

# СПЕКТРЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ МНОГОЗАРЯДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ АТОМОВ МАРГАНЦА В КРЕМНИИ

М.К. Бахадырханов, С.Б. Исамов

Ташкентский государственный технический университет им. А.П. Беруни,  
ул. Университет, д.2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан, [sobir-i@mail.ru](mailto:sobir-i@mail.ru)

В работах [1–3] методом ЭПР и АСМ показано, что при определенных термодинамических условиях можно формировать нанокластеры атомов марганца в решетке кремния, состоящие из четырех атомов марганца, находящихся в эквивалентных соседних междоузлиях, вокруг отрицательно заряженного атома бора. В работе [4] установлены основные условия формирования таких кластеров, где атомы марганца находятся в ионизированном состоянии ( $Mn^+$ ,  $Mn^{++}$ ). Показано, что в зависимости от зарядового состояния атомов марганца структура этих кластеров  $[(Mn)_4^n(B)^{-1}]^{+(n-1)}$  (значение  $n$  меняется от 4 до 8) и их размер составляют от 1,5 до 3 нм. Такие кластеры являются не только наноструктурой в решетке кремния, но и могут действовать как многозарядные центры, заряд которых меняется от  $[(Mn)_4^{+4}(B)^{-1}]^{+3}$  до  $[(Mn)_4^{+8}(B)^{-1}]^{+7}$ .

Управляя соотношением концентрации атомов бора и введенных атомов марганца с помощью определенного термодинамического условия легирования, можно создавать нанокластеры с различными зарядовыми состояниями и концентрациями.

Концентрация нанокластеров в основном определяется концентрацией бора, а также растворимостью марганца при данной температуре диффузии, максимальное значение которой составляет  $N=(2-7) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Как известно из литературных данных [5], в полупроводниковых материалах при обычных условиях легирования невозможно создать такие многозарядные центры. Поэтому представляют большой интерес исследование фотоэлектрических свойств кремния с нанокластерами, обладающими различными зарядовыми состояниями, а также определение спектра энергетических уровней, созданного ими в запрещенной зоне. Результаты указанных исследований позволяют выявить неисследованные ранее функциональные возможности кремния с нанокластерами в электронике и оптоэлектронике [6].

На основе монокристаллического кремния  $p$ -типа с  $\rho \sim 5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , управляя условиями диффузии, были изготовлены образцы с удельными сопротивлениями  $\rho=10^2-10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  как компенсированные  $p$ -, так и перекомпенсированные  $n$ -типа.

Методом эффекта Холла определены основные электрофизические параметры полученных образцов, а также положения уровня Ферми при  $T = 300 \text{ К}$  (см. таблицу). В результате исследования состояния атомов марганца в решетке методом ЭПР установлено, что в образцах  $p$ -типа с положением уровня Ферми  $F=E_V+0,3$  наблюдаются спектры, связанные с нанокластерами атомов марганца [7]. В перекомпенсированных образцах  $n$ -типа, легированных марганцем, независимо от положения уровня Ферми такие спектры не были обнаружены, что свидетельствует об отсутствии или очень небольшой концентрации нанокластеров.

*Основные электрофизические параметры  $Si\langle B, Mn \rangle$  с нанокластерами атомов марганца*

№	Тип	$\rho$ , Ом·см	$\mu$ , см <sup>2</sup> /(В·с)	$N_{n, p}$ , см <sup>-3</sup>	$F$ , эВ
1	$p$	$2 \cdot 10^2$	213	$1,46 \cdot 10^{14}$	$E_V+0,300$
2	$p$	$8 \cdot 10^2$	90	$8,68 \cdot 10^{13}$	$E_V+0,314$
3	$p$	$8 \cdot 10^3$	63	$1,24 \cdot 10^{13}$	$E_V+0,364$
4	$p$	$2 \cdot 10^4$	80	$3,9 \cdot 10^{12}$	$E_V+0,394$
5	$p$	$4 \cdot 10^4$	75	$1,98 \cdot 10^{12}$	$E_V+0,412$
6	$p$	$2 \cdot 10^5$	188	$1,66 \cdot 10^{11}$	$E_V+0,476$
7	$n$	$10^4$	1218	$5,13 \cdot 10^{11}$	$E_C-0,451$
8	$n$	$4 \cdot 10^4$	1012	$2,47 \cdot 10^{11}$	$E_C-0,470$

Фотоэлектрические свойства полученных образцов были исследованы с помощью ИКС-21 в интервале  $T = 77-300$  К при одинаковых условиях. Чтобы избежать попадания фоновых освещений, перед окошком криостата были поставлены фильтры из полированного монокристаллического кремния толщиной 300 мкм.

