

Влияние примесных нано- и микрокластеров на фотоэлектрические и электрофизические свойства кремния

Н. Ф. Зикриллаев^а, К. С. Аюпов^а, Х. Ф. Зикриллаев^а, Н. Норкулов^б, С. Б. Исамов^{а,*},
Б. К. Исмаилов^с, М. М. Шоабдурахимова^а

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

^бНациональный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека, г. Ташкент, 100174, Узбекистан

^сКаракалпакский государственный университет имени Бердаха, г. Нукус, 230100, Узбекистан

*e-mail: isamov.sb@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2025

После доработки 10.10.2025

Принята к публикации 12.10.2025

Проведено комплексное исследование кремния с нанокластерами примесных атомов (Ni, Mn, Cr, Gd, Eu, Se), выявившее ряд уникальных физических явлений, не характерных для классических полупроводников. Установлено, что кластерные структуры в кристаллической решетке кремния обеспечивают стабильность электрофизических параметров в широком температурном диапазоне и высокую радиационную стойкость к γ - и электронному облучению. Показано, что при концентрации кластеров $Ni \geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ подавляется генерация термодоноров и радиационных дефектов без изменения типа проводимости. Обнаружено, что примесные атомы с незаполненными d- и f-оболочками (Mn, Cr, Gd, Eu) формируют в кремнии ферромагнитные состояния, управляемые внешним магнитным полем при комнатной температуре. Для кремния, легированного селеном, продемонстрирована возможность создания импульсных генераторов с частотной модуляцией, пригодных для детектирования монохроматического излучения. Исследование бинарных соединений в решетке кремния подтвердило их устойчивость и перспективность для разработки материалов с контролируруемыми фотоэлектрическими, оптическими и магнитными свойствами.

Ключевые слова: кремний, нанокластеры, радиационная стойкость, ферромагнетизм, многозарядные центры, примесное поглощение, частотные детекторы

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.5.45>

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые материалы с кластерами примесных атомов в настоящее время представляют весьма большой научный и практический интерес как один из перспективных методов формирования наноразмерных структур в кристаллической решетке. Научный интерес к таким материалам связан, с одной стороны, с недостаточной изученностью их свойств и наблюдаемых в них новых явлений [1–9], а с другой – остается не до конца ясным механизм самоорганизации, не изучены структура образующихся кластеров примесных атомов и их влияние на параметры исходного материала.

Практический интерес к таким материалам обусловлен возможностью создания на их основе принципиально новых устройств для электроники, оптоэлектроники, спинтроники, высокочувствительных датчиков физических величин, а также фотомагнитных применений [10–12].

В случае кремния с наноструктурами примесных атомов остается малоизученным важное и перспективное научное направление, связанное с управлением зарядовым состоянием примесных атомов, образующих многозарядные центры в виде нанокластеров [13, 14].

Создание нано- и микрокластеров с управляемым зарядовым состоянием, магнитными моментами, структурой и размерами позволит решать сложные физические задачи. Такие нано- и микрокластеры можно рассматривать как квантовые точки, обладающие особыми свойствами, которые определяются одновременным воздействием на электронную подсистему кластера достаточно сильных внутренних электрического и магнитного полей. Следовательно, физические свойства и функциональные возможности таких квантовых точек будут существенно отличаться от обычных. Кроме того, необходимо учитывать влияние электрических и магнитных полей, создаваемых соседними нанокластерами примесных атомов,

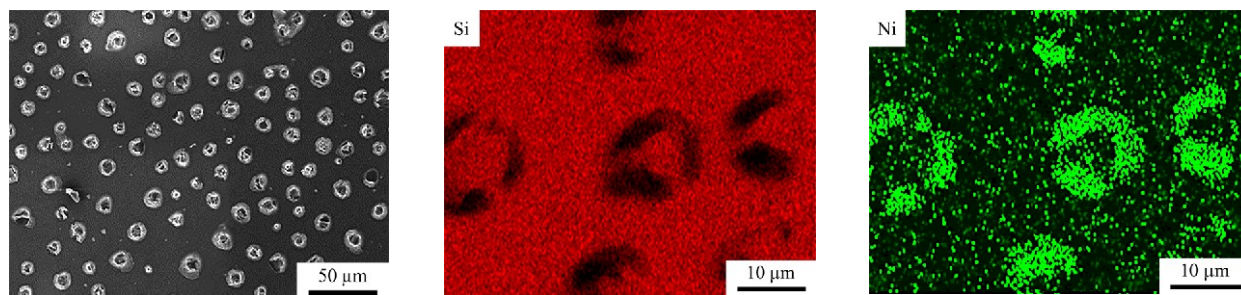


Рис. 1. Микрокластеры примесных атомов никеля на поверхности кремния.

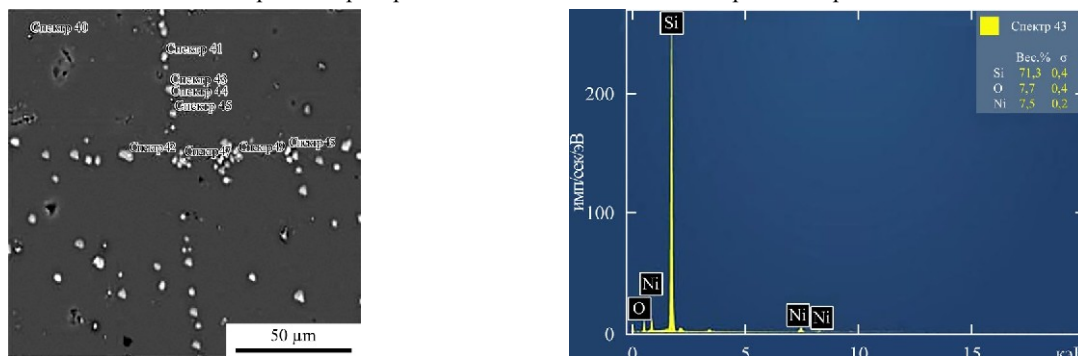


Рис. 2. SEM-изображения поверхности образца кремния, легированного примесными атомами никеля.

что также приводит к возникновению ранее не известных физических эффектов.

Еще один актуальный аспект данного направления связан с разработкой технологии создания магнитных нанокластеров в кристаллической решетке кремния путем легирования редкоземельными и переходными d -элементами [15–17]. Создание технологии получения монокристаллического кремния с магнитными нанокластерами примесных атомов, обладающими управляемой концентрацией и магнитным моментом, позволит решить множество задач спинтроники.

Кроме того, разработка технологии формирования бинарных соединений примесных атомов в решетке кремния откроет новые перспективы применения кремния в электронной технике будущего.

Определение возможностей использования кремниевых материалов с кластерами в электронном приборостроении и создание воспроизводимой технологии получения нано- и микрокластеров примесных атомов с заданными параметрами представляют собой актуальную научно-техническую задачу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диффузионная технология легирования – простой и дешевый метод, в отличие от других технологических способов легирования, также позволяет формировать через самоорганизацию кластеры примесных атомов на поверхности и в объеме кристаллической решетки кремния.

Однако обычно применяемая традиционная высокотемпературная диффузионная технология легирования не обеспечивает необходимые

термодинамические условия для самоорганизации кластеров с максимальным участием примесных атомов в кремнии [18–20].

Нами был физически обоснован и разработан новый способ легирования, обеспечивающий оптимальные термодинамические условия формирования кластеров с учетом химических, электрофизических свойств, а также электронной структуры примесных атомов. Сущность данной технологии заключается в проведении диффузии примесных атомов из газовой фазы начиная с относительно низких температур с последующим непрерывным или поэтапным повышением температуры с определенной скоростью нагрева. Установлено, что температура и время выдержки образцов кремния на каждом этапе диффузии позволяет создавать определенные термодинамические условия для увеличения растворимости и в дальнейшем самоорганизации нанокластеров примесных атомов. Определены оптимальные температурные режимы диффузии для формирования нанокластеров различных примесных атомов в кремнии [21].

Исследование показало, что образующиеся в процессе самоорганизации кластеры примесных атомов никеля в кристаллической решетке кремния распределяются однородно на поверхности, а также в объеме образца (рис. 1). Кластеры размером от 1 до 15 мкм можно назвать микрокластерами.

Установлено, что кластеры примесных атомов никеля стабильны до температуры $T = 900$ °С, а в их составе содержится 71,3% атомов кремния, 7,7% атомов кислорода и 7,5% атомов никеля (рис. 2) [22].

