

УДК 621.315.592

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФФУЗИИ

© 2021 г. М. К. Бахадирханов¹, Х. М. Илиев¹, М. О. Турсунов²*,
С. Б. Исамов¹, С. В. Ковешников¹, М. Х. Маджитов¹

¹Ташкентский государственный технический университет, ул. Университетская, 2, Ташкент, 100095 Узбекистан

²Термезский государственный университет, Баркамол авлод, 43, Термез, 190111 Узбекистан

*e-mail: mtursunov@tersu.uz

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 01.02.2021 г.

Изучены свойства кремния марки КДБ-5, легированного марганцем методом диффузии в области температур 1100–1300°C. Показано, что с повышением температуры диффузии в области 1175–1300°C происходит уменьшение концентрации электроактивных атомов марганца и при $t = 1300^\circ\text{C}$ их количество становится значительно меньше, чем концентрация исходной примеси бора. Это может быть связано с образованием электронейтральных квазимолекулярных комплексов между атомами кислорода и марганца, находящимися в соседних узельных состояниях. При образовании электронейтральных комплексов формируются тетраэдрические ячейки типа $\text{Si}_2\text{O}_4\text{Mn}$ в решетке кремния, слабо нарушающие ее периодичность, но существенно отличающиеся по свойствам от элементарной ячейки кремния. Природа химической связи в них ионно-ковалентная, энергия связи электрона иная. При увеличении концентрации таких тетраэдрических ячеек могут образовываться их комбинации, вплоть до образования нанокристаллов новой фазы, которая будет иметь свои фундаментальные параметры.

Ключевые слова: кремний, диффузия марганца, кислород, электронейтральный комплекс, растворимость

DOI: 10.31857/S0002337X21070010

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–4] показано, что в кремнии, легированном марганцем, наблюдается ряд новых физических явлений: аномально высокая примесная фотопроводимость в области $\lambda = 1.1\text{--}8$ мкм, очень большое отрицательное магнетосопротивление при комнатной температуре, возможность изменения магнетосопротивления материала как собственным, так и примесным ($\lambda = 1\text{--}3$ мкм) светом.

В работах [1–4] диффузия атомов марганца проводилась в области $t = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. При этом авторы утверждают, что максимальная концентрация электроактивных атомов марганца в кремнии составляет $N = 7 \times 10^{15}$ см⁻³, что в 5–6 раз меньше, чем растворимость атомов марганца при данной температуре. В работах [5, 6] при изучении диффузии изотопов марганца ⁶¹Mn установлено, что растворимость марганца с повышением температуры увеличивается по закону $N = 2.5 \times 10^{23} \exp\left(-\frac{2.1}{kT}\right)$ и достигает $N \sim 5 \times$

$\times 10^{16}$ см⁻³. Такие условия диффузии позволяют за счет роста концентрации электроактивных атомов марганца существенно расширить функциональные возможности кремния, легированного марганцем, в области оптоэлектроники и спинтроники.

Целью данной работы является изучение свойств кремния марки КДБ-5, легированного марганцем методом диффузии в области $t = 1100\text{--}1300^\circ\text{C}$, в том числе определение концентрации электроактивных атомов марганца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний (марки КДБ-5) p -типа с $\rho = 5$ Ом см, полученный методом Чохральского (I группа) и бестигельной зонной плавки (II группа). В этих образцах концентрация кислорода N_{O_2} составляла $(5\text{--}6) \times 10^{17}$ и $\sim 10^{16}$ см⁻³ соответственно. Плотность дислокаций – 10^3 см⁻². Размеры образцов $8 \times 4 \times 0.8$ мм. Механическая и химическая обработки для всех образцов были

идентичными. Диффузия марганца проводилась из газовой фазы в откачанных кварцевых ампулах с остаточным давлением не более $p \sim 10^{-4}$ мм рт. ст., в каждой ампуле располагалось по пять образцов для каждой группы. Температура диффузии составляла 1100–1300°C с шагом $\Delta t = 25^\circ\text{C}$, время диффузии $\tau = 1$ ч. В качестве диффузанта был использован металлический марганец с чистотой 99.999%. Диффузия проводилась по технологии [7, 8], позволяющей исключить эрозию поверхности образцов, которая имеет место при обычной технологии диффузии. После легирования марганцем, образцы шлифовались со всех сторон по 50 мкм для удаления поверхностного слоя силицидов марганца.

