

## Кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца — новый класс фотомангнитных материалов

© М.К. Бахадырханов, Х.М. Илиев, Г.Х. Мавлонов, К.С. Аюпов, С.Б. Исамов, С.А. Тачилин

Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,  
100095 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: giyosiddin-m@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 13 мая 2018 г.)

Впервые установлена существенная фоточувствительность отрицательного магнитосопротивления (ОМС) в кремнии с магнитными нанокластерами атомов марганца при освещении как фоновым, так и ИК-светом (до  $\lambda = 3 \mu\text{m}$ ) при комнатной температуре. Обнаружено, что освещение приводит к существенному уменьшению величины ОМС, т.е. наблюдается эффект гашения ОМС, а при более высокой интенсивности освещения происходит инверсия знака магнитосопротивления. Установлены закономерности изменения величины ОМС и условий инверсии знака магнитосопротивления.

DOI: 10.21883/JTF.2019.03.47179.184-18

### Введение

Управление магнитными свойствами полупроводниковых материалов при помощи их освещения как фоновым светом, так и светом с определенной длиной волны, представляет большой научный и практический интерес. Прежде всего, это связано с возможностью создания принципиально нового класса фотомангнитных приборов, а также развития нового научного направления — фотоспинтроники. Как показывает анализ магнитных свойств существующих полупроводниковых материалов, легированных парамагнитными примесями, а также других магнитных материалов, магнитосопротивление в них практически не зависит от величины освещенности [1–3]. В этом плане кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца является новым и очень перспективным фотомангнитным материалом.

### Теоретический анализ

В работах [4–6] при исследовании состояния атомов марганца в кремнии методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) было показано, что при определенных термодинамических условиях легирования эти примесные атомы создают нанокластеры, состоящие из четырех атомов марганца, находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях вокруг атомов бора в решетке кремния. Нами на основе разработанной технологии низкотемпературного диффузионного легирования [7] были определены оптимальные условия легирования, позволяющие обеспечить максимальное участие введенных примесных атомов в формирование нанокластеров по всему объему материала. Наличие нанокластеров в решетке кремния было многократно подтверждено проводимыми исследованиями с помощью методов ЭПР и атомной силовой микроскопии (АСМ), а также рентгеноструктурным анализом (рис. 1). Сверх-

тонкие спектры ЭПР, состоящие из 21 линии (рис. 1, а) однозначно свидетельствуют о наличии нанокластеров, содержащих в своем составе четыре атома марганца ( $\text{Mn}_4$ ). Эти результаты являются прямым доказательством образования магнитных кластеров примесных атомов в решетке кремния [8–10]. Примесные атомы марганца являются парамагнитными центрами со спином  $S = 5/2$  ( $3d^5 4s^0$ ), и в зависимости от условий легирования могут находиться в кристаллической решетке кремния в состояниях  $\text{Mn}^0$  ( $3d^5 4s^2$ ),  $\text{Mn}^+$  ( $3d^5 4s^1$ ),  $\text{Mn}^{++}$  ( $3d^5 4s^0$ ) или  $[\text{MnB}]^+$ .

Если учесть, что атомы марганца в кремнии создают два донорных энергетических уровня  $E_1 = E_C - 0.27 \text{ eV}$  и  $E_2 = E_C - 0.5 \text{ eV}$  [11], то в компенсированных образцах  $p\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с  $\rho = (5-10) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ , в которых энергия Ферми равна  $E_F = E_V + (0.38-0.45) \text{ eV}$ , все введенные атомы марганца в основном находятся в двукратно положительно ионизованном состоянии  $\text{Mn}^{++}$ .

Эти данные дают полное основание считать, что основная часть нанокластеров имеет мощный магнитный момент со спином ( $S_{(\text{Mn})_4} = 4 \cdot \frac{5}{2} = 10$ ) и максимальную кратность заряда, т.е.  $[(\text{Mn})_n^{+8}\text{B}^{-1}]^{+7}$  и  $[(\text{Mn})_n^{+7}\text{B}^{-1}]^{+6}$ , но появление обратного магнитосопротивления (ОМС) и его величина связаны с одновременным изменением мощного магнитного момента и зарядового состояния нанокластеров.

