

Гибридная вторичная структура марганца и серы в кремнии

Ш. Б. Утамурадова^a, А. Ш. Мавлянов^{a,*}, Ш. А. Собирова^a, О. Э. Саттаров^b

^aНаучно-исследовательский институт физики полупроводников и микроэлектроники при Национальном университете Узбекистана, г. Ташкент, 100069, Узбекистан

^bТашкентский государственный технический университет, г. Ташкент, 100095, Узбекистан

*e-mail: microelectronics74@mail.ru

Поступила в редакцию 15.01.2025

После доработки 28.03.2025

Принята к публикации 04.04.2025

Предложены модель и результаты квантово-химического расчета гипотетической структуры Si_2MnS , аналогичной кубической структуре $F43m\text{-}\beta\text{-MnS}$. Представлены результаты сравнительного анализа полученного при квантово-химическом численном расчете положения электронов размера щели E_g структуры Si_2MnS и экспериментальные результаты измерения спектра фотопроводимости образца Si, легированного примесными атомами Mn и S. Квантово-химический расчет структуры Si_2MnS был выполнен без предварительной оптимизации геометрии в связи с тем, что оптимизация и последующий расчет методом функционала плотности (DFT) дает слияние VBM и CBM (зон проводимости и валентной зоны). Углубленные теоретические исследования, детальные квантово-химические расчеты и эксперименты в области создания нового класса гибридных соединений с кубической решеткой типа алмаза с участием элементов групп IV/III-V и IV/II-VI позволят в дальнейшем спрогнозировать новые структуры.

Ключевые слова: модель, квантово-химический расчет, неизовалентное соединение, монокристаллический кремний, марганец, сера, фотопроводимость

УДК 621.315.592

<https://doi.org/10.52577/eom.2025.61.2.45>

ВВЕДЕНИЕ

Теоретические исследования, квантово-химические расчеты и эксперименты в области создания нового класса гибридных комплексов с кубической решеткой типа алмаза с участием элементов групп IV/III-V и IV/II-VI проводятся в ведущих университетах и научно-исследовательских центрах мира. В частности, в работах [1, 2] рассмотрены возможности неравновесного роста комплексов соединений Si-IV/III-V и Si-IV/II-VI для получения оптически чувствительных материалов на основе Si. Отмечается, что «гибридные» фазы Si_2AlP (или Si_2ZnS) с постоянными решетки, близкими к постоянной решетки базовой матрицы, могут стать идеальными материалами с регулируемым локальным химическим порядком вокруг атомов Si. С применением первопринципных методов расчета обсуждается влияние химического порядка на электронные и оптические свойства неизовалентных твердых растворов.

Исследования в этой области, несомненно, позволят расширить функциональные возможности монокристаллического кремния с неизовалентными соединениями в решетке матричного кристалла с фазами типа $\text{Si}_2\text{A}_{\text{II}}\text{B}_{\text{VI}}$, представ-

ляющими «гибрид» кубической решетки кремния Si и сфалерита ZnS (кубическая модификация).

К вопросам изучения специфических особенностей взаимодействия между структурными дефектами и материалом окружающей их матрицы, а также их влияния на оптические и электрофизические свойства материала в последнее время привлечены внимание и ресурсы многих исследовательских центров по всему миру. В частности, в работе [3] с помощью ИК-спектроскопии и емкостных измерений (DLTS) исследовалось взаимодействие марганца с кислородом в кремнии. В работе [4] по итогам анализа результатов определения методом температурного сканирования ширины запрещенной зоны образцов монокристаллического кремния с бинарными соединениями серы и цинка делается заключение о возможности образования ячеек Si_2ZnS в решетке кремния. В работах [5, 6] приводятся данные по спектрам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) кристаллов кремния, последовательно легированных серой и марганцем. Для сравнения исследовались также спектры ЭПР контрольных кристаллов Si<S> и Si<Mn>. Анализируя результаты исследований, авторы работ [5, 6] полагают,

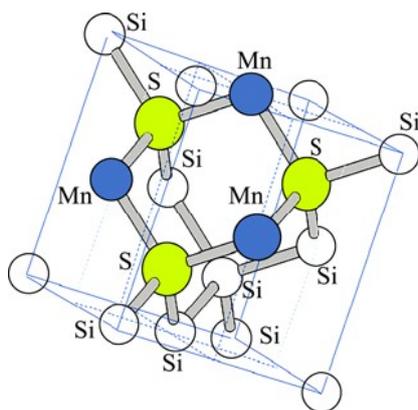


Рис. 1. Кубическая $F43m$ - β -MnS (типа сфалерита) структура Si_2MnS .