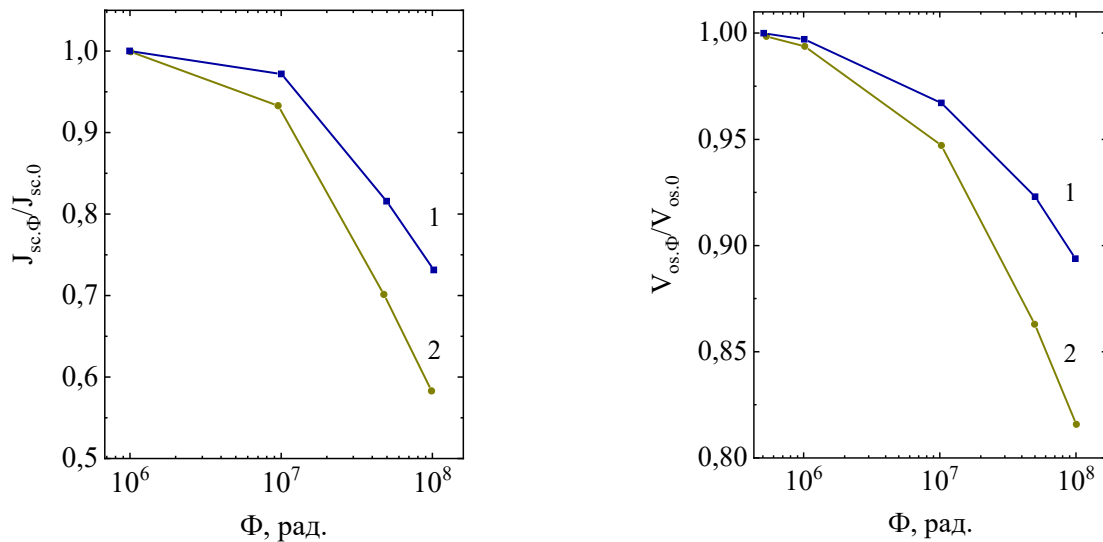


Рис. 3. Относительное изменение тока короткого замыкания и напряжения холостого хода солнечных элементов на основе кремния с кластерами атомов никеля (1) и контрольными (2) в зависимости от дозы γ -излучения.

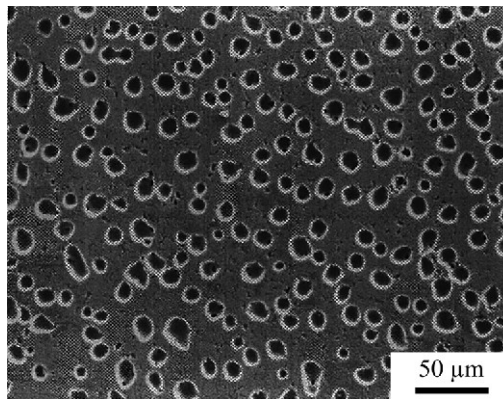


Рис. 4. Кластеры примесных атомов германия на поверхности кремния.

Эксперименты показывают, что легирование никелем кремниевых солнечных элементов повышает их радиационную стабильность [23]. Показано, что радиационная стабильность солнечных элементов растет с увеличением концентрации атомов никеля. Авторы предполагают, что генерированные радиационные дефекты при облучении γ -квантами в солнечных элементах, легированных никелем, нейтрализуются кластерами атомов никеля. Формирование кластеров никеля в объеме кремниевых солнечных элементов привело к радиационной устойчивости по току короткого замыкания на 15% и по напряжению холостого хода до 10% по сравнению с контрольными и облученными при $\Phi = 10^8$ рад (рис. 3).

Представляет интерес влияние на параметры кремния кластеров изовалентных примесных атомов. Определены технологические режимы формирования кластеров примесных атомов германия на поверхности и в приповерхностной области (рис. 4). Такие германийсодержащие кластеры позволяют получить новые материалы на основе кремния с множественными квазигетероструктурами типа Ge_xSi_{1-x} .

Результаты показывают, что в запрещенной зоне кремния появляется дополнительная полоса поглощения, соответствующая соединению Ge_xSi_{1-x} при $E = 0,76$ эВ, что свидетельствует о формировании микрогетероструктур $Si/Ge_xSi_{1-x}/Si$ в решетке кремния (рис. 5). Авторами работы [25] был выращен твердый сплав Ge_xSi_{1-x} методом молекулярной лучевой эпитаксии, в котором было продемонстрировано образование $Ge/Ge_xSi_{1-x}/Ge$ гетероструктур. В нашем случае микрогетероструктуры $Si/Ge_xSi_{1-x}/Si$ были получены методом диффузионного легирования примесными атомами германия в кремнии. Анализ результатов этих исследований показывает, что в образцах кремния, легированных изовалентными примесными атомами германия, фундаментальные параметры кремния изменяются в широком диапазоне, что приводит к расширению спектрального диапазона фоточувствительности, характерного для создания эффективных солнечных элементов. А также согласно [26] сплав Ge_xSi_{1-x} на поверхности кремния улучшает недостатки отрицательного электрода из Si для литий-ионных аккумуляторов.

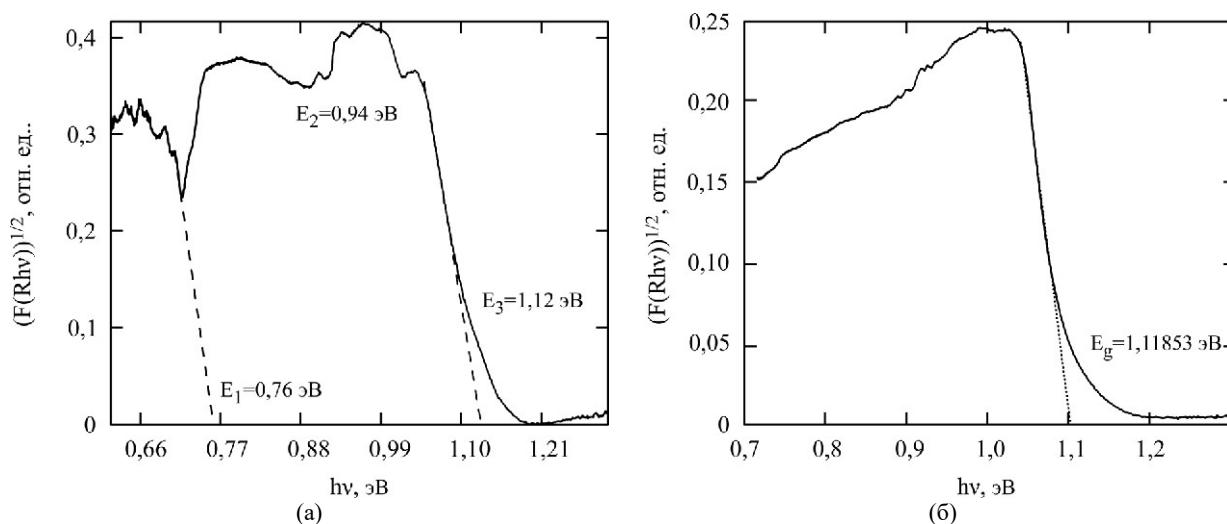


Рис. 5. Спектры поглощения кремния, легированного примесными атомами германия (а), и исходного кремния (б), полученные на спектрометре Lambda 950 UV/Vis/NIR при $T = 300$ К [24].