В работах [9,12] было установлено, что образцы кремния с магнитными нанокластерами атомов марганца, полученные по новой технологии, обладают большей фоточувствительностью, чем компенсированный кремний, легированный марганцем по обычной технологии [13].

### Экспериментальная часть

Для получения образцов кремния с магнитными нанокластерами по разработанной нами низкотемпературной поэтапной диффузии был использован монокристалличе-

ский кремний  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $\rho = 3 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Сущность нового способа легирования заключается в проведении диффузии поэтапно с определенной скоростью повышения температуры. Показано, что этот способ не только позволяет осуществить максимальное участие введенных атомов в формировании нанокластеров, но также обеспечивает равномерное распределение магнитных нанокластеров по всему объему материала. Это дает полное основание считать, что экспериментальные величины энергии активации диффузии и

соответственно температурную зависимость диффузии  $D = D_0 \exp(-\frac{E_0}{kT})$ , а также растворимость примесей, полученных на основе высокотемпературной диффузии, нельзя использовать в условиях низкотемпературной диффузии, а процесс диффузии при этом существенно ускоряется, что полностью подтверждает предположение о вынужденной диффузии примесных атомов по междоузлиям.

После проведенной диффузии, управляя условиями легирования, был получен кремний с удельным сопротивлением  $\rho = 10^3 - 4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$   $p$ -типа проводимости при  $T = 300 \text{ K}$ .

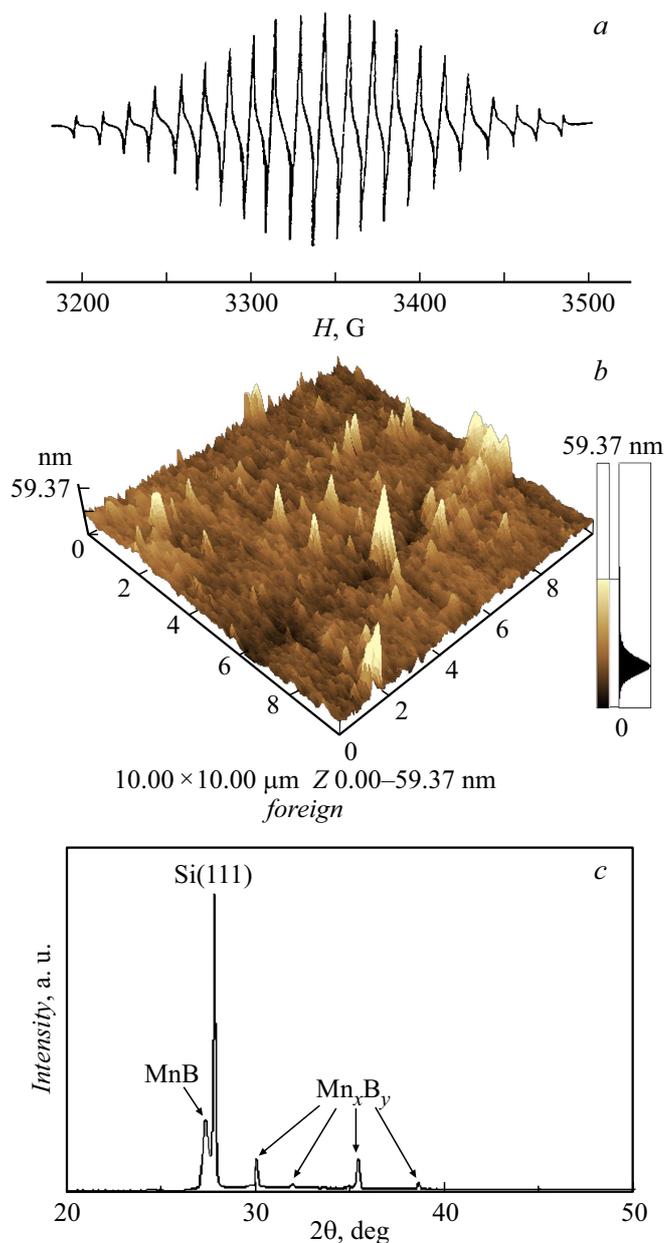
Для исследования влияния фонового света на величину и характер ОМС в исследуемых образцах была создана специальная установка, позволяющая регулировать в широком диапазоне интенсивность освещения, величину магнитного и электрического полей, а также температуру.

