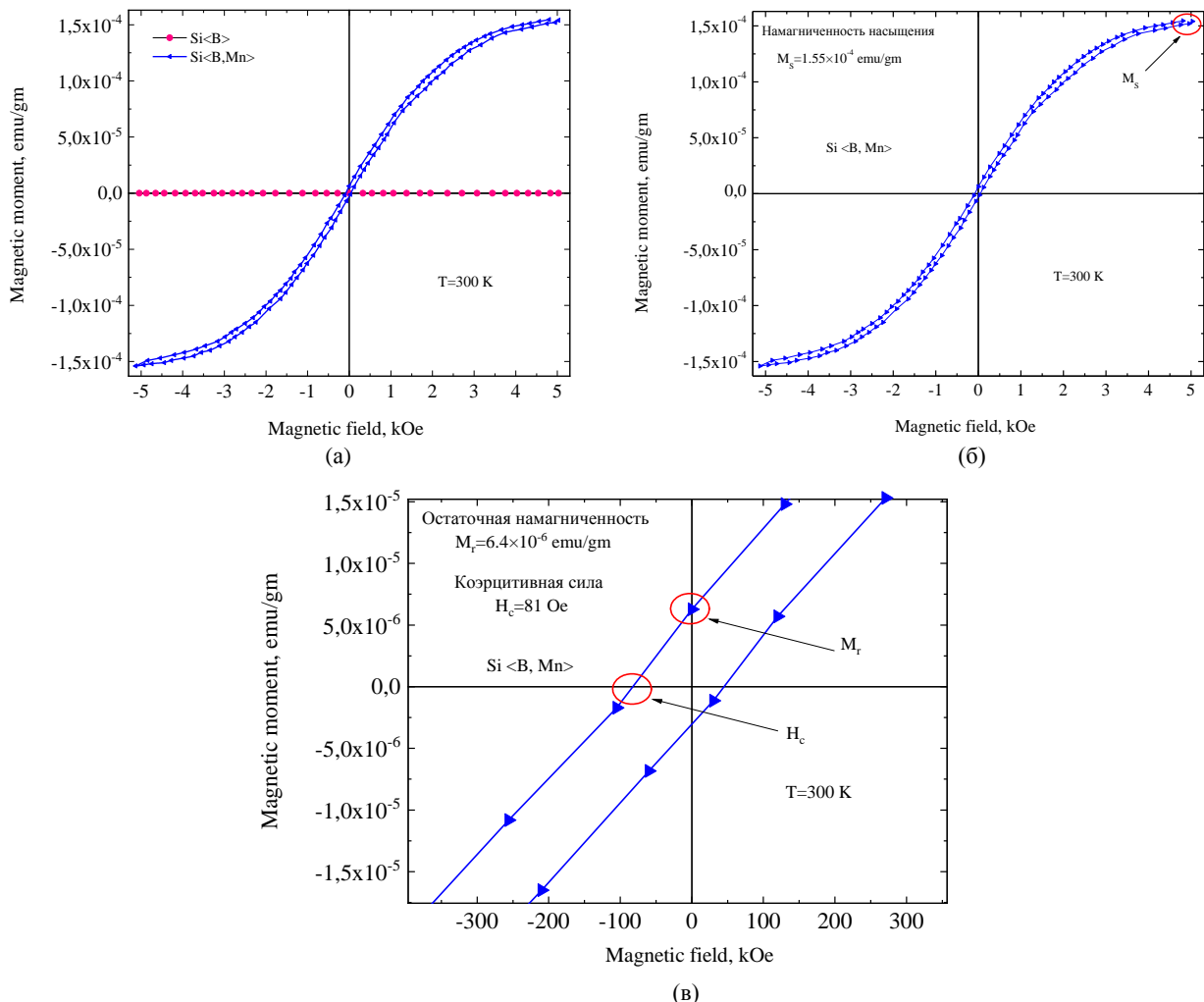


Рис. 3. Зависимость намагниченности от магнитного поля при $T = 300$ К: (а) – в образцах кремния Si <B, Mn>, $\rho = 4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$, p -тип (синий цвет) и исходного кремния (красный цвет), (б), (в) – нахождение параметров M_s , M_r , H_c (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила).

(дырочной) проводимости, наблюдается ферромагнитное состояние при температуре $T = 300$ К.

Исследования зависимости магнитного момента образцов кремния p -типа, легированного примесными атомами марганца, от удельного сопротивления материала показали, что в высокоомных образцах (где удельное сопротивление близко к собственной проводимости

$\rho \geq 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$) и в образцах с $\rho < 4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ наблюдается уменьшение магнитного момента. По результатам изучения отрицательного магнитосопротивления [24] в образцах, полученных в аналогичных режимах, наблюдается аналогичная картина заметного уменьшения ОМС при этих же удельных сопротивлениях образцов. На этом основании мы

считаем, что существование явления ОМС может быть непосредственно связано с наличием магнитного упорядочения в этих образцах.