На рис. 1 представлены спектральные зависимости фотопроводимости (ФП) образцов с различными значениями положения уровня Ферми как  $n$ -, так и  $p$ -типа. Как видно из рисунка, в образцах  $p$ -типа с  $\rho = (6-8) \cdot 10^3$  Ом·см, в которых обнаружены нанокластеры с максимальной концентрацией ( $N \sim 7 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ), фотоответ начинается с  $h\nu = 0,16$  эВ, и с ростом энергии падающих фотонов фототок непрерывно и скачкообразно увеличивается и имеет максимальное значение при  $h\nu = 0,75-0,8$  эВ, то есть в таких образцах наблюдается очень высокая примесная ФП в области  $h\nu = 0,16-0,8$  эВ ( $\lambda = 1,55-8$  мкм) (кривая б). При смещении положения уровня Ферми вверх, то есть при высоком удельном сопротивлении, начало фотоответа смещается в сторону высоких энергий фотонов, а в образцах практически сохраняется высокий уровень фоточувствительности в исследуемой области спектра (кривые 3-5).

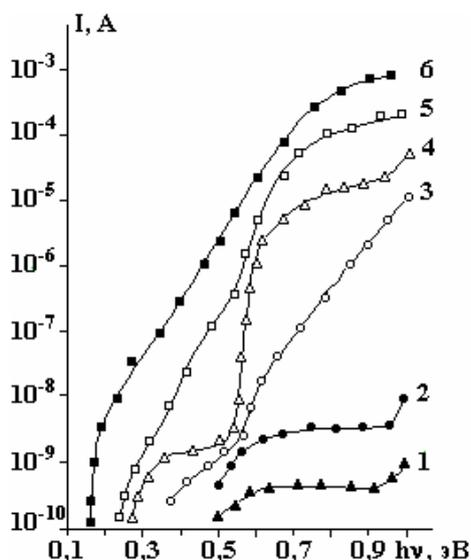


Рис. 1. Спектральная зависимость фотопроводимости в  $Si\langle B,Mn \rangle$  от положения уровня Ферми. 1 –  $\rho = 10^4$  Ом·см,  $n$ -тип; 2 –  $\rho = 4 \cdot 10^4$  Ом·см,  $n$ -тип; 3 –  $\rho = 2 \cdot 10^5$  Ом·см,  $p$ -тип; 4 –  $\rho = 4 \cdot 10^4$  Ом·см,  $p$ -тип; 5 –  $\rho = 2 \cdot 10^4$  Ом·см,  $p$ -тип; 6 –  $\rho = 8 \cdot 10^3$  Ом·см,  $p$ -тип

В образцах  $n$ -типа фотоответ начинается при  $h\nu = 0,5$  эВ, он связан с переходом электронов с донорного уровня марганца с  $E = E_C - 0,5$  (рис. 1, кривые 1, 2). В таких образцах независимо от удельного сопротивления примесная ФП в исследуемой области спектра существенно меньше, чем в образцах  $p$ -типа, и она очень слабо зависит от энергии фотонов  $h\nu = 0,16-0,8$  эВ.

Эти данные позволяют утверждать, что смещение уровня Ферми вверх не только уменьшает кратность заряда состояния нанокластеров, но и увеличивает число атомов марганца, не участвующих в формировании нанокластеров.

На основе экспериментальных данных нами определены зависимости начала фотоответа от положения уровня Ферми в образцах  $p$ -типа (рис. 2). Эти данные позволяют предполагать, что нанокластеры создают достаточно глубокий спектр донорных энергетических уровней в интервале  $E = 0,16-0,4$  эВ, находящихся около валентной зоны.

Таким образом, формирование многозарядных нанокластеров существенно изменяет структуру энергетических состояний атома марганца в кремнии. Вследствие этого вместо двух донорных энергетических уровней  $E_1 = E_C - 0,27$ ,  $E_2 = E_C - 0,5$  эВ [8], которые обычно образуются, появляются более глубокие спектры донорных энергетических уровней атомов марганца в интервале  $E = E_V + (0,16-0,4)$  эВ. Поэтому в зависимости от концентрации и зарядового состояния кластеров можно изменить начало фотоответа  $h\nu = 0,16-0,5$  эВ. Для подтверждения полученных данных также исследовалось влияние температуры на фотоэлектрические свойства образца кремния с нанокластерами при определенных положениях уровня Ферми  $F = E_V + (0,3-0,5)$  эВ. Как известно, с повышением температуры уровни Ферми смещаются к середине запрещенной зоны, то есть это практически то же, что исследовать образцы с различными удельными сопротивлениями. Эти исследования также позволяют получить информацию о температурной области фоточувствительности таких образцов.