Исследование влияния ИК-света на ОМС в образцах проводилось на установке ИКС-21. Для предотвращения попадания фонового света в окошке криостата был установлен фильтр из полированного кремния толщиной  $400 \mu\text{m}$ . При этом мощность излучения в исследуемом интервале спектра поддерживалась постоянной на уровне  $10^{-5} \text{ W/cm}$ .

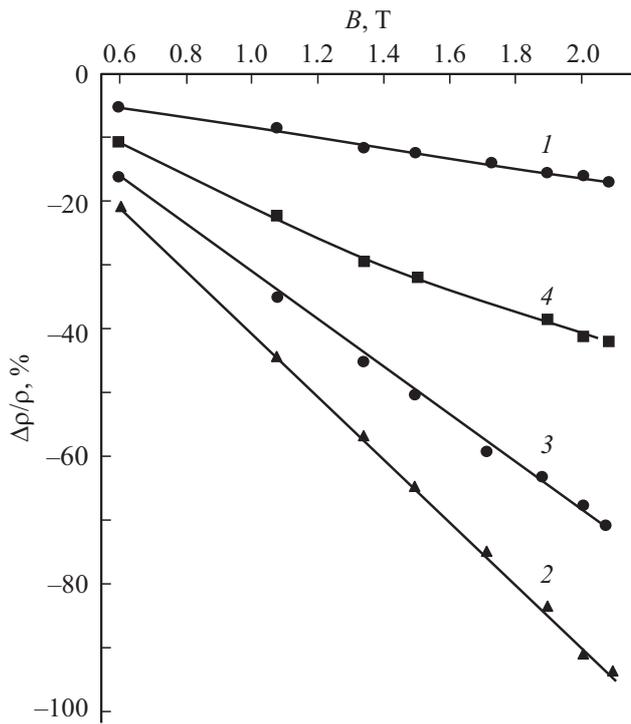
## Результаты и их обсуждения

Результаты исследования показали, что в полученных образцах при комнатной температуре наблюдается достаточно высокое ОМС, величина ОМС в этих образцах существенно зависит от их электрических параметров независимо от величины магнитного поля, и во всех случаях наблюдается линейный характер зависимости ОМС от величины магнитного поля (рис. 2). Эти результаты показывают, что, управляя электрическими параметрами образцов, можно в широком интервале варьировать ОМС. Как видно, аномально высокие величины ОМС наблюдаются в образцах с  $\rho = (5-7) \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ .

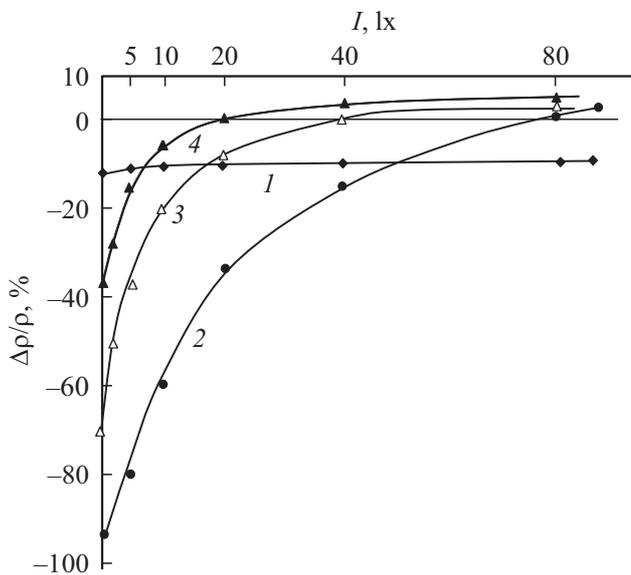
На рис. 3 представлена зависимость различных величин ОМС в полученных образцах от интенсивности фонового освещения. Эти результаты показывают, что освещение приводит к уменьшению величины ОМС, т.е. практически наблюдается эффект гашения ОМС фоновым светом. Как видно, в образцах с максимальной величиной ОМС (кривая 2) с ростом интенсивности освещения ( $I$ ) величина ОМС существенно уменьшается, а при  $I = 80 \text{ lx}$  происходит инверсия знака магнитосопротивления — переход от ОМС к положительному магнитосопротивлению (ПМС), величина которого достаточно низка ( $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 5-7\%$ ), и оно практически не зависит от освещения. Таким образом, в интервале  $I = 0-80 \text{ lx}$  величина ОМС уменьшается от 100 до нуля. Это показывает, что кремний с магнитными нанокластерами обладает уникальными свойствами, которые позволяют управлять магнитными свойствами этого матери-