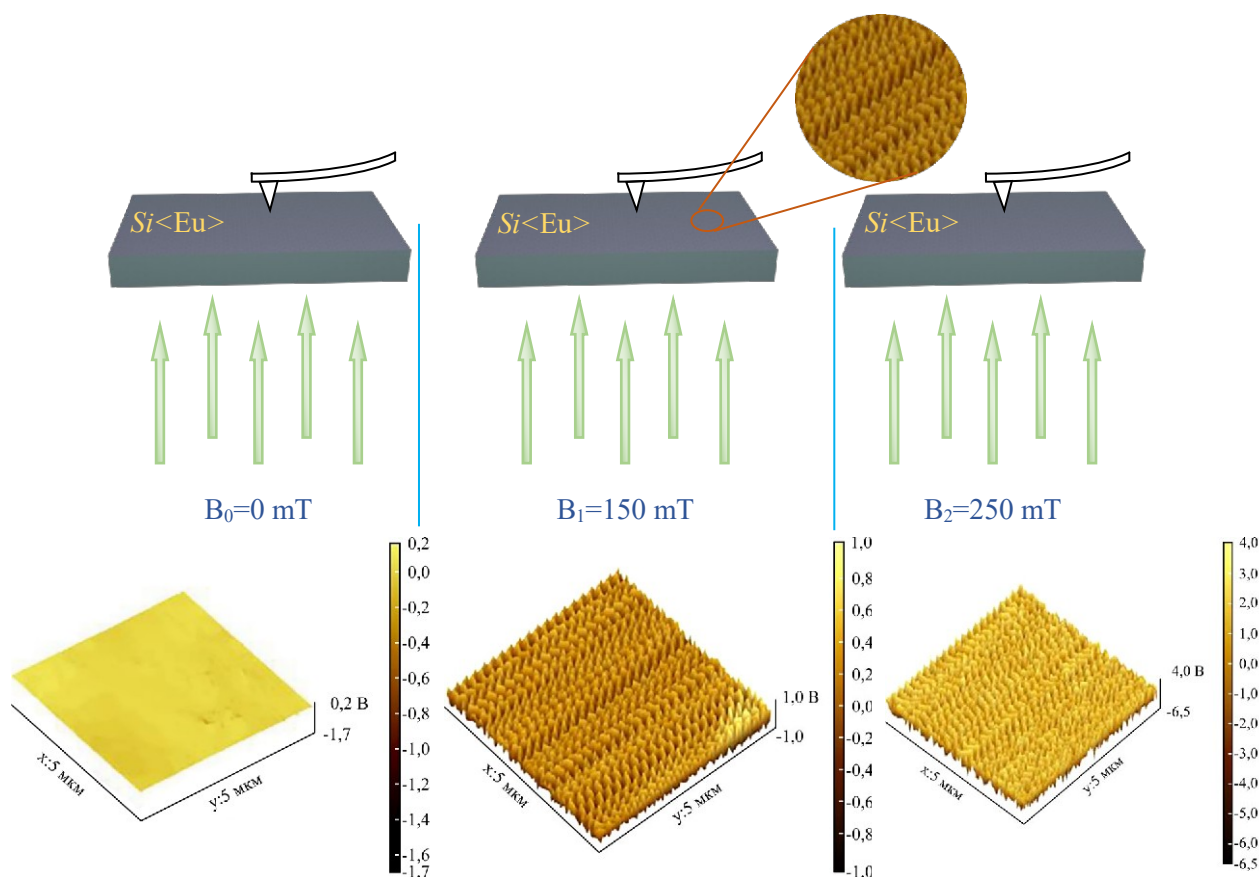


Рис. 6. Появление магнитных доменов в кремнии, легированном европием, под действием внешнего однородного небольшого магнитного поля при комнатной температуре.

Исследование магнитных свойств кремния, легированного европием, при помощи магнитно-силовой микроскопии показало, что магнитными доменами [27] на поверхности кремния легко управлять при комнатной температуре. Упорядочение доменных структур может быть изменено внешним магнитным полем (рис. 6). Образцы держались на различных магнитных полях во время сканирования. При отсутствии внешнего магнитного поля $B_0 = 0$ мТ магнитные свойства поверхности исследуемого материала не наблюдались. В присутствии внешнего

магнитного поля $B_1 = 150$ мТ и $B_2 = 250$ мТ появились магнитные бугорки. Расположение бугорков было не хаотично, а имело определенный порядок. Повышение индуктивности внешнего магнитного поля влияет только на амплитуды магнитных пиков. В исходном материале не наблюдались магнитные бугорки при всех трех вариантах измерения, с различными внешними магнитными полями. Предполагаем, что появление упорядоченных магнитных доменов происходит за счет атомов европия. После компенсации кремния с

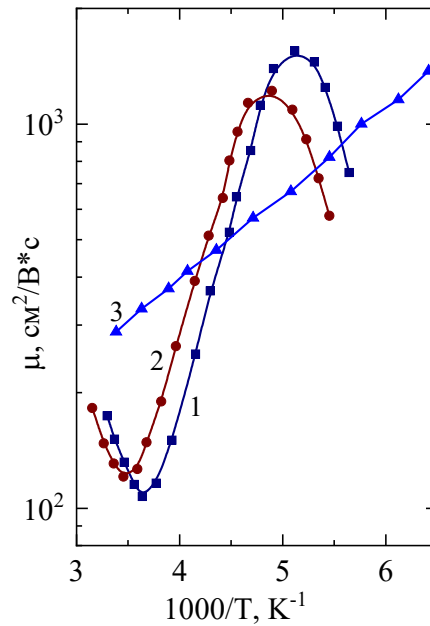


Рис. 7. Зависимость подвижности носителей тока от температуры в образцах кремния с многозарядными нанокластерами примесных атомов марганца и без нанокластеров. 1 – 7×10^3 Ом·см, *p*-тип; 2 – 2×10^4 Ом·см, *p*-тип; 3 – 10^4 Ом·см, *p*-тип без нанокластеров примесных атомов.

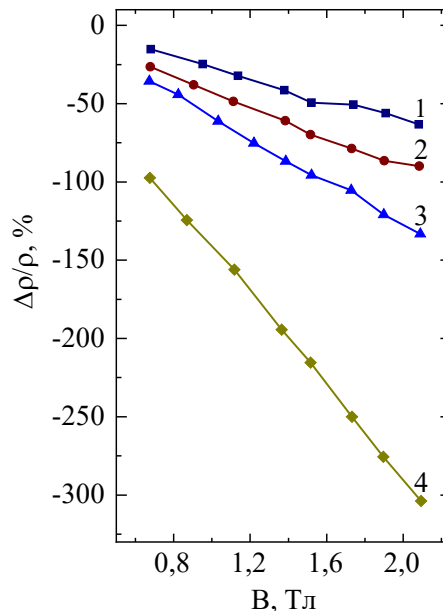


Рис. 8. Зависимость магнитосопротивления от магнитного поля в образцах кремния с различной концентрацией нанокластеров марганца: 1 – $N_{Mn_4} = 2 \times 10^{13}$ см $^{-3}$; 2 – $N_{Mn_4} = 2 \times 10^{14}$ см $^{-3}$; 3 – $N_{Mn_4} = 5 \times 10^{14}$ см $^{-3}$; 4 – $N_{Mn_4} = 10^{15}$ см $^{-3}$ при $T = 300$ К.

$6s^2$ -электронами локализованные $4f$ -электроны могут обладать большим спиновым магнитным числом. Внешнее магнитное поле направляет их вдоль магнитного поля, и появляются упорядоченные магнитные домены, показанные на рис. 6. Из анализа полученных результатов установлено, что особым диффузионным легированием можно формировать кластеры примесных атомов с большим магнитным моментом.

Рассмотрим влияние примесных атомов марганца на свойства кремния после легирования. Легирование проводилось диффузионным способом так, чтобы примесные атомы образовали нанокластеры в решетке кремния.

В кремнии с многозарядными нанокластерами примесных атомов марганца $(Mn)_4^{+n}$ обнаружен эффект модуляции подвижности дырок с изменением температуры. Установлено, что этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше кратность заряда образованных нанокластеров (рис. 7). Показана возможность управления подвижностью носителей заряда с изменением концентрации и заряда нанокластеров примесных атомов.

Обнаружено высокотемпературное ($T = 240$ – 350 К) аномально высокое отрицательное магнитосопротивление (ОМС) в кремнии с нанокластерами парамагнитных атомов марганца. Установлено, что, управляя

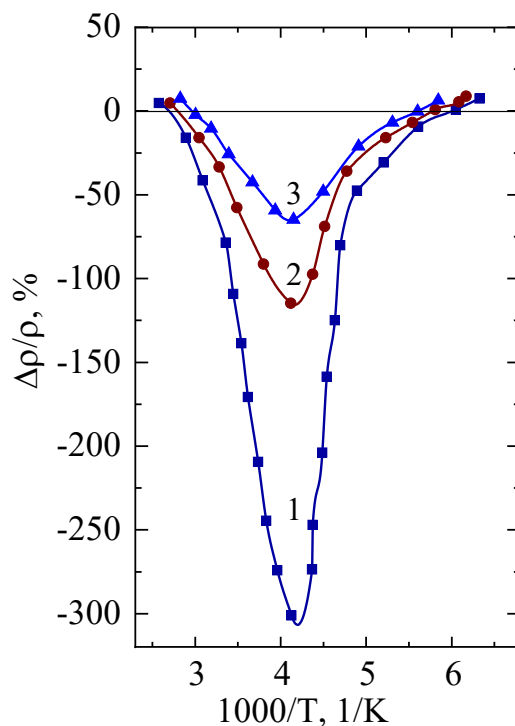


Рис. 9. Зависимость магнитосопротивления от температуры для образцов кремния с нанокластерами атомов марганца: 1 – $B = 2$ Тл; 2 – $B = 1$ Тл; 3 – $B = 0,6$ Тл.

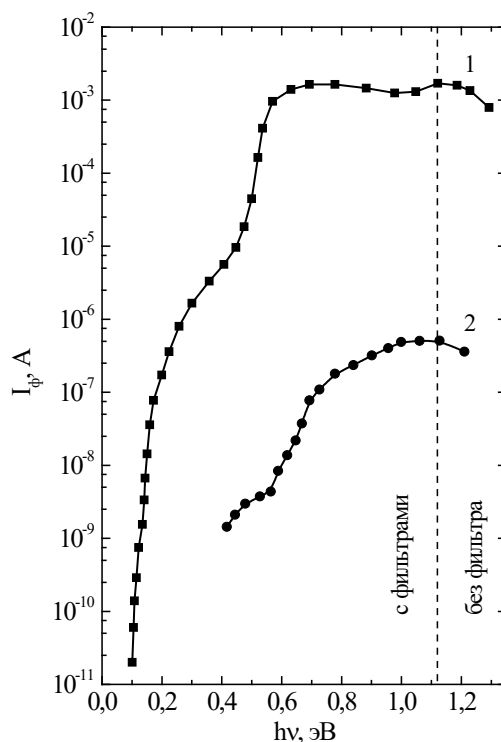


Рис. 10. Спектральная зависимость фотопроводимости кремния, легированного примесными атомами марганца, $E = 5$ В/см, $T = 100$ К. 1 – кремний с нанокластерами примесных атомов марганца; 2 – легированный кремний с марганцем без образования нанокластеров.