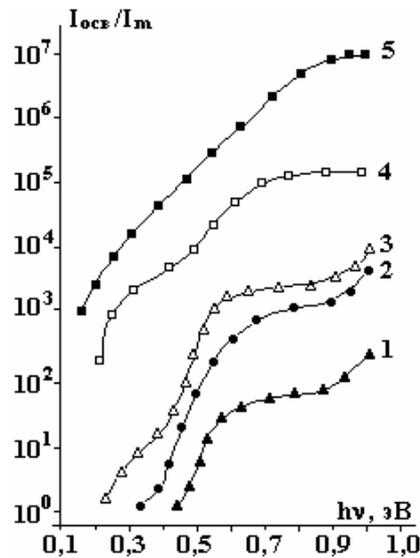


Рис. 2. Спектральная зависимость ФП образца  $\text{Si}\langle\text{B,Mn}\rangle$  с  $\rho=8\cdot 10^3$  Ом·см  $p$ -типа от температуры, °C: 1–5; 2 – -21; 3 – -50; 4 – -97; 5 – -100

Результаты исследований для образцов  $p$ -типа с  $F = E_V + 0,364$  эВ приведены на рис. 3. Как следует из рисунка, с повышением температуры начало фотоответа смещается в сторону высоких энергий фотонов и меняется от  $E_1 = 0,16$  эВ до  $E_2 = 0,4$  эВ в интервале температур  $T = 77\text{--}250$  К. В исследуемой области температур фоточувствительность с повышением температуры монотонно уменьшается, но следует отметить, что такие образцы сохраняют достаточно высокую примесную чувствительность даже при более высоких температурах. Эти результаты показывают, что многозарядные нанокластеры действительно создают спектр энергий в области  $h\nu = 0,16\text{--}0,4$  эВ и имеют достаточно высокую примесную фоточувствительность в широкой области температур.

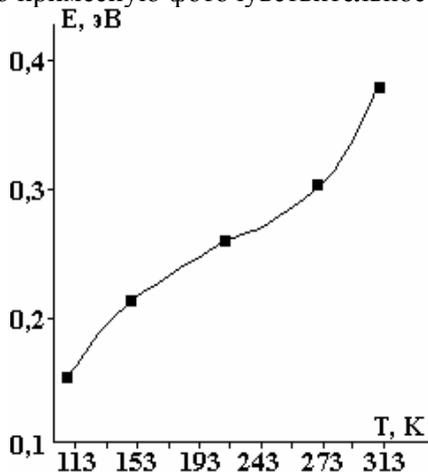


Рис. 3. Зависимость начала фотоответа от температуры в  $\text{Si}\langle\text{B,Mn}\rangle$  с  $\rho=8\cdot 10^3$  Ом·см  $p$ -типа

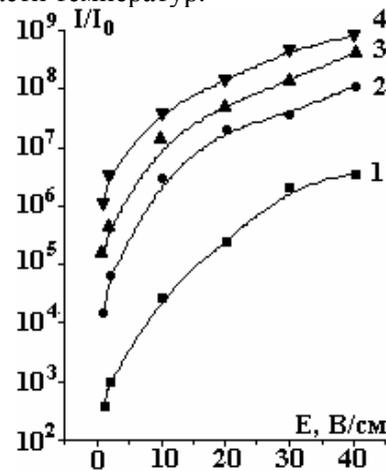


Рис. 4. Зависимость фототока от напряженности электрического поля при различных энергиях фотонов в  $\text{Si}\langle\text{B,Mn}\rangle$ ,  $\rho=8\cdot 10^3$  Ом·см,  $p$ -типа. 1 – 0,226; 2 – 0,370; 3 – 0,546; 4 – 0,730 эВ

Исследование влияния электрического поля на фотоэлектрические свойства материала позволяет определить как оптимальные значения электрического поля, при которых работают различные фотоэлектрические приборы, так и возможность управления фоточувствительностью. Для образцов  $p$ -типа с  $\rho\sim 8\cdot 10^3$  Ом·см исследовалось влияние электрического поля на фоточувствительность при различных значениях длин волн ( $\lambda = 1,55; 3; 6$  мкм) (рис. 4). Как показали результаты, электрическое поле практически не влияет на начало фотоответа в исследуемой области спектра ИК-излучения. Следует отметить, что фоточувствительность образцов зависит от электрического поля, и эта зависимость практически состоит из двух участков. На первом участке, когда значения электрического поля меняются в интервале  $E = 1\text{--}20$  В/см, фоточувствительность образцов увеличивается по суперлинейной зависимости ( $I/I_0 \sim E^{3,2}$ ), а в области  $E = 20\text{--}40$  В/см эта зависимость описывается законом

$I/I_0 \sim E^{2.3}$ . Данные показывают, что, меняя электрическое поле, можно управлять фоточувствительностью образцов в широком интервале.