Электрические параметры образцов определяли методом эффекта Холла, а фотоэлектрические свойства – на установке ИКС-14, снабженной специальным криостатом. Магнитные свойства исследовали в интервале 0–2 Тл. Равномерность легирования проверялась методом послойной шлифовки: с поверхности сошлифовывалось по 50 мкм до половины толщины образцов. Как показали результаты исследования распределения удельного сопротивления методом сопротивления растекания, во всех случаях образцы были равномерно легированы по объему. Для всех образцов контакты наносили методом химического осаждения никеля из гипофосфитного раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены электрические параметры I группы образцов, легированных в интервале температур 1100–1300°C. Видно, что после диффузии при $t = 1100^\circ\text{C}$ образцы сохраняли свой тип проводимости (p -тип), но их удельное сопротивление выросло до $\rho = (5-6) \times 10^3$ Ом см, т.е. получен сильно компенсированный кремний, что и соответствует результатам [9]. В результате диффузии при 1125 и 1150°C образцы изменили тип проводимости на n , удельное сопротивление стало 5×10^3 и 2×10^2 Ом см соответственно. Эти данные показывают, что с повышением температуры диффузии концентрация электроактивных атомов марганца увеличивается. Однако в случае диффузии при 1175 и 1200°C наблюдается обратный эффект: образцы оставались n -типа проводимости, но их удельное сопротивление не уменьшалось, а увеличивалось до 3×10^3 и 4×10^4 Ом см соответственно. При дальнейшем увеличении температуры диффузии в интервале 1225–1300°C происходит инверсия проводимости к исходному p -типу, а удельное сопротивление уменьшается. При $t = 1300^\circ\text{C}$ образцы приобретают исходные параметры: p -тип проводимости, $\rho = 5-7$ Ом см.

Эти данные показывают, что с повышением температуры диффузии в области 1175–1300°C

происходит уменьшение концентрации электроактивных атомов марганца и при $t = 1300^\circ\text{C}$ их количество становится значительно меньше, чем концентрация исходной примеси бора. Однако, согласно результатам [8, 9], растворимость атомов марганца увеличивается с ростом температуры диффузии и достигает своего максимального значения при $t = 1300^\circ\text{C}$. Чтобы убедиться в том, что это аномальное поведение марганца не связано с генерацией термодоноров, изучено влияние отжига в интервале 1100–1300°C для образцов без марганца (при таких же условиях термообработки и скорости охлаждения). Как видно из табл. 1, в таких образцах не происходит существенного изменения электрических параметров, что свидетельствует о достаточно низкой концентрации термодоноров, генерируемых в таких условиях термоотжига. Поэтому мы предполагаем, что аномальное поведение концентрации электроактивного марганца в кремнии в процессе диффузии при $t = 1175-1300^\circ\text{C}$ может быть связано с изменением состояния атомов марганца в решетке кремния. Это предположение подтверждают следующие экспериментальные данные.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости фотопроводимости (ФП) образцов p -типа с одинаковым удельным сопротивлением ($\rho = (5-6) \times 10^3$ Ом см), полученных при температуре диффузии $t = 1100^\circ\text{C}$ (кривая 1) и 1225°C (кривая 2). Видно, что зависимости существенно различаются как по энергии квантов начала фотоответа, так и по фоточувствительности в исследуемой области спектра.

Магнетосопротивление вышеуказанных образцов представлено на рис. 2. В образцах, легированных при $t = 1100^\circ\text{C}$, наблюдается аномально большое отрицательное магнетосопротивление при $T = 300$ К, которое соответствует результатам работы [10], а в образцах с таким же удельным сопротивлением, но полученных при диффузии при $t = 1225^\circ\text{C}$, наблюдается лишь небольшое положительное магнетосопротивление.

Как видно из табл. 1, подвижность дырок в образцах, полученных при $t = 1100^\circ\text{C}$, имеет аномально малые значения $\mu_p = 80-90$ см²/(В с), а в образцах, легированных при $t = 1225^\circ\text{C}$, $\mu_p = 250-290$ см²/(В с).