**Рис. 1.** *a* — спектр ЭПР-нанокластера, состоящий из четырех атомов марганца в кремнии; *b* — изображение нанокластеров примесных атомов марганца в кремнии, полученное на силовом атомном микроскопе; *c* — рентгенографическое изображение магнитных кластеров.



**Рис. 2.** Зависимость магнитосопротивления от магнитного поля в образцах *p*-типа с нанокластерами при  $T = 300$  К: 1 —  $\rho = 8 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 2 —  $\rho = 7 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 3 —  $\rho = 2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 4 —  $\rho = 4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ .



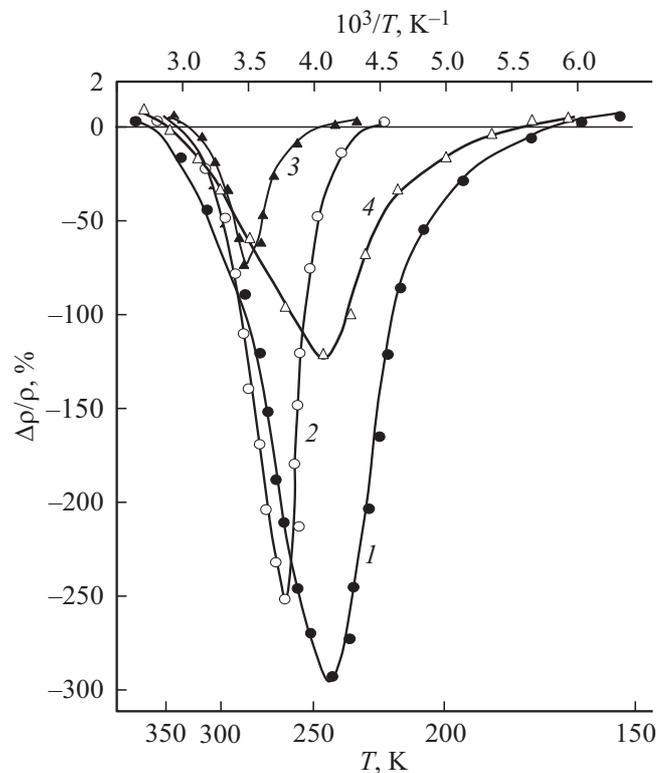
**Рис. 3.** Зависимость магнитосопротивления от интенсивности освещения в образцах  $\text{Si}(\text{B}, \text{Mn})$  *p*-типа с различным удельным сопротивлением: 1 —  $\rho = 8 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 2 —  $\rho = 7 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 3 —  $\rho = 2 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 4 —  $\rho = 4 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  при  $T = 300$  К.

ала при помощи фонового освещения. С уменьшением начальной величины ОМС в образцах характер его