В образцах n -типа проводимости во всем диапазоне удельных сопротивлений гистерезисных явлений на кривой намагничивания не наблюдалось, поэтому требуются дополнительные исследования для изучения ферромагнитных свойств образцов кремния в зависимости от температуры и концентрации ионов бора в исходном кремнии.

ВЫВОДЫ

1. В образцах кремния p -типа, легированного примесными атомами марганца, получены ферромагнитные свойства при температуре $T = 300$ К.

2. Ферромагнетизм наблюдается только в образцах кремния p -типа (дырочной) проводимости, легированного примесными атомами марганца, и отсутствует в образцах n -типа. Эти результаты показывают, что ферромагнитные свойства этого материала принципиально зависят от концентрации дырок.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность академику Академии наук Республики Узбекистан А.Т. Мамадалимову за ценные советы при обсуждении полученных результатов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа была выполнена при поддержке государственного гранта AL-202102215 «Интегрированная система микрожидкостных каналов для захвата циркулирующих раковых клеток с помощью ферромагнитных нанокластеров в кремнии».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них отсутствует конфликт интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atsufumi, H., Keisuke, Y., Yoshinobu, N., Ioan-Lucian, P., et al., Review on spintronics: Principles and device applications, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 509, art. ID 166711. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>
2. Liu, X., Dobrowolska, M., Furdyna, J.K., Puzkarski, H., et al., Observation of two-critical-angle phenomenon in spin wave resonances in diluted ferromagnetic semiconductor GaMnAs thin films, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2020, vol. 494, art. ID 165752. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165752>
3. Yoshizawa, H., Toyota, H., Nakamura, S. and Yamazaki, M., Structural and ferromagnetic properties of InMnAs thin films including MnAs nanoclusters grown on InP substrates, *Thin Solid Films*, 2017, vol. 622, p. 136. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.12.020>
4. Bolduc, M., Awo-Affouda, C., Stollenwerk, A., Huang, M.B., et al., Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si, *Phys. Rev. B.*, 2005, vol. 71, no. 3, art. ID 033302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.033302>
5. Bolduc, M., Awo-Affouda, C., Huang, M.B., Ramos, F., et al., Observation of crystallite formation in ferromagnetic Mn-implanted Si, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2006, vol. 24, no. 4, p. 1644. <https://doi.org/10.1116/1.2189265>
6. Kwon, Y.H., Kang, T.W., Cho, H.Y. and Kim, T.W., Formation mechanism of ferromagnetism in Si_{1-x}Mn_x diluted magnetic semiconductors, *Sol. State Commun.*, 2005, vol. 136, p. 257.
7. Hung-Ta, L., Wei-Ji, H., Shuo-Hong, W., Hsiu-Hau, L., et al., Carrier-mediated ferromagnetism in p -Si (100) by sequential ion-implantation of B and Mn, *J. Physics: Cond. Matter*, 2008, vol. 20, no. 9, art. ID 095004. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/9/095004>
8. Orlov, A.F., Kulemanov, I.V., Parkhomenko, Yu.N., Perov, N.S., et al., Development of ferromagnetic semiconductors for applications in spin electronics: state and outlook, *Russ. Microelectron.*, 2012, vol. 41, no. 8, p. 443.
9. Orlov, A.F., Balagurov, L.A., Kulemanov, I.V. and Parkhomenko, Yu.N., Charge carriers compensation in a ferromagnetic Mn-implanted Si, *Open Appl. Phys. J.*, 2009, vol. 2, p. 20.
10. Wolska, A., Lawniczak-Jablonska, K., Klepka, M., Walczak, M.S., Local structure around Mn atoms in Si crystals implanted with Mn⁺ studied using x-ray absorption spectroscopy techniques, *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 75, art. ID 113201. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.113201>
11. Zhang, F.M., Liu, X.C., Gao, J., Wu, X.S., et al., Investigation on the magnetic and electrical properties of crystalline Mn_{0.05}Si_{0.95} films, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, vol. 85, no. 5, p. 786. <https://doi.org/10.1063/1.1775886>
12. Zikrillayev, N.F., Mavlonov, G.Kh., Levent Trabzon., Koveshnikov, S.V., et al., Magnetic properties of silicon with paramagnetic impurity atoms, *East Eur. J. Phys.*, 2023 vol. 3, p. 380. <https://doi.org/10.26565/2312-4334-2023-3-40>
13. Saparniyazova, Z., Ismaylov, T., Abdireymova, G., Turmanova, G., et al., Influence of γ - radiation on the properties of silicon with clusters impurity atoms of manganese and nickel, *E3S Web Conf., Energy Syst. Res.*, 2021, vol. 289, art. ID 07020. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202128907020>
14. Ismailov, K.A., Kenzhaev, Z.T., Koveshnikov, S.V., Kosbergenov, E.Z., et al., Radiation stability of nickel doped solar cells, *Phys. Solid State*, 2022, vol. 64, no. 3, p. 154. <https://doi.org/10.1134/S1063783422040011>