концентрацией магнитных нанокластеров, можно существенно изменить магнитные свойства кремния (рис. 8), то есть можно получить новый класс магнитных полупроводников.

Впервые обнаружен эффект двойной инверсии знака магнитосопротивления в кремнии с нанокластерами Mn при изменении температуры (рис. 9). В отличие от других

материалов, где ОМС монотонно растет с понижением температуры, в кремнии с нанокластерами Mn наблюдается гигантское ОМС в области температур $T = 230\text{--}240$ К. При дальнейшем понижении температуры эффект ОМС ослабляется и происходит инверсия знака, то есть наблюдается положительное магнитосопротивление.

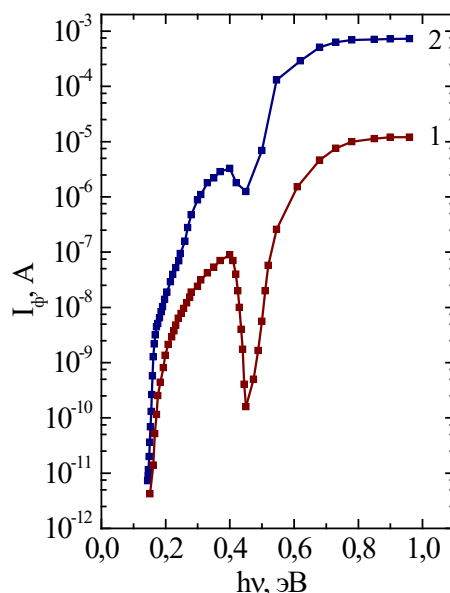


Рис. 11. Спектральная зависимость ИКГ фотопроводимости кремния с нанокластерами примесных атомов марганца при $T = 80$ К. 1 – 1×10^4 Ом·см; 2 – 2×10^3 Ом·см.

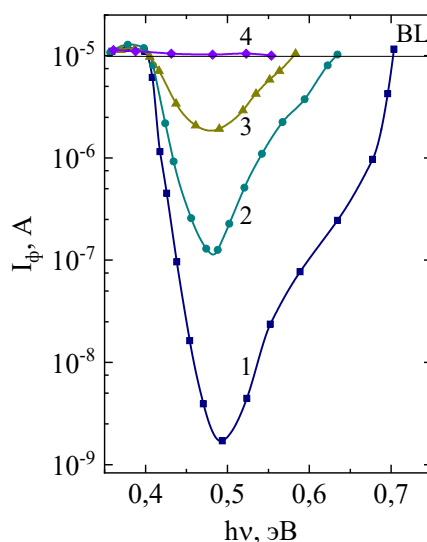


Рис. 12. Спектральная зависимость ИКГ фотопроводимости в кремнии, легированном марганцем, при различных электрических полях в образце. 1 – $E = 5$ В/см; 2 – $E = 10$ В/см; 3 – $E = 25$ В/см; 4 – $E = 50$ В/см при $T = 80$ К.

Показано, что в кремнии с многозарядными нанокластерами примесных атомов марганца в области энергий падающих фотонов $h\nu = 0,4\text{--}0,8$ эВ наблюдается существенное увеличение фототока (рис. 10), то есть появляется гигантская примесная фотопроводимость в инфракрасной области спектра, величина которой на 5–6 порядков больше, чем фотопроводимость в образцах без нанокластеров Mn. Управляя зарядовым состоянием нанокластеров, можно существенно сдвинуть край примесного фотоответа в сторону малых энергий, например, в случае $(\text{Mn})_4^{1-8}$ до $h\nu = 0,2$ эВ (1–8 – это кратности заряда междуузельных атомов марганца, 4 – количество атомов марганца в одном кластере). Спектральная зависимость была измерена через кремниевый фильтр, который не пропускает фотонов с энергией

больше чем 1,12 эВ и исключает попадание фонового освещения. Фильтр представляет собой оптически полированную (оптическая полировка кремниевой пластины – это высокотехнологичный процесс финишной обработки поверхности кремниевой пластины, целью которого является достижение почти идеальной гладкости) кремниевую пластину толщиной 380 мкм. На рис. 10 левая сторона кривая от вертикальной пунктирной линии, показывает фотопроводимость кремния, зарегистрированную с использованием кремниевого фильтра. Анализ результатов исследования показал, что энергетические уровни многозарядных нанокластеров формируют примесную энергетическую полосу в запрещенной зоне кремния с антисимметричными сечениями захвата электронов и дырок. Следует отметить, что величина примесного

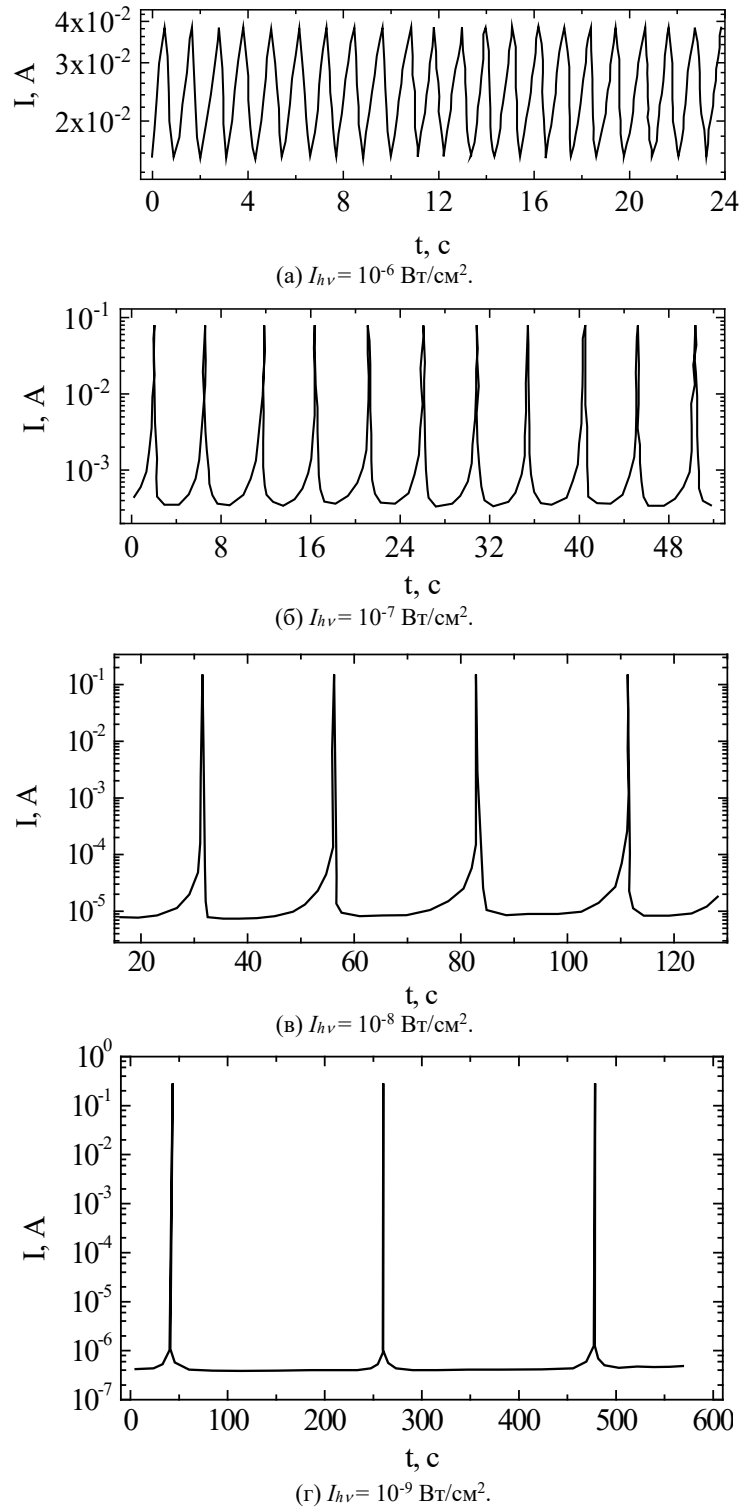


Рис. 13. Различные формы автоколебаний тока в кремнии с нанокластерами примесных атомов селена при различных интенсивностях монохроматического излучения $I_{h\nu}$ с энергией $h\nu = 1,12$ эВ: (а) – квазигармонические; (б) – пиковые; (в) – цифровые; (г) – ждущие.