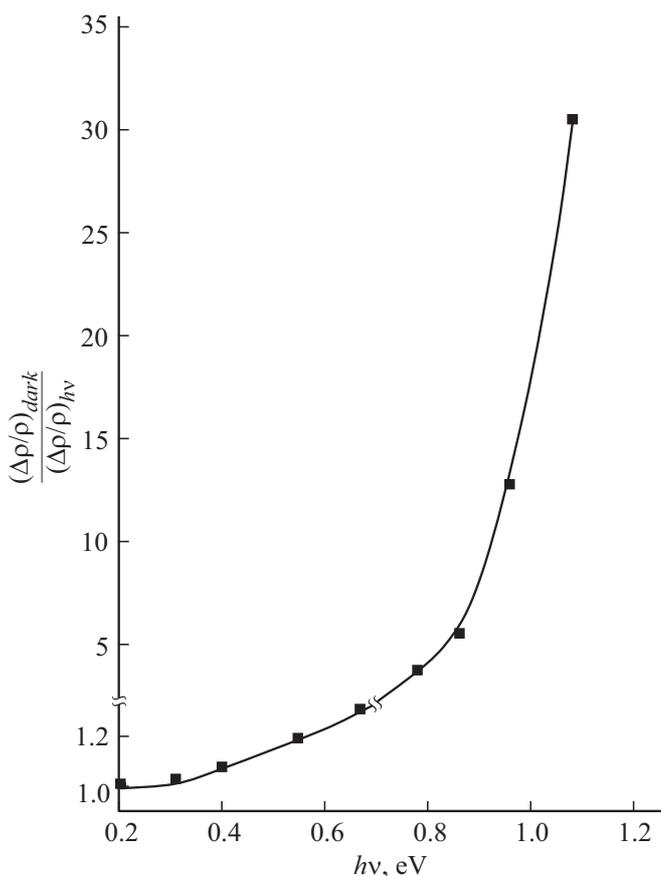
изменения от интенсивности освещения сохраняется, но величина интенсивности освещения, при которой происходит инверсия знака магнитосопротивления, сдвигается в сторону меньших величин (кривые 3, 4). В образцах с величиной ОМС меньше 15% влияние освещения на ОМС практически отсутствует (кривая 1).

Таким образом, эти результаты показывают, что при помощи освещения можно в широком интервале управлять не только магнитными свойствами кремния, но и инверсией знака магнитосопротивления и величиной ОМС в образцах.

Очень интересные результаты были получены при исследовании температурной зависимости ОМС в образцах при различных интенсивностях освещения (рис. 4). Как видно, с понижением температуры ( $T < 300$  К) величина ОМС существенно увеличивается и достигает своего максимального значения при  $T = 240\text{--}250$  К ( $\frac{\Delta\rho}{\rho} = 300\%$ ). Дальнейшее снижение температуры приводит к быстрому уменьшению ОМС, а при  $T = 170\text{--}175$  К происходит инверсия знака магнитосопротивления, т. е. ОМС переходит в ПМС, величина которого слабо зависит от температуры (кривая 1). Эти результаты показывают еще одну особенность ОМС в кремнии с магнитными нанокластерами, отличающую данный материал от других магнитных полупроводников, где имеет место монотонное увеличение величины ОМС с понижением температуры [14,15].



**Рис. 4.** Зависимости магнитосопротивления от температуры в образцах  $\text{Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с  $\rho = 7 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ : 1 — темновая; 2 —  $I = 10$  lx; 3 —  $I = 40$  lx при  $B = 2$  Т; 4 — темновая при  $B = 1$  Т.



**Рис. 5.** Спектральная зависимость кратности уменьшения ОМС под действием ИК-света  $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{h\nu}$  относительно темного значения ОМС  $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{dark}$  в образцах Si(B, Mn) *p*-типа с  $\rho = 7 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Температурный ход ОМС в образцах при их освещении приводит к следующим интересным явлениям. Первое — эффект гашения ОМС после освещения образцов сохраняется при всех исследуемых температурах. Второе — существенное смещение температуры в сторону более низких величин, при которых наблюдается максимальное ОМС. Третье — существенно сужается температурная область существования ОМС. Четвертое — наблюдается двойная инверсия знака магнитосопротивления как при высоких, так и при низких температурах (кривые 2–4).

Таким образом, можно утверждать, что одновременное действие температуры и освещения достаточно низкой интенсивности существенно расширяет функциональные возможности использования кремния с магнитными нанокластерами в электронике.

Результаты исследования показали, что влияние ИК-света на ОМС начинается при  $h\nu = 0.4 \text{ eV}$  ( $\lambda = 3 \mu\text{m}$ ). Установлено, что при этом, как и в случае фонового света, величина ОМС уменьшается при освещении ИК-светом, т.е. имеет место ИК-гашение ОМС. Кратность

гашения ОМС

$$k = \left[ \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} \right)_{dark} / \left( \frac{\Delta\rho}{\rho} \right)_{h\nu} \right]$$

(где  $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{h\nu}$  — ОМС при освещении образцов ИК-светом с энергией  $h\nu$ , а  $\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)_{dark}$  — ОМС образцов, когда ИК-излучение отсутствует) существенно увеличивается с ростом энергии падающих фотонов (рис. 5). При  $h\nu = 1 \text{ eV}$  ОМС уменьшается примерно в 35 раз при мощности ИК-излучения  $10^{-5} \text{ W/cm}$ . Таким образом, впервые показана существенная спектральная чувствительность магнитосопротивления в полупроводнике, т.е. в кремнии с магнитными нанокластерами.