На основе экспериментальных результатов можно предположить, что нанокластеры с максимальными зарядовыми состояниями создают достаточно высокое локальное электрическое поле. Как показали расчеты, значения напряженности поля вокруг нанокластера достигают  $E = 10^6-10^7$  В/см. Поэтому такие нанокластеры являются мощными центрами отталкивания дырок и притягивания электронов, то есть имеют аномально большое сечение захвата для электронов, а также аномально маленькое сечение захвата для дырок. Поэтому в таких материалах время жизни дырок существенно увеличивается и обеспечивает высокую примесную ФП. В материалах  $p$ -типа  $F = E_V + 0,3$  эВ, при  $T = 300$  К практически все атомы марганца находятся в ионизованном состоянии, компенсируя дырки, и поэтому кластеры в основном находятся в ионизованном состоянии. При освещении фотонами с энергией  $h\nu = 0,16$  эВ электроны из валентной зоны переходят на самый низкий уровень, и нанокластеры создают соответствующую концентрацию дырок с аномально высоким временем жизни. С повышением энергии падающих квантов электроны из валентной зоны переходят к последующему энергетическому уровню нанокластера и соответственно увеличивают концентрацию дырок в валентной зоне, что обеспечивает непрерывный рост фототока. Высокая ФП обеспечивается тем, что энергетические уровни нанокластеров имеют существенно разное сечение захвата носителей заряда.

Экспериментальные результаты показывают, что кремний с многозарядными нанокластерами очень перспективный материал для создания более чувствительных ИК фотоприемников для области  $\lambda = 1,55-8$  мкм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ludwig G.W., Woodbury H.H., Carlson R.O. Spin Resonance of Deep Level Impurities in Germanium and Silicon. *J. Phys. Chem. Solids*. 1959, **8**, 490.
2. Kreissl J., Gehlhoff W. Electron Paramagnetic Resonance of the  $Mn^0_4$  Cluster in Silicon. *Phys. Status. Solidi B*. 1988, **145**, 609.
3. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлянов Г.Х., Илиев Х.М., Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца. *Микроэлектроника*. 2010, **39**(6), 426–429.
4. Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., Зикриллаев Н.Ф., Сапарниязова З.М. Низкотемпературная диффузия примесей в кремнии. *Доклады АН РУз*. 2010, (4), 32–36.
5. Милнс А. *Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках*. М., 1977. С. 562.
6. Мильвидский М.Г., Чалдышев В.В. Наноразмерные атомные кластеры в полупроводниках – новый подход к формированию свойств материалов. *ФТП*. 1998, **32**(5), 513–518.
7. Фистуль В.И., Казакова В.М., Бобриков Ю.А., Рябцев А.В., Абдурахманов К.П., Зайнабидинов С., Камилов Т.С., Утамурадова Ш.Б. О состоянии примесных ионов марганца в кремнии. *ФТП*. 1982, **16**(5), 939–941.
8. Абдурахманов К.П., Лебедев А.А., Крейсль Й., Утамурадова Ш.Б. Глубокие уровни в кремнии, связанные с марганцем. *ФТП*. 1985, **19**(2), 213–216.

Поступила 16.03.11

## Summary

In this work the spectrum of energy levels multicharge nanoclusters of manganese atoms in silicon are investigated. It is found, that formation of multicharge nanoclusters essentially changes the structure of energy states of manganese atoms in silicon and energy levels in the range of  $E = E_V + (0.16-0.5)$  eV are formed. In such materials value of a photocurrent in the range of  $h\nu = 0.16-0.6$  eV increases continuously and in steps, it also possesses very high values, i.e. has high impurity photosensitivity. It is found, that photosensitivity of such samples in the range of  $h\nu = 0.16-0.8$  eV increases with electric field growth by the law  $\sim E^{3.8-4}$ . It is established that by controlling of the charge states of nanoclusters, it is possible to change photoconductivity and photosensitivity of the materials in a wide area.