фототока в диапазоне от 0,6 эВ до пунктирной линии (край запрещенной зоны кремния) сравнима с током собственной фотопроводимости кремния. Это anomальное явление обусловлено многозарядностью нанокластеров атомов марганца.

Обнаружено и исследовано anomalно глубокое инфракрасное гашение (ИКГ) фотопроводимости в образцах с многозарядными нано-

кластерами примесных атомов (Mn, Zn, Se, S) [14] (рис. 11) в области монохроматического излучения с длиной волны $\lambda = 1,77\text{--}3$ мкм. В отличие от аналогичного эффекта в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ [28] или $A^{II}B^{VI}$ [29] глубина гашения ($I_{\Phi}/I_{ИК}$) намного больше и составляет 1–3 порядка. Управление концентрацией нанокластеров или их зарядностью позволяет варьировать глубину, а также спектральную

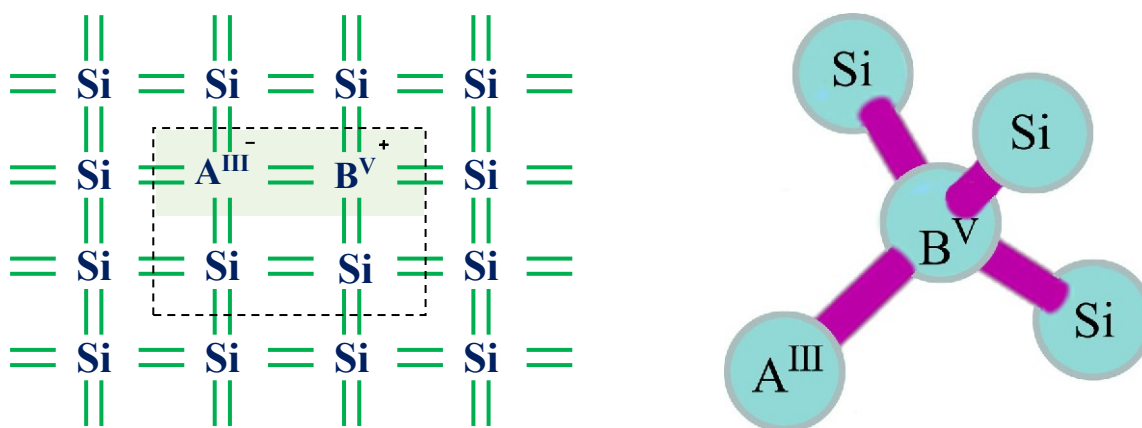


Рис. 14. Кремний с бинарными квазимолекулами $A^{III}B^{V}$.

область существования эффекта ИКГ фотопроводимости. Характерная особенность ИКГ в кремнии с нанокластерами примесных атомов – это достаточно высокий уровень освещенности интегрального фонового света и низкая рабочая интенсивность ИК-излучения ($I = 10^{-7} - 10^{-8}$ Вт/см²). Это позволяет использовать ИКГ для создания чувствительных ИК-фотоприемников.

В материалах кремния с нанокластерами атомов марганца обнаружен эффект управления кратностью гашения и спектральной областью существования эффекта ИКГ фотопроводимости с помощью электрического поля в образце. Меняя электрическое поле всего в 5–6 раз, можно изменять кратность гашения на 4–5 порядков (рис. 12).

В кремнии с нанокластерами примесных атомов обнаружены стабильные автоколебания тока с управляемыми параметрами. В отличие от колебаний тока, обнаруженных в других полупроводниковых материалах и структурах [30–32], в кремнии с нанокластерами примесных атомов Mn, Zn, Se, S автоколебания наблюдаются в достаточно широком интервале температур $T = 77 - 330$ К. На рис. 13 представлены изменения параметров (амплитуда, частота, форма) автоколебаний тока при $T = 80$ К в образцах кремния с нанокластерами атомов марганца p -типа проводимости, где $\rho = 5 \times 10^3$ Ом·см в зависимости от энергии падающих фотонов при $h\nu = 1,12$ эВ и $E = 200$ В/см.

Результаты исследований показали, что в образцах кремния, легированного примесными атомами селена, в которых наблюдается ИКГ и температурное гашение фотопроводимости при определенных условиях (напряженности электрического поля и освещении), обнаружены низкочастотные автоколебания тока с различными формами. Из результатов исследований в образцах Si<Se> установлено, что параметры автоколебаний тока можно

варьировать монохроматическим освещением с различной интенсивностью (рис. 13).

Исследования кремния, легированного двумя и более разноименными элементами, также представляют значительный интерес. В этих случаях в кремнии образуются своеобразные соединения и нанокластеры, которые заметно влияют на электрофизические параметры образцов кремния. При этом особое внимание должно быть уделено образованию соединений различных атомов, один из которых является донором, а другой – акцептором в кремнии, например, элементам III–V или II–VI групп.

Как известно, элементы III и V групп в кремнии обладают достаточно высокой растворимостью, создают мелкие донорные и акцепторные энергетические уровни в запрещенной зоне кремния, находящиеся в однократно заряженном состоянии в узлах кристаллической решетки. При последовательном диффузионном легировании кремния атомами элементов III и V групп с высокой концентрацией создаются благоприятные условия для электростатического притяжения ионов примесей друг к другу и их дальнейшего сближения. Исследованиями установлено, что атомы примесей могут занимать соседние узловые положения в кристаллической решетке, при этом формируются электронейтральные квазимолекулы типа $A^{III}B^{V+}$ (рис. 14).

При этом атомы элементов III и V групп не создают никаких энергетических уровней в запрещенной зоне кремния, электрические потенциалы каждого иона будут в значительной степени экранированы и тетраэдрическая структура кремния в решетке не нарушается. Тетраэдрические связи в материалах $A^{III}B^{V}$ имеют значительную долю ионной связи, что стимулирует сближение квазимолекул с образованием кристаллической структуры материала $A^{III}B^{V}$. Все это стимулирует самоорганизацию и формирование из электронейтральных бинарных квазимолекул нанокластеров типа $(A^{III}B^{V+})_n$ в

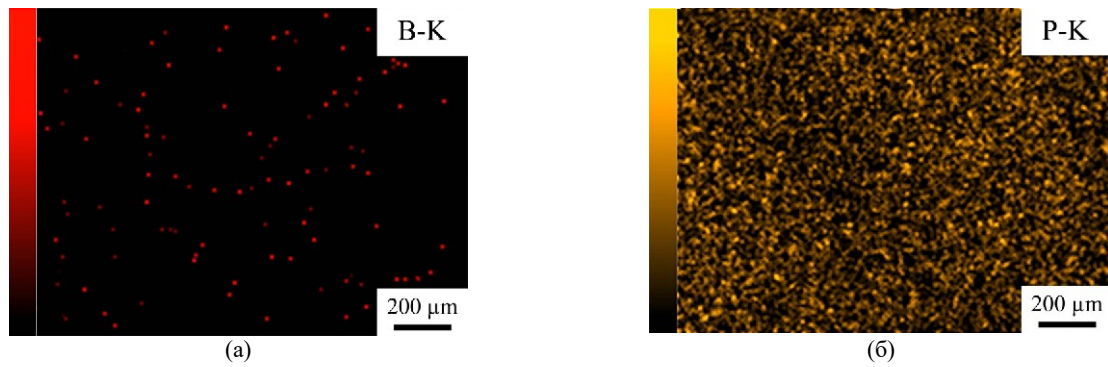


Рис. 15. Распределение примесных атомов бора (а) и фосфора (б) на поверхности кремния после последовательного проведения диффузии бора и фосфора.

Таблица 1. Результаты элементного анализа кремния, легированного примесными атомами бора и фосфора

Элемент	Тип линии энергии	Масса, %	Атом, %
Si	К	78,73	73,8
P	К	15,24	12,93
B	К	6,3	13,27

решетке кремния. В результате этого в объеме кремния формируются случайно расположенные нанокластеры, имеющие структуру и состав в виде твердого раствора $A^{III}B^V$ в кремнии, в которых соотношение $Si/A^{III}B^V/Si$ зависит от термодинамических условий диффузии и последующих термообработок. Зарядовость полученных кластеров будет зависеть от соотношений Si и $A^{III}B^V$, так как при этом меняется диэлектрическая проницаемость, ширина запрещенной зоны и тип свободных носителей заряда. Таким образом, в объеме кремния формируются случайно расположенные и бинарные квантовые точки.