## Заключение

Полученные экспериментальные данные показывают, насколько перспективно формирование магнитных нанокластеров на основе парамагнитных примесных атомов в кристаллической решетке кремния. В результате исследования установлено, что увеличение концентрации магнитных нанокластеров в кристаллической решетке кремния существенно усиливает наблюдаемые эффекты и расширяет область их существования как при фоновом освещении, так и в ИК-области спектра. При этом следует отметить, что наблюдаемые фотомагнитные явления имеют место только в образцах с магнитными нанокластерами. В образцах, где атомы марганца не формируют магнитные нанокластеры, представленные фотомагнитные явления отсутствуют, в данном материале наблюдается только слабое ПМС.

Можно сделать вывод, что формирование магнитных нанокластеров атомов марганца в кремнии не только выявляет аномально большое ОМС при комнатной температуре, но и раскрывает еще не известные грани магнитных нанокластеров — магнитных квантовых точек, свойства которых только начинают исследовать, а кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца является новым перспективным фотомагнитным материалом, обладающим уникальными функциональными возможностями и физическими свойствами.

## Список литературы

- [1] Солин Н.И., Ромашев Л.Н., Наумов С.В., Саранин А.А., Зотов А.В., Олянич Д.А., Котляр В.Г., Утас О.А. // ЖТФ. 2016. Т. 86. Вып. 2. С. 78–84.
- [2] Аронзон Б.А., Драченко А.Н., Рывков В.В., Леотин Ж. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 7. С. 819–823.
- [3] Воронина Т.И., Лагунова Т.С., Михайлова М.П., Моисеев К.Д., Липаев А.Ф., Яковлев Ю.П. // ФТП. 2006. Т. 40. Вып. 5. С. 519–535.
- [4] Ludwig G.W., Woodbury H.H., Carlson R.O. // J. Phys. Chem. Sol. 1959. Vol. 8. P. 490.

- [5] Фистуль В.И., Казакова В.М., Бобриков Ю.А., Рябцев А.В., Абдурахманов К.П., Зайнабидинов С., Камиров Т.С., Утамуралова Ш.Б. // ФТП. 1982. Т. 16. Вып. 5. С. 939–941.
- [6] Kreissl J., Gehlhoff W. // Phys. Stat. Sol. B. 1988. Vol. 145. P. 609–616.
- [7] Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Илиев Х.М., Мавлонов Г.Х., Саттаров О.Э. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 16. С. 11–18.
- [8] Бахадырханов М.К., Мавлонов Г.Х., Исамов С.Б., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Сапариязова З.М., Тачилин С.А. // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 545–550.
- [9] Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Исамов С.Б. // Микроэлектроника. 2010. Т. 39. № 6. С. 426–429.
- [10] Yunusov Z.A., Yuldashev Sh.U., Igamberdiev Kh.T., Kwon Y.H., Kang T.W., Bakhadyrkhanov M.K., Isamov S.B., Zikrillaev N.F. // J. Korean Phys. Society. 2014. Vol. 64. N 10. P. 1461–1465.
- [11] Абдурахманов К.П., Лебедев А.А., Крейсль Й., Утамуралова Ш.Б. // ФТП. 1985. Т. 19. Вып. 2. С. 213–216.
- [12] Bakhadyrkhanov M.K., Isamov S.B. // Appl. Sol. Energ. 2014. Vol. 50. N 2. P. 61–63.
- [13] Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
- [14] Бойков Ю.А., Клаесон Т. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 2. С. 274–280.
- [15] Лагунова Т.С., Воронина Т.И., Михайлова М.П., Моисеев К.Д., Самохин Е., Яковлев Ю.П. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 8. С. 905–911.