Авторы работы [11], которые получили в образцах кремния, легированного марганцем при $t = 1050-1100^\circ\text{C}$, высокую примесную ФП в области $\lambda = 1.5-8$ мкм, аномально большое ОМС при $T = 300$ К, а также малые значения подвижности дырок в компенсированных образцах, объясняют эти явления формированием многозарядных нанокластеров, состоящих из четырех атомов марганца в состоянии двукратной ионизации (Mn^{2+}) и находящихся в ближайших межузельных поло-

Таблица 1. Электрические параметры I группы образцов, легированных в интервале температур 1100–1300°C (исходный материал – монокристаллический кремний марки КДБ-5 *p*-типа с $\rho = 5$ Ом см, полученный методом Чохральского)

$t, ^\circ\text{C}$	Тип проводимости	ρ , Ом см	μ , см ² /(В с)	n , см ⁻³
Исходный образец	<i>p</i>	5.5	250	4.5×10^{15}
1100	<i>p</i>	$(4-8) \times 10^3$	90–110	$(1.6-1.8) \times 10^{13}$
	<i>p</i>	5.2	225	3.5×10^{15}
1125	<i>n</i>	$(3-4) \times 10^3$	900–930	2×10^{12}
	<i>p</i>	6	241	4.2×10^{15}
1150	<i>n</i>	$(2.3-3) \times 10^2$	1000–1050	$(2.5-1.6) \times 10^{13}$
	<i>p</i>	10	214	1.9×10^{15}
1175	<i>n</i>	$(2.1-3) \times 10^3$	1090–1120	2.2×10^{12}
	<i>p</i>	11	245	1.2×10^{15}
1200	<i>n</i>	$(1.5-2) \times 10^4$	1100–1120	4×10^{11}
	<i>p</i>	5.5	285	3.9×10^{15}
1225	<i>p</i>	$(5-7) \times 10^3$	210	5×10^{12}
	<i>p</i>	5.4	235	4.9×10^{15}
1250	<i>p</i>	$(2-2.1) \times 10^2$	220–250	$(1.2-4) \times 10^{14}$
	<i>p</i>	6	275	3.7×10^{15}
1275	<i>p</i>	25–40	250–260	$(3.8-4.1) \times 10^{14}$
	<i>p</i>	5.6	215	5.8×10^{15}
1300	<i>p</i>	5–7	260–270	$(3.5-3.8) \times 10^{15}$
	<i>p</i>	5.9	221	4.8×10^{15}

Примечание. Под чертой приведены данные для нелегированных образцов.

жениях в решетке кремния вокруг атома бора. Полученные нами результаты при легировании кремния марганцем в области температур 1200–1300°C позволяют предполагать, что в таких условиях кластеры или не формируются, или разрушаются – следовательно, их концентрация становится достаточно низкой.

Тогда возникает вопрос, что происходит с атомами марганца в решетке кремния при их диффузии в области температур 1170–1300°C.

Мы предполагаем, что поведение атомов марганца может быть связано с образованием электронейтральных комплексов с ионно-ковалентной связью между атомами кислорода и марганца. Подтверждением этого предположения могут служить следующие факты.

Как показано в работе [12], в кремнии, легированном серой (селеном) и марганцем, происходит образование электронейтральных комплексов. Оптимальные температуры формирования

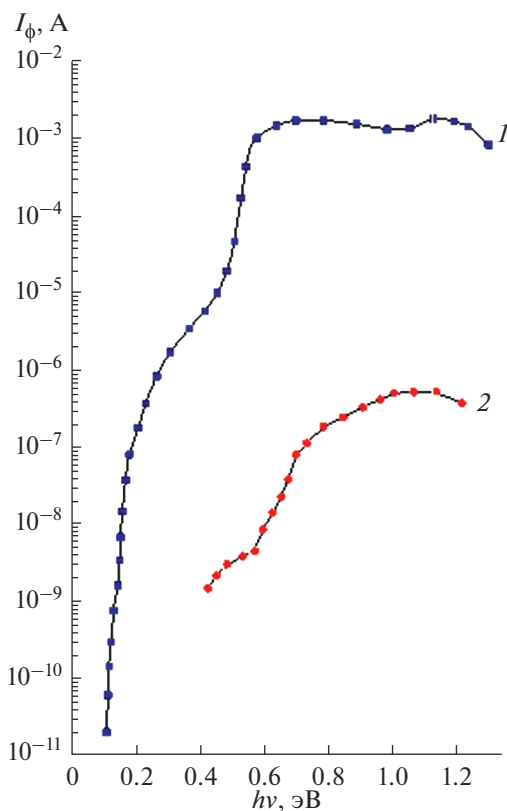


Рис. 1. Спектральные зависимости ФП образцов кремния ($\rho = 4 \times 10^3$ Ом см, $E = 5$ В/см, $T = 100$ К), легированных Mn при $t = 1100$ (1), 1225°C (2).