Устойчивость квазимолекул $Si\langle A^{III}B^V \rangle$ в объеме кремния и, соответственно, возможность формирования квантовых точек зависит от параметров атомов примесных пар. На основе анализа электрических и химических параметров элементов III и V групп, а также с учетом их коэффициентов диффузии и растворимости в кремнии установлены следующие группы пар элементов III и V групп в решетке кремния:

- наиболее устойчивые пары – BV_i , AlP , GaP , BP ;
- подходящие пары – BSb , $AlAs$, $GaAs$;
- возможные пары – BA_s , $GaSb$, InP ;
- неустойчивые пары – $AlSb$, $InAs$, $InSb$.

Эти данные показывают возможность формирования достаточно широкого класса квантовых точек с участием примесных атомов III и V групп в кремнии. При получении таких материалов необходимо выбрать оптимальные условия диффузионной технологии легирования кремния атомами каждой группы, позволяющей вводить большую и почти одинаковую концентрацию примесных атомов. Необходим учет

распределения примесей в образцах кремния с учетом их коэффициентов диффузии как в процессе одновременной, так и последовательной диффузии. Необходимо определить оптимальные температуры и время дополнительного термоотжига, обеспечивающие максимальное участие введенных примесных атомов в формировании электронейтральных квазимолекул и их дальнейшее преобразование.

Образцы кремния, диффузионно-легированные примесными атомами бора и фосфора, были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-IT200 с целью детального изучения полученного материала. На рис. 15 представлено распределение примесных атомов бора (а) и фосфора (б) на поверхности образца после последовательной диффузии бора и фосфора. Исследования элементного состава образцов кремния подтвердили наличие примесных атомов бора и фосфора (табл. 1) в достаточно высокой концентрации. Это обуславливает высокую вероятность образования квазимолекул BP при последующем термоотжиге.

Рентгеноспектральный анализ (рис. 16) образцов кремния, легированного атомами бора и фосфора, показал образование соединения BP , состоящего из атомов фосфора и бора в кремнии. Эти результаты исследования подтвердили возможность образования квантовых точек из бинарных соединений элементов III и V групп в объеме кремния.

Установлено, что соединения примесных атомов фосфора и бора образуются не только в процессе температурной обработки после диффузии, а и в процессе самой диффузии, что объясняется диффузионной миграцией атомов

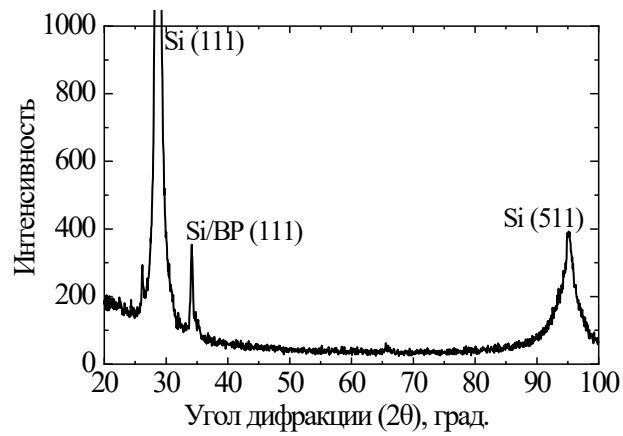


Рис. 16. Рентгенограмма образцов кремния, содержащего соединения атомов бора и фосфора в кристаллической решетке.

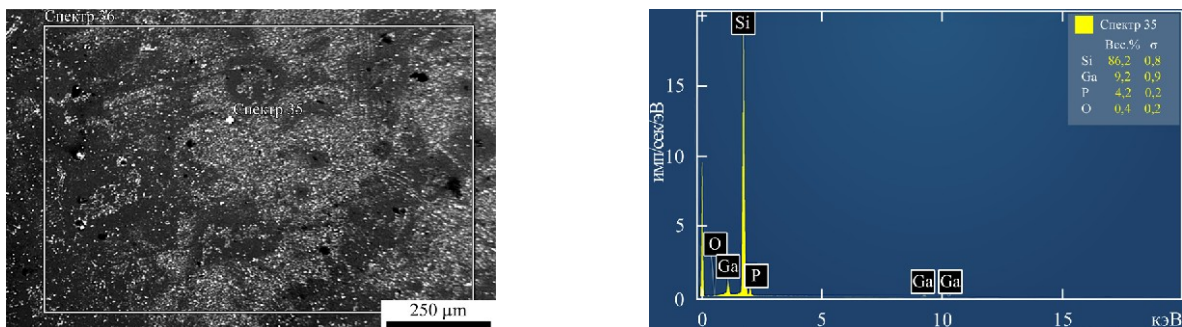


Рис. 17. СЭМ-изображения морфологии и элементного состава поверхности кремния после диффузии из порошка фосфида галлия.

Таблица 2. Элементный состав образцов кремния, легированного атомами галлия и фосфора

Элемент	Тип линии	Масса, %	Атом, %
Si	K	90,62±0,23	94,12±0,24
P	K	3,74±0,08	3,52±0,07
Ga	K	5,65±0,18	2,36±0,08

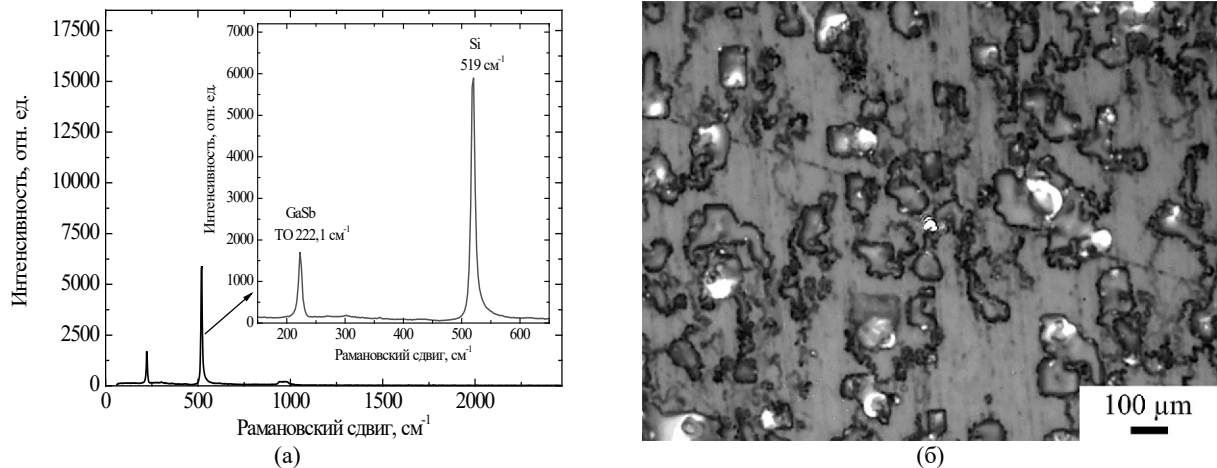


Рис. 18. Спектры комбинационного рассеяния (спектры Рамана) (а) и СЭМ-изображения поверхности кремния, легированного галлием и сурьмой (б), исследуемого образца.

фосфора в кремнии в виде положительных ионов, а атомов бора – в виде отрицательных ионов.

Такие исследования также проводились в кремнии, легированном примесными атомами галлия и фосфора, а также галлия и сурьмы.

В решетку исходного монокристаллического кремния диффузионным методом были введены

бинарные соединения примесных атомов фосфора и галлия. На рис. 18 представлены результаты исследования образцов кремния, полученных после одновременной диффузии примесных атомов галлия и фосфора из порошка фосфида галлия, с использованием сканирующего электронного микроскопа EVO MA10. Исследование проводилось для определения

морфологии поверхности (рис. 17) и ее элементного состава. Результаты показали, что при диффузии из порошка фосфида галлия поверхность кремния содержит около 13 мас.% галлия и фосфора в соотношении, близком к стехиометрии фосфида галлия, а также значительное количество кислорода.

Элементный анализ более глубоких слоев (табл. 2), проведенный после травления на глубину 1 мкм, показал, что соотношение P/Ga существенно изменяется с глубиной в сторону увеличения концентрации фосфора, тогда как отношение Si/GaP остается сравнительно стабильным.

Концентрационное распределение примесных атомов P и Ga по глубине исследовали методом послойного химического травления с шагом 0,5 мкм. Электрические параметры образцов измеряли методом ван дер Пау на установке Esoria HMS-3000. Допускали, что все внедренные примесные атомы фосфора и галлия находятся в электроактивном состоянии. При расчете концентраций фосфора и галлия (соответственно, электронов и дырок) учитывали зависимость подвижности носителей заряда от концентрации примесных атомов.

Электрофизические параметры образцов кремния, легированных атомами галлия и сурьмы, также были исследованы. Установлено, что примесные атомы Ga и Sb, диффундировавшие в кремний, образуют бинарные соединения в кристаллической решетке. Для подтверждения этого результата методом спектроскопии комбинационного рассеяния света были исследованы образцы легированного кремния атомами Ga и Sb (рис. 18).