что наблюдаемый спектр ЭПР при слабых полях в кристаллах $Si\langle S,Mn\rangle$ и $Si\langle Mn\rangle$ обусловлен наличием обменно-связанных комплексов между примесными центрами, так как комплексы, взаимодействуя между собой, создают сильное внутреннее магнитное поле.

Вышеприведенные работы подтверждают предположение, высказанное ранее в работах [7, 8], что для каждого переходного металла имеет место определенное значение температуры отжига (T_{eff}), при котором практически вся концентрация электрически активных центров как в сере, так и в переходном металле, наиболее эффективно взаимодействуя между собой, электрически нейтрализуется, и кристалл приобретает параметры исходного материала до легирования.

В этой связи была поставлена задача построить модель гипотетической структуры Si_2MnS , аналогичной кубической структуре $F43m$ - β -MnS (цинковой обманки) (рис. 1), а также рассчитать ее квантово-химическим способом.

Необходимость подобных расчетов была продиктована изучением ряда интересных работ в этом направлении. В частности, в работе [9] для моделирования низколегированных растворов SiN/Mn были использованы $(N+1)$ -слойные тетрагональные суперъчейки, состоящие из N монослоев Si и одного молекулярного слоя Mn. Расчет проводился для трех разных конфигураций структуры с различным расположением и молекулярным состоянием Mn. Атомы марганца занимали узлы (1-я конфигурация), междоузлия (2-я конфигурация), а также находились в различных состояниях в объеме кристалла (3-я конфигурация).

Известно, что изолированный ион Mn обладает магнитным моментом $3 \mu_B$ и в основном занимает междоузельное положение в тетраэдре в решетке Si и проявляет себя как донор, в то время как сильная гибридизация $3d$ -состояний Mn с $3(s,p)$ -состояниями Si прояв-

ляется, если Mn занимает узлы решетки, действуя как акцептор [9, 10].

Сера, в свою очередь, как элемент VI группы периодической таблицы, находясь в состоянии замещения, участвует в образовании sp^3 -гибридной связи с четырьмя близлежащими атомами кремния. При этом оставшиеся два избыточных электрона вносят в запрещенную зону кремния два донорных уровня [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Легирование кремния атомами марганца и серы проводилось методом диффузии из газовой фазы в откачанных кварцевых ампулах при температуре $1060^\circ C$ в течение 8 часов. В качестве исходных образцов использовались кристаллы p -Si, выращенные методом Чохральского, с удельным сопротивлением $\rho = 1 \Omega \cdot cm$.

Для проведения квантово-химических расчетов были использованы свободное программное обеспечение Abinit, предназначенное для расчетов методом функционала плотности, некоммерческое программное обеспечение GAMESSPC для полуэмпирических расчетов, а также свободно распространяемые программы-визуализаторы ViewMol3D и Molekel. Для графического построения исследуемой молекулы была применена также программа Hyper Chem Lite 3.0.1 Evaluation.

Пользуясь доступными квантово-химическими и молекулярно-динамическими методами, был построен узел алмазной решетки Si с четырьмя окружающими его атомами, расположенными в вершинах правильного тетраэдра, вписанного в куб, а также кристаллическая структура решетки типа алмаза. Для Si были выставлены соответствующие параметры решетки: $a = 5,43095 \text{ \AA}$, $d(A-B) = 2,35167 \text{ \AA}$ и $d(A-A) = 33,84026 \text{ \AA}$.

Впоследствии три атома марганца были помещены в «несмещенную решетку», а три атома серы – в «смещенную», образуя своеоб-

разную фазу типа Si_2MnS , представляющую «гибрид» кубической решетки кремния Si и сфалерита ZnS (кубическая модификация F43m- β -MnS). Таким образом, в перпендикулярном направлении можно выделить складчатый «слой–кресло» из 6-членного цикла. Именно такой мотив и был выбран в качестве объекта исследования. При объемных областях реального кристалла с сотнями и тысячами атомов более оптимальным вариантом расчета, вероятнее всего, является полуэмпирический метод с приближениями. В случае повторения слоев через какие-то промежутки в математический аппарат квантово-химического расчета встроены стандартные приближения Борна–Оппенгеймера и одноэлектронное, а также необходимые корреляции, что с определенной степенью точности позволяет распространить результаты полученных расчетов на весь кристалл.