таких комплексов MnS и MnSe составляют 1100 и 820°C соответственно.

Как видно из табл. 2, в образцах II группы, т.е. в случае кремния, полученного методом бестигельной зонной плавки с концентрацией кислорода $N_{\text{O}_2} \leq 10^{16}$ см $^{-3}$, легированных марганцем в тех же условиях, как и I группа, получаются иные результаты. В интервале температур диффузии 1200 – 1300°C образцы получаются n -типа, но удельное сопротивление с повышением температуры диффузии несколько увеличивается. Таким образом, в этих образцах не происходит инверсии знака проводимости с ростом температуры диффузии. Это может быть связано с тем, что при более высоких температурах диффузии (1250 – 1300°C) концентрации атомов марганца больше, чем концентрация кислорода в кремнии, т.е. часть атомов марганца остаются не связанными в комплексы и определяют электрические свойства материала.

Как известно [13], максимальная скорость генерации термодоноров в кремнии достигается при отжиге в диапазоне температур 450 – 500°C . Поэтому нами исследовалось влияние отжига при таких температурах (в течение $\tau = 1$ – 10 ч) на параметры контрольных (нелегированных) об-

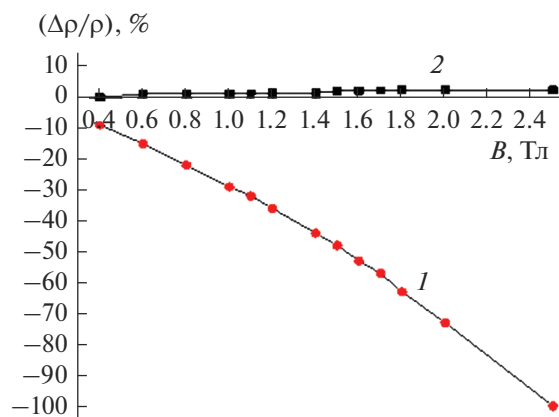


Рис. 2. Магнетосопротивление в образцах с одинаковыми электрофизическими параметрами, легированных Mn при $t = 1100$ (1), 1225°C (2).

разцов p -типа с $\rho = 5$ Ом см и образцов, легированных Mn при $t = 1300^\circ\text{C}$ (которые приобрели после легирования Mn параметры (табл. 1, последняя строка), близкие к исходным). Исходные образцы после дополнительного отжига использовались как контрольные для сравнения.

Результаты этих исследований представлены на рис. 3. В контрольных образцах, отожженных в течение $\tau > 5$ ч, наблюдается повышение удельного сопротивления, что свидетельствует о генерации термодоноров (кривая 1). В то же время электрические параметры образцов, легированных марганцем, остаются практически без изменений (кривая 2). Это свидетельствует о низкой концентрации межзельного кислорода в этих образцах.

На основе полученных результатов мы предлагаем, что происходит формирование электронейтральных комплексов за счет взаимодействия между атомами марганца и кислорода. В использованных условиях диффузии возможно как узельное, так и межзельное расположение атомов марганца и кислорода.

В первом случае атомы марганца и кислорода находятся в соседних узлах решетки кремния (рис. 4а). При этом атомы кислорода и марганца образуют устойчивые комплексы с ионно-ковалентной связью. Доказательством этой возможности могут служить следующие факты.

При высоких температурах отжига $t > 1250^\circ\text{C}$ концентрация вакансий существенно увеличивается, это стимулирует переход атомов кислорода и марганца из межзельного состояния в узел. Этот процесс начинается вблизи 1150°C и должен достичь максимума при $t = 1300^\circ\text{C}$. В результате формирования электронейтральных комплексов создаются новые тетраэдрические ячейки типа Si_2OMn , которые не нарушают тетраэдрическую решетку кремния и одновременно обеспечивают более выгодное термодинамическое состояние

Таблица 2. Электрические параметры II группы образцов, легированных в интервале температур 1100–1300°C (исходный материал – монокристаллический кремний марки КДБ-5 *p*-типа с $\rho = 5$ Ом см, полученный методом бестигельной зонной плавки)