На рис. 18 представлены спектры комбинационного рассеяния, полученные при воздействии лазерного излучения с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт на темную изогнутую область поверхности образца (зеленая точка на рис. 18). Основная поверхность на изображении имеет серый цвет (Si) с белыми островками (GaSb) и темными замкнутыми контурами (Si<GaSb>). Сравнение пиковых положений с литературными данными показало, что пик при $222,1 \text{ см}^{-1}$ соответствует бинарному соединению GaSb, а пик при 519 см^{-1} – кремнию (рис. 18). Согласно полученным результатам, темные линии были идентифицированы как области бинарных соединений GaSb в кремнии.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследования свойств кремния с нанокластерами примесных атомов выявили наличие ряда уникальных физических явлений, не характерных для других полупроводниковых материалов.

В изученных образцах кремния с кластерными структурами обнаружены новые физические эффекты, отсутствующие в классических описаниях физики полупроводников, а также продемонстрированы перспективы практического применения данных эффектов в электронных устройствах.

Установлено, что электрофизические параметры образцов кремния с кластерами примесных атомов никеля приобретают стабильность при технологических обработках в широком температурном диапазоне и демонстрируют высокую радиационную стойкость. Данные материалы проявляют устойчивость как к γ -излучению, так и к электронному облучению. Показано, что указанные свойства сохраняются независимо от типа проводимости и удельного сопротивления кремния. При концентрации кластеров примесных атомов никеля в кремнии $N \geq 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (электро-нейтральные кластеры атомов никеля не влияют на электрические характеристики материала) наблюдается практически полное подавление генерации термо-доноров и радиационных дефектов.

Элементный анализ содержания атомов никеля в кремнии показал, что концентрация атомов никеля достаточно высока и составляет 7,5% от общей атомной массы (рис. 2). Исследование электрофизических параметров кремния демонстрирует отсутствие существенных изменений типа проводимости и удельного сопротивления. Полученные данные свидетельствуют о том, что основная масса примесных атомов никеля находится в кристаллической решетке в электронейтральном состоянии.

В гетероструктурах $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, аналогично квантовым ямам, экситонные эффекты и диффузия носителей заряда существенно зависят от содержания германия (Ge) и связанных с этим изменений зонной структуры. Конфигурация и диффузия экситонов определяются концентрацией электронно-дырочных пар ($e-h$). Увеличение доли Ge_x приводит к сужению запрещенной зоны, что способствует образованию экситонов при более низких энергиях возбуждения. В квазиодномерных гетероструктурах $\text{Si}_x\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}/\text{Si}$ экситоны пространственно ограничены, что повышает их энергию связи по сравнению с объемным кремнием. При оптическом возбуждении системы повышенная плотность $e-h$ пар может приводить к их диссоциации на свободные носители, которые характеризуются более высокой скоростью диффузии.

При выборе типа примесного атома для легирования кремния продемонстрирована возможность управления его магнитными свойствами. Для формирования магнитных нанокластеров

разработана диффузионная технология легирования кремния атомами Mn, Cr, Gd, Ni и Eu. Примесные атомы обладают незаполненными d - и f -электронными оболочками, содержащими неспаренные электроны, которые формируют суммарные магнитные моменты в кластерах внутри кристаллической решетки кремния. Эти магнитные моменты приводят к возникновению ферромагнитного состояния в кремнии. В работе [6] обнаружены два ферромагнитных состояния в кремнии, легированном марганцем. Установлено, что наблюдаемый эффект связан с образованием кластеров атомов марганца в кристаллической решетке кремния p -типа, легированного бором.

Результаты исследования, представленные на рис. 6, демонстрируют, с одной стороны, метод выявления магнитных структур в кремнии, а с другой – возможность управления ими при комнатной температуре. Равномерно распределенные одиночные атомы европия, внедренные стандартным диффузионным методом, не способны обеспечить подобные результаты. Однако при образовании примесными атомами кластеров f -электроны формируют согласованную электронную оболочку.

В термодинамически равновесном состоянии суммарный магнитный момент кластера равен нулю (рис. 6, $B_0 = 0$ мТ). При воздействии внешнего магнитного поля происходит упорядочивание спинов f -электронов (рис. 6, $B_1 = 150$ мТ, $B_2 = 250$ мТ). Таким образом, формирование кластеров примесных атомов в кристаллической решетке кремния позволяет создавать магнитные объекты с управляемыми параметрами.

Полученные экспериментальные результаты (рис. 7–12) могут быть объяснены с помощью физической модели, учитывающей многозарядность нанокластеров марганца. Нанокластеры состоят из четырех атомов марганца в состояниях Mn^+ и Mn^{2+} , расположенных в ближайших эквивалентных междоузельных позициях вокруг отрицательно заряженного атома бора. Таким образом, данные кластеры не являются электронейтральными, а представляют собой многозарядные образования со структурой типа $Mn_4^{2+}B^-$.

Обнаруженное отрицательное магнитосопротивление в кремнии (рис. 8, 9) также обусловлено наличием нанокластеров в кристаллической решетке. При этом магнитные свойства определяются взаимодействием неспаренных d -электронов атомов марганца.

Нанокластеры атомов марганца в кристаллической решетке кремния действуют как сильные многозарядные центры, что приводит к суще-

ственному изменению энергетической структуры электронных состояний. Многократно заряженные нанокластеры создают в запрещенной зоне кремния полосы энергетических уровней, расположенные вблизи валентной зоны. При освещении образцов светом с соответствующей энергией эти примесные уровни захватывают электроны из валентной зоны, вызывая их сильную локализацию. При этом край примесного поглощения начинается с энергии 0,2 эВ (рис. 10).

Результаты исследования кремния, легированного селеном (Se), показали, что Si<Se> функционирует в качестве генератора импульсов. Особенностью такого источника является значительное изменение параметров колебаний. Как видно из рис. 13, по изменению частоты колебаний можно определить мощность падающего монохроматического излучения. Эти результаты демонстрируют возможность создания детекторов излучения с частотным выходом.

Формирование бинарных соединений в решетке кремния представляет собой перспективный метод получения новых материалов. Возможность образования и стабильного существования таких соединений была экспериментально подтверждена. Исследуются фотоэлектрические, оптические, электрофизические и магнитные свойства синтезированного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диффузионное легирование обладает рядом преимуществ: от совместимости с планарной технологией до возможности формирования нанокластеров примесных атомов в кристаллической решетке кремния. В данной работе представлены результаты исследования кремния с кластерами различных примесных атомов. Обнаруженные новые физические явления и эффекты имеют важное научное и практическое значение, что свидетельствует о перспективах использования кремния с нанокластерами примесных атомов в качестве нового функционального материала для наноэлектроники, оптоэлектроники, спинтроники и фотоэнергетики.

Проведенные исследования продемонстрировали, что формирование нанокластеров примесных атомов (Ni, Mn, Cr, Gd, Eu, Se) в кристаллической решетке кремния приводит к появлению уникальных физических свойств, существенно расширяющих функциональные возможности этого материала. Установлено, что такие модифицированные структуры:

- обладают исключительной радиационной стойкостью и стабильностью электрофизических

параметров в широком температурном диапазоне, что делает их перспективными для применения в экстремальных условиях эксплуатации;

– проявляют контролируемые ферромагнитные свойства при комнатной температуре благодаря образованию кластеров с незаполненными *d*- и *f*-оболочками, открывая новые возможности для создания кремниевых спинтронных устройств;

– образуют систему многозарядных центров, кардинально изменяющих энергетический спектр кремния и обуславливающих новые электрооптические явления, включая отрицательное магнитосопротивление и селективное примесное поглощение;

– позволяют реализовать принципиально новые функциональные устройства: от частотно-чувствительных детекторов излучения до управляемых источников импульсов.