В рассчитываемой структуре атомы марганца размещались в узлах, действуя как акцептор. Вариант размещения марганца в междоузлиях нами не рассматривался.

Затем был произведен численный расчет кристаллической структуры с фазой Si_2MnS в первой координационной сфере монокристаллического кремния без предварительной оптимизации полуэмпирическим методом. В результате проведенного численного расчета выявлены заметные изменения в зарядовом состоянии и значении электростатического потенциала матрицы Si с ячейками Si_2MnS по сравнению с базовой решеткой Si. Атомы Mn в узлах обретают отрицательный заряд, а атомы S – положительный, вследствие чего возникает ионная составляющая межатомной связи, что подтверждает теорию о частично ионно-ковалентной составляющей связи в бинарных соединениях. Также рассчитан электронный спектр структуры Si_2MnS с пиками поглощения, отвечающими энергиям переходов 2,65 эВ, 2,39 эВ, 2,28 эВ, 2 эВ, 1,8 эВ и 1,01 эВ. Результаты численного расчета положения валентных электронов структуры Si_2MnS выявили размер щели $E_g = 0,22$ эВ, что подтверждается наличием высшей занятой орбитали НОМО и низшей незанятой орбитали ЛОМО со значениями 0,1431 и 0,0811 эВ соответственно.

Также исследована спектральная зависимость фотопроводимости (ФП) образцов Si<Mn,S> (исходный КДБ-1 с $\rho = 1$ Ом·см) в темноте и при постоянной подсветке от обычной лампы накаливания при 2В. Измерения фотопроводимости кремния, легированного Mn и S, были осуществлены с помощью спектрометра ИКС-21, снабженного криостатом, который позволяет изучать

фотопроводимость в широкой области температур ($T = 77\div 350$ К). Для изучения только примесной ФП служил двойной фильтр из полированной пластины монокристаллического кремния, которая была установлена перед окошком криостата после глобара ИКС-21. В образцах, легированных Mn и S, фотопроводимость в темноте начинается при $h\nu \approx 0,226$ эВ.

Исследование поверхности образцов кремния, легированных примесями Mn и S (после удаления 25 микрон с поверхности, то есть слоя, ранее находившегося в объеме), осуществлялось с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) марки JSM-IT200LA.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор полуэмпирического метода расчета без предварительной оптимизации геометрии структуры Si_2MnS был вызван тем, что предварительная оптимизация геометрии и последующий расчет методом DFT показали слияние VBM и CBM (зон проводимости и валентной зоны), хотя из множественных экспериментов известно, что в матрице кремния с учетом относительно низкой растворимости примесей ($\sim 10^{16}$ см⁻³), формирующих исследуемое изовалентное соединение, вероятнее всего, образуются локальные искажения структуры с изменением электронно-переходных параметров и в целом так называемого слияния зон проводимости и валентной зоны в масштабах исследуемого кристалла в реальности не происходит.

Полученный при квантово-химическом численном расчете положения электронов размер щели $E_g = |-LOMO - HOMO| \approx 0,22$ эВ структуры Si_2MnS с определенной степенью точности подтверждается появлением уровня $E_i \approx 0,226$ эВ при исследовании фотопроводимости образца Si<Mn,S>, который связан с возбужденным переходом электрона из примесного уровня в зону проводимости.

Анализ полученных результатов исследований с помощью сканирующего электронного микроскопа показал, что элементный состав поверхности кремния, легированного примесными атомами Mn, состоит на 1,80% из кислорода, 61,92% – из чистого кремния и 13,46% – из марганца (рис. 2); состав поверхности кремния, легированного примесными атомами серы, состоит на 99,98% из кремния, 0,02% – из серы.

Снимок поверхности образца кремния, легированного примесями Mn (рис. 3), где произвольная выборка скоплений выявила их размеры в пределах от 18 до 47 мк, свидетель-