$t, ^\circ\text{C}$	Тип проводимости	ρ , Ом см	μ , см ² /(В с)	n , см ⁻³
Исходный образец	<i>p</i>	5.5	250	4.5×10^{15}
1100°C	<i>p</i>	5×10^3	100	1.25×10^{13}
	<i>p</i>	5.2	225	3.5×10^{15}
1125°C	<i>n</i>	$(4-4.2) \times 10^3$	870	2.3×10^{12}
	<i>p</i>	6	241	4.2×10^{15}
1150°C	<i>n</i>	$(2.7-3) \times 10^2$	950	2.5×10^{13}
	<i>p</i>	15	214	1.9×10^{15}
1175°C	<i>n</i>	$(1.8-2) \times 10^2$	1000–1050	3.1×10^{13}
	<i>p</i>	21	245	1.2×10^{15}
1200°C	<i>n</i>	$(3-4) \times 10^2$	1100	1.6×10^{13}
	<i>p</i>	5.5	285	3.9×10^{15}
1225°C	<i>n</i>	$(5-6) \times 10^2$	1150	9×10^{12}
	<i>p</i>	5.4	235	4.9×10^{15}
1250°C	<i>n</i>	$(1.5-2) \times 10^2$	1050	$(12.7-2) \times 10^{13}$
	<i>p</i>	6	275	3.7×10^{15}
1275°C	<i>n</i>	$(8-4) \times 10^2$	1100	7.1×10^{12}
	<i>p</i>	5.6	215	5.8×10^{15}
1300°C	<i>n</i>	$(1.2-1.5) \times 10^3$	1100	4.5×10^{12}
	<i>p</i>	5.9	221	4.8×10^{15}

Примечание. Под чертой приведены данные для нелегированных образцов.

системы, чем то, когда атомы О и Mn находятся в междоузлиях, создавая вокруг себя как деформационный, так и электрический потенциалы.

Второй вариант – электронейтральные комплексы формируются из междоузельных атомов кислорода и марганца (рис. 4б), что также обеспечивает уменьшение концентрации электроактивных атомов марганца. Если действительно существует взаимодействие между междоузельными атомами марганца и кислорода, то этот процесс должен существовать во всем интервале температур диффузии (1000–1300°C), а не только при вы-

соких температурах. Также следует отметить, что при формировании электронейтральных комплексов с участием междоузельных атомов марганца и кислорода может произойти деформация решетки из-за значительного ионного радиуса заряженного марганца или кислорода. Поэтому мы считаем, что механизм формирования электронейтральных комплексов из примесных атомов, находящихся в соседних узельных состояниях, более вероятен.

Третий механизм уменьшения концентрации электроактивных атомов марганца с ростом тем-

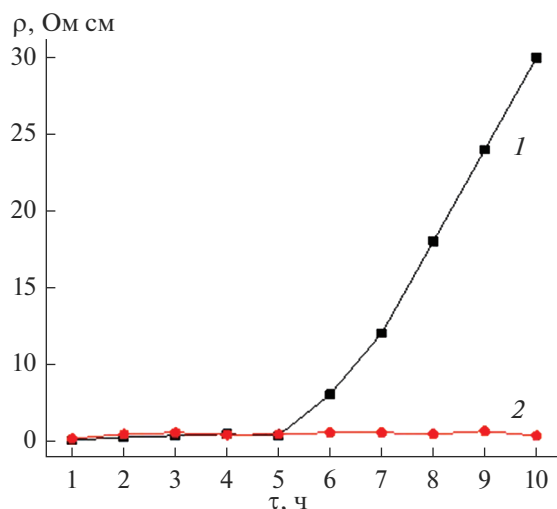


Рис. 3. Влияние времени термоотжига на удельное сопротивление: 1 – контрольный образец после дополнительного отжига 450–500°C (исходный кремний, не подвергавшийся термообработке при температуре диффузии марганца 1300°C), 2 – легированный марганцем при $t = 1300^\circ\text{C}$.

пературы диффузии может заключаться в процессе компенсации доноров межузельных атомов марганца возникающими при термообработке акцепторами. Потенциально такими акцепторами могут быть атомы марганца, находящиеся в узельных положениях [14].

Концентрация таких атомов также будет расти с ростом температуры диффузии за счет усиления генерации вакансий в решетке кремния. Однако в известных нам работах такая самокомпенсация не наблюдалась.

Кроме того, в этом случае сложно объяснить несомненную роль атомов кислорода в этом процессе.