Полученные результаты создают научную основу для разработки нового поколения кремниевых материалов с заданными свойствами, сочетающих традиционные преимущества кремниевой технологии с уникальными функциональными возможностями, обусловленными нанокластерными структурами. Дальнейшие исследования в этом направлении перспективны для создания элементной базы посткремниевой электроники, спинтроники и оптоэлектроники.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ferreira Da Silva, A., Impurity cluster effects in high- and low-doping semiconductor materials, *Int. J. Quantum Chem.*, 2011, vol. 111, nos. 7–8, p. 1466.
<https://doi.org/10.1002/qua.22633>
2. Bakhadyrkhanov, M.K., Isamov, S.B., Пиев, К.М., Tachilin, S.A., et al., Silicon-based photocells of enhanced spectral sensitivity with nano-sized graded band gap structures, *Appl. Sol. Energy*, 2014, vol. 50, no. 2, p. 61.
<https://doi.org/10.3103/S0003701X14020054>
3. Sandratskii, L.M. and Bruno, P., The influence of the clustering of Mn impurities on the magnetic properties of (GaMn)As, *J. Phys. Condens. Matter*, 2004, vol. 16, no. 49, p. L523.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/49/L05>
4. Velichko, O.I., Effect of charged clusters on the diffusion of impurity atoms in silicon crystals, *J. Eng. Phys. Thermophys.*, 2017, vol. 90, no. 3, p. 725.
<https://doi.org/10.1007/s10891-017-1621-y>
5. Hoang, K., Mahanti, S.D. and Kanatzidis, M.G., Impurity clustering and impurity-induced bands in PbTe-, SnTe-, and GeTe-based bulk thermoelectrics, *Phys. Rev. B*, 2010, vol. 81, no. 11, art. ID 115106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115106>
6. Yunusov, Z.A., Yuldashev, 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>
7. Krauklis, I.V., Podkopaeva, O.Yu. and Chizhov, Yu.V., DFT modeling of Mn charged states in Ga_{1-x}Mn_xAs diluted ferromagnetic semiconductors: The cluster approach, *Semiconductors*, 2014, vol. 48, no. 8, p. 1010.
<https://doi.org/10.1134/S1063782614080168>
9. Friedfeld, M.R., Stein, J.L. and Cossairt, B.M., Main-group-semiconductor cluster molecules as synthetic intermediates to nanostructures, *Inorg. Chem.*, 2017, vol. 56, no. 15, p. 8689.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00291>
10. Sang, M., Kang, K., Zhang, Y., Zhang, H., et al., Ultrahigh sensitive Au-doped silicon nanomembrane based wearable sensor arrays for continuous skin temperature monitoring with high precision, *Adv. Mater.*, 2022, vol. 34, no. 4, art. ID 2105865.
<https://doi.org/10.1002/adma.202105865>
11. Sherif, S.M. and Swillam, M.A., Silicon-based mid infrared on-chip gas sensor using Fano resonance of coupled plasmonic microcavities, *Sci. Rep.*, 2023, vol. 13, no. 1, art ID 12311.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-38926-9>
12. Dias, L., Shoman, H., Luan, E., Jayatilika, H., et al., Cost-effective silicon-photonics biosensors using doped silicon detectors and a broadband source, *Opt. Express*, 2023, vol. 31, no. 6, p. 9135.
<https://doi.org/10.1364/oe.477098>
13. Bakhadyrkhanov, M.K., Mavlonov, G.K., Isamov, S.B., Ayupov, K.S., et al., Photoconductivity of silicon with multicharged clusters of manganese atoms [Mn]₄, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 3, p. 276.
<https://doi.org/10.3103/S1068375510030154>
14. Bakhadyrkhanov, M.K., Isamov, S.B., Zikrillaev, N.F. and Arzikulov, E.U., Infrared quenching of photoconduction in silicon with multicharge manganese clusters, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2013, vol. 49, no. 4, p. 308.
<https://doi.org/10.3103/S1068375513040029>
15. Zikrillaev, N.F., Mavlonov, G.H., Trabzon, L., Isamov, S.B., et al., Magnetic properties of silicon doped with impurity atoms of europium, *J. Nano-Electron. Phys.*, 2023, vol. 15, no. 6, art. ID 06001.
[https://doi.org/10.21272/jnep.15\(6\).06001](https://doi.org/10.21272/jnep.15(6).06001)
16. Бахадирханов, М.К., Илиев, Х.М., Аюпов, Х.С., Зикrillaев, Х.Ф., и др., Отрицательное магнитосопротивление в сильнокомпенсированном кремнии, ЭОМ, 2003, № 4, с. 86.

17. Bakhadirkanov, M.K., Ayupov, K.S., Mavlyanov, G.H. and Isamov, S.B., Negative magnetoresistance in silicon with manganese-atom complexes [Mn]₄, *Semiconductors*, 2010, vol. 44, no. 9, p. 1145.
<https://doi.org/10.1134/S106378261009006X>
18. Goyal, A. and Soni, P.R., Doping of nano-crystalline silicon powders by mechanical alloying: the process and characterization, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, vol. 28, no. 19, p. 14720.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-7340-5>
19. Sinai, O. and Kronik, L., Simulated doping of Si from first principles using pseudoatoms, *Phys. Rev. B*, 2013, vol. 87, no. 23, art. ID 235305.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235305>
21. Abdurakhmanov, B.A., Bakhadirkanov, M.K., Iliyev, H.M., Isamov, S.B., et al., Silicon with clusters of impurity atoms as a novel material for photovoltaics, *Nanosci. Nanotechnol.*, 2014, vol. 4, no. 3, p. 41.
22. Ismaylov, B.K., Zikrillayev, N.F., Ismailov, K.A. and Kenzhaev, Z.T., Physical mechanism of getting of impurity Ni atom clusters in Si lattice, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.*, 2024, vol. 27, no. 3, p. 294.
<https://doi.org/10.15407/spqeo27.03.294>
23. Ismailov, K.A., Kenzhaev, Z.T., Koveshnikov, S.V., Kosbergenov, E.Zh., 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>
24. Zikrillaev, N.F., Ayupov, K.S., Narkulov, N., Urakova, F.E., et al., Silicon with binary Ge_xSi_{1-x} compounds, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2024, vol. 60, no. 6, p. 806.
<https://doi.org/10.3103/S106837552470039X>
25. Nikiforov, A.I., Timofeev, V.A., Teys, S.A., Gutakovskiy, A.K., et al., Initial stage growth of Ge_xSi_{1-x} layers and Ge quantum dot formation on Ge_xSi_{1-x} surface by MBE, *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, vol. 7, no. 1, art. ID 561.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-561>
26. Domi, Y., Usui, H., Takemoto, Y., Yamaguchi, K., et al., Improved electrochemical performance of a Ge_xSi_{1-x} alloy negative electrode for lithium-ion batteries, *Chem. Lett.*, 2016, vol. 45, no. 10, p. 1198.
<https://doi.org/10.1246/cl.160592>
27. Mavlonov, G.H., Isamov, S.B., Koveshnikov, S.V., Zikrillaev, Kh.F., et al., Ordering of europium magnetic domains in silicon at room temperature, *Indian J. Phys.*, 2025, vol. 99, p. 2429.
<https://doi.org/10.1007/s12648-024-03473-0>
28. Шашкин, В.И., Данильцев, В.М., Дроздов, М.Н., Дроздов, Ю.Н., и др., ИК-фотопроводимость в многослойных гетероструктурах InGaAs/GaAs с квантовыми точками, *Прикладная физика*, 2007, № 2, с. 73.
29. Gu, F., Wang, P., Yu, H., Guo, B., et al., Optical quenching of photoconductivity in CdSe single nanowires via waveguiding excitation, *Opt. Express*, 2011, vol. 19, no. 11, p. 10880.
<https://doi.org/10.1364/OE.19.010880>
30. Cazier, N., Checoury, X., Haret, L.-D. and Boucaud, P., High-frequency self-induced oscillations in a silicon nanocavity, *Opt. Express*, 2013, vol. 21, no. 11, p. 13626.
<https://doi.org/10.1364/OE.21.013626>
31. Ozanam, F., Chazalviel, J.-N., Radi, A. and Etman, M., Current oscillations in the anodic dissolution of silicon in fluoride electrolytes, *Berichte Bunsenges. Phys. Chem.*, 1991, vol. 95, no. 1, p. 98.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19910950118>
32. Föll, H., Carstensen, J. and Foca, E., Self-induced oscillations in Si and other semiconductors, *Int. J. Mater. Res.*, 2006, vol. 97, no. 7, p. 1016.
<https://doi.org/10.1515/ijmr-2006-0160>

Summary

A comprehensive study of silicon containing nanoclusters of impurity atoms (Ni, Mn, Cr, Gd, Eu, Se) has revealed a number of unique physical phenomena uncharacteristic of classical semiconductors. It has been established that cluster structures in the silicon crystal lattice ensure the stability of electrophysical parameters over a wide temperature range and high radiation resistance to γ - and electron irradiation. It has been shown that at Ni cluster concentrations $\geq 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, the generation of thermal donors and radiation defects is suppressed without altering the conductivity type. Impurity atoms with unfilled d- and f-shells (Mn, Cr, Gd, Eu) have been found to form ferromagnetic states in silicon, controllable by an external magnetic field at room temperature. Multicharged Mn nanoclusters were found to create localized energy levels within the forbidden bandgap, explaining the observed negative magnetoresistance and impurity absorption with an edge at 0.2 eV. For selenium-doped silicon, the possibility of creating pulse generators with frequency modulation suitable for detecting monochromatic radiation has been demonstrated. The study of binary compounds in the silicon lattice confirmed their stability and potential for developing materials with controllable photoelectric, optical, and magnetic properties.

Keywords: silicon, nanoclusters, radiation resistance, ferromagnetism, multicharged centers, impurity absorption, frequency detectors