15. Ismailov, K.A., Iliev, K.M., Tursunov, M.O. and Ismaylov, B.K., Formation of complexes consisting of impurity Mn atoms and group VI elements in the crystal lattice of silicon, *Semicond. Phys., Quantum Electron. Optoelectron.*, 2021, vol. 24, no. 3, p. 255. <https://doi.org/10.15407/spqeo24.03.255>
16. Ludwig, G.W., Woodbury, H.H. and Carlson, R.O., Spin resonance of deep level impurities in germanium and silicon, *J. Phys. Chem. Solids*, 1959, vol. 8, p. 490.
17. Yunusov, Z.A., Yudashev, S.U., Igamberdiev, K.T., Kwon, Y.H., et al., Ferromagnetic states of *p*-type silicon doped with Mn, *J. Korean Phys. Soc.*, 2014, vol. 64, no. 10, p. 1461. <https://doi.org/10.3938/jkps.64.1461>
18. Bakhadir khanov, M.K., Isamov, S.B., Zikrillaev, N.F., Iliev, Kh.M., et al., Functional capabilities of silicon with nanoclusters of manganese atoms, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2020, vol. 56, no. 6, p. 734.
19. Bakhadyrkhanov, M.K., Isamov, S.B., Zikrillaev, N.F. and Tursunov, M.O., Anomalous photoelectric phenomena in silicon with nanoclusters of manganese atoms, *Semiconductors*, 2021, vol. 55, no. 6, p. 542.
20. Bakhadyrkhanov, M.K., Mavlonov, G.Kh., Isamov, S.B., Iliev, Kh.M., et al., Transport properties of silicon doped with manganese via low-temperature diffusion, *Inorg. Mater.*, 2011, vol. 47, no. 5, p. 479.
21. Bakhadyrkhanov, M.K., Iliev, Kh.M., Mavlonov, G.Kh., Ayupov, K.S., et al., Silicon with magnetic nanoclusters of manganese atoms as a new ferromagnetic material, *Techn. Phys.*, 2019, vol. 64, no. 3, p. 385. <https://doi.org/10.1134/S1063784219030046>
22. Ismaylov, B.K., Zikrillayev, N.F., Ismailov, K.A. and Kenzhaev, Z.T., Clusters of impurity nickel atoms and their migration in the crystal lattice of silicon, *Phys. Sci. Technol.*, 2023, vol. 10, no. 1-2, p. 13. <https://doi.org/10.26577/phst.2023.v10.i1.02>
23. Rinkevich, A.B., Korolev, A.V., Samoylovich, M.I., Kleshcheva, S.M., et al., Magnetic properties of 3D nanocomposites consisting of an opal matrix with embedded spinel ferrite particles, *Techn. Phys.*, 2016, vol. 61, no. 2, p. 194. <https://doi.org/10.1134/S1063784216020183>
24. Tiecheng, L., Congxiao, L., Jihong, Ch., Guoliang, P., et al., Improving room-temperature ferromagnetism in Mn-implanted Si by high-temperature annealing, *IEEE Trans. Magnetics*, 2015, vol. 51, no. 6, art. ID 2400204. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2014.2375852>

Summary

The study of the ferromagnetic properties of silicon diffusion-doped with manganese impurity atoms makes it possible to determine the magnetic properties of this material. Depending on the technology of obtaining such samples, manganese may be located predominantly in the nodes or interstices of the silicon crystal lattice. It has been established that observations of the ferromagnetic properties of silicon are mainly related to the concentration of holes and the exchange interaction of holes in silicon. The study showed that the *d*-shell of manganese atoms can be filled with electrons, which leads to the appearance of the magnetic property of silicon doped with manganese atoms. The obtained research results showed a possibility to obtain a magnetic material with ferromagnetic properties based on silicon doped with manganese impurity atoms, which can be widely used in the creation of spintronic devices in magnetoelectronics.

Keywords: silicon, manganese, diffusion, nanocluster, impurity, hysteresis