Еще один потенциально возможный механизм – образование сложных комплексов из атомов кремния, кислорода и марганца, проявляющих акцепторные свойства. О существовании таких комплексов нам также ничего не известно.

Возможные структуры комплексов марганец–кислород. С формальной точки зрения, такие образования могут иметь состав $\text{Mn}_m\text{O}_n\text{Si}_k$ (где k определяется необходимостью “достройки” такого комплекса до тетраэдрической решетки кремния) с различными возможными зарядовыми состояниями всех атомов. При этом должны удовлетворяться следующие требования: тетраэдричность окружающих связей с решеткой, отсутствие механических напряжений и наличие таких электронных конфигураций входящих атомов, которые обеспечат стабильные химические связи внутри комплекса.

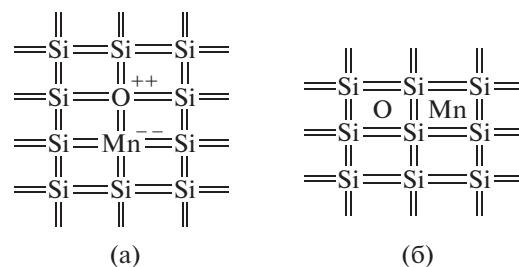


Рис. 4. Возможные варианты образования комплексов кислород–марганец в решетке кремния: атомы кислорода и марганца находятся в соседних узлах решетки кремния (а), в междоузлиях решетки кремния (б).

Для простейшего случая, когда $m = n = 1$, комплекс марганец–кислород формально может иметь структуры $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{2-}$, Mn^+O^- , Mn^0O^0 , Mn^-O^+ , $\text{Mn}^{2-}\text{O}^{2+}$, дополненные необходимым количеством атомов кремния k для достройки решетки.

Необходимо особо подчеркнуть, что в таких комплексах обычные понятия о валентности ионов и их электроотрицательности могут видоизменяться, так как комплекс это не изолированная молекула марганец–кислород и не кристалл из таких молекул, а часть кристаллической решетки кремния, и должен обеспечиваться минимум свободной энергии системы именно в окружающей кремниевой решетке.

1. Структура $\text{Mn}^{2+}\text{O}^{2-}$. Связь между атомами ионная, что соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. Такая структура соответствует традиционному представлению о химической связи кислорода с металлами. Сумма ионных радиусов O^{2-} (0.14 нм) и Mn^{2+} (0.083 нм) равная 0.223 нм, практически совпадает с двумя ковалентными радиусами кремния 2×0.111 нм, поэтому напряжений в решетке не возникает. Однако в этом случае атом кислорода, имея полностью достроенную (инертную) внешнюю оболочку, не может эффективно взаимодействовать с окружающими тремя атомами кремния, связи которых будут оборваны. Даже если предположить замыкание связей двух атомов кремния на соседа, одна оборванная связь остается, что приведет к возможности отрыва не участвующего в связи электрона и проявлению электрической активности. Марганец в состоянии Mn^{2+} также обладает устойчивой внешней оболочкой, и, соответственно, возникают аналогичные проблемы с внешними решеточными связями.

2. Структура Mn^+O^- . Связь между атомами ионная, что соответствует электроотрицательности этих атомов. В этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (7-электронную) внешнюю оболочку, может эффективно взаимодействовать с одним окружающим атомом кремния, образуя подобие ионной связи кисло-

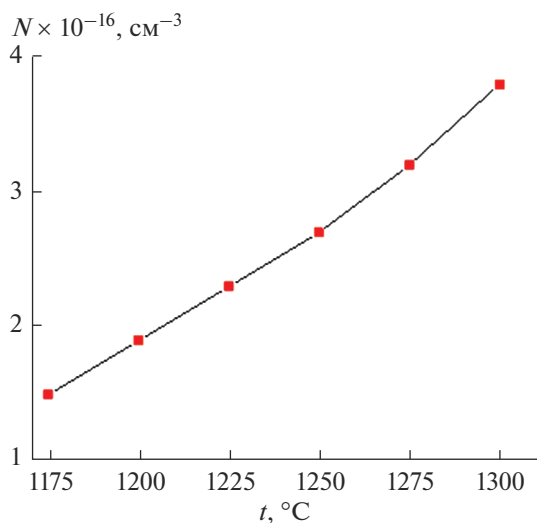


Рис. 5. Температурная зависимость концентрации комплексов.

род—кремний, остальные две связи будут оборваны. Если предположить замыкание связей двух атомов кремния на соседа, то электрическая активность кислорода будет отсутствовать. Марганец в состоянии Mn^+ также имеет один сравнительно слабо связанный электрон и может эффективно взаимодействовать с одним окружающим атомом кремния, образуя подобие ионной связи, остальные две связи будут оборваны. Если предположить замыкание связей двух атомов кремния на соседа, то электрическая активность марганца также будет отсутствовать.

3. *Структура Mn^0O^0 .* Возможный тип связи между атомами ковалентный, что не соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. Однако в этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (6-электронную) внешнюю оболочку, должен проявить свои акцепторные свойства по отношению к окружающим атомам кремния. Марганец в состоянии Mn^0 также не обладает устойчивой внешней оболочкой, и, соответственно, возникают проблемы с внешними связями.

4. *Структура Mn^-O^+ .* Возможный тип связи между атомами ионный, что не соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. В этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (5-электронную) внешнюю оболочку, может эффективно взаимодействовать с тремя окружающими атомами кремния по типу ковалентной связи, два остальных электрона кислорода будут избыточны, создавая возможность электрической активности. Марганец в состоянии Mn^- также не обладает устойчивой внешней оболочкой, и, соответственно, возникает возможность электрической активности.

5. *Структура $\text{Mn}^{2-}\text{O}^{2+}$.* Возможный тип связи между атомами ионный, что не соответствует величинам электроотрицательности этих атомов. В этом случае атом кислорода, имея не полностью достроенную (4-электронную) внешнюю оболочку, может эффективно взаимодействовать с тремя окружающими атомами кремния и марганцем по типу ковалентной связи. Связь $\text{Mn}-\text{O}$ получается ионно-ковалентной. Электрическая активность должна отсутствовать. Марганец в состоянии Mn^{2-} также имеет 4-электронную внешнюю оболочку, обеспечивающую существование тетраэдрических ковалентных связей со своими соседями без образования электрической активности.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что единственно возможной структурой комплекса, обеспечивающей отсутствие электрической активности, тетраэдричность окружающих связей с решеткой и наличие таких электронных конфигураций входящих атомов, которые обеспечат стабильную химическую связь, будет $\text{Mn}^{2-}\text{O}^{2+}$.

Конфигурация Mn^-O^+ из-за наличия двух обрывов тетраэдрических ковалентных связей с решеткой должна быть менее стабильной.

На основе полученных результатов можно утверждать, что в области высоких температур диффузии ($t > 1175^\circ\text{C}$) происходит самоорганизация электронейтральных комплексов, содержащих атомы кислорода и марганца, находящиеся в соседних узельных положениях в решетке кремния. При образовании комплексов формируются новые тетраэдрические ячейки типа Si_2OMn в решетке кремния, существенно отличающиеся по свойствам от ячейки кремния. Природа химической связи в них ионно-ковалентная, кроме того, энергия связи электрона другая. При увеличении концентрации таких элементарных ячеек могут образовываться различные их комбинации вплоть до образования нанокристаллов новой фазы, которая будет иметь свои фундаментальные параметры.

На рис. 5 представлена расчетная температурная зависимость концентрации таких комплексов. Концентрация определялась как разность растворимости атомов Mn в интервале $1175-1300^\circ\text{C}$ и концентрации электроактивных атомов Mn в образцах, полученных после диффузии: $N = N_{\text{Mn}}^0 - N_{\text{Mn}}^1$, где N_{Mn}^0 — растворимость марганца при данной температуре диффузии, N_{Mn}^1 — концентрация электроактивных атомов марганца при этой же температуре. Для компенсированных образцов $N_{\text{Mn}}^1 = p_0 - p_1$, для перекомпенсированных образцов $N_{\text{Mn}}^1 = p_0 + n + f_1(E_1) + f_2(E_2)$, где p_0 — концентрация дырок в исходном материале, p_1 — концентрация дырок в компенсированных образцах, $f_1(E_1)$ — степень заполнения первого энергетического уровня марганца, $f_2(E_2)$ — степень заполне-

ния второго энергетического уровня марганца. Значения ρ_0 , ρ_1 , n , а также $f_1(E_1)$, $f_2(E_2)$ определены при решении уравнения нейтральности с использованием результатов измерения эффекта Холла и значений энергетических уровней марганца в кремнии ($E_1 = E_c - 0.27$ эВ и $E_2 = E_c - 0.5$ эВ) [15, 16]. Как видно из рис. 5, концентрация комплексов с ростом температуры диффузии растет и при 1300°C достигает $N \sim (3-4) \times 10^{16}$ см⁻³, что сравнимо с растворимостью Mn при этой температуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученный кремниевый материал содержит достаточно высокую ($N \sim (3-4) \times 10^{16}$ см⁻³) концентрацию тетраэдрических ячеек типа Si₂OMn в решетке кремния, что представляет собой большой научный и практический интерес.

Исследование путей повышения концентрации подобных бинарных ячеек позволит создать новый класс материалов на основе кремния для оптоэлектронных и фотоэлектрических приборов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахадырханов М.К., Исамов С.Б., Зикриллаев Н.Ф. Фотоприемники ИК-излучения в области $\lambda = 1.5-8$ мкм на основе кремния с многозарядными нанокластерами атомов марганца // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 6. С. 433–435.
2. Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Мавлянов Г.Х., Аюпов К.С., Исамов С.Б., Тачилин С.А. Кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца – новый класс фотомагнитных материалов // Журн. техн. физики. 2019. Т. 89. № 3. С. 421–425.
3. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Исамов С.Б. Отрицательное магнитосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца [Mn]₄ // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 9. С. 1181–1184.
4. Никитин С.А. Гигантское магнитосопротивление // Соросовский образовательный журн. 2004. Т. 8. № 2. С. 92–98.
5. Нианхуа Пенг, Чристонхер Жейнес, Меланиэ Ж. Балией, Дамитха Адикаари, Влад Столожан, Рогер Вэбб П. Имплантация ионов Mn высокой концентрации в Si // Ядерные приборы и методы в области физических исследований. Секция А. 2009. Т. 267. № 8/9. С. 1623–1625. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2009.01.065>
6. Нианхуа Пенг, Чристонхер Жейнес, Русселл М., Гвиллиам, Рогер Вэбб П. О получении высококонцентрированного Mn, легированного Si, методом ионной имплантации: проблема и вызов // Физика процесса. 2012. Т. 32. С. 408–4011. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.577>
7. Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Исамов С.Б., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Сапарниязова З.М., Тачилин С.А. Электрофизические свойства кремния, легированного марганцем методом низкотемпературной диффузии // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 545–550.
8. Зайнобиддинов С.З., Мусаев К.Н., Тургунов Н.А., Тураев А.Р. Механизмы микроассоциации легирующих примесей в Si(Mn) и Si(N) // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 1065–1069.
9. Бахадырханов М.К., Зикриллаев Н.Ф., Ауиров К.С. Оптимальные условия легирования для получения кремния с собственной проводимостью // Приборы. 2018. Т. 221. № 11. С. 40–43.
10. Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Тачилин С.А. Особенности магнетосопротивления в перекompенсированном кремнии, легированном марганцем // Физика и техника полупроводников. 2014. Т. 48. № 8. С. 1014–1016.
11. Бахадырханов М.К., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Аюпов К.С., Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца // Микроэлектроника. 2010. Т. 39. № 6. С. 426–429.
12. Сапарниязова З.М., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Саттаров О.Э., Исмаилов К.А., Норкулов Н. Взаимодействие многозарядных нанокластеров атомов марганца и серы в кремнии // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 4. С. 389–393.
13. Воронков В.В., Воронкова Г.И., Батунина А.В., Головина В.Н., Мильвидский М.Г., Гуляева А.С., Тюрина Н.Б., Арапкина Л.В. Генерация термодоноров в кремнии: влияние собственных межузельных атомов // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 11. С. 50–55.
14. Nakashima H., Hashimoto K. Deep Impurity Levels and Diffusion Coefficient of Manganese in Silicon // J. Appl. Phys. 1991. V. 69. № 3. P. 1440–1445. <https://doi.org/10.1063/1.347285>
15. Абдурахманов К.П., Лебедев А.А., Крейсель Й., Утамуродова Ш.Б. Глубокие уровни в кремнии, связанные с марганцем // Физика и техника полупроводников. 1985. № 19(2). С. 213–216.
16. Абдурахманов К.П., Витман Р.Ф., Куликов Г.С., Лебедев А.А., Утамуродова Ш.Б., Юсупова Ш.А. Диффузионные профили марганца в кремнии с различным содержанием кислорода // Физика и техника полупроводников. 1994. № 28(1). С. 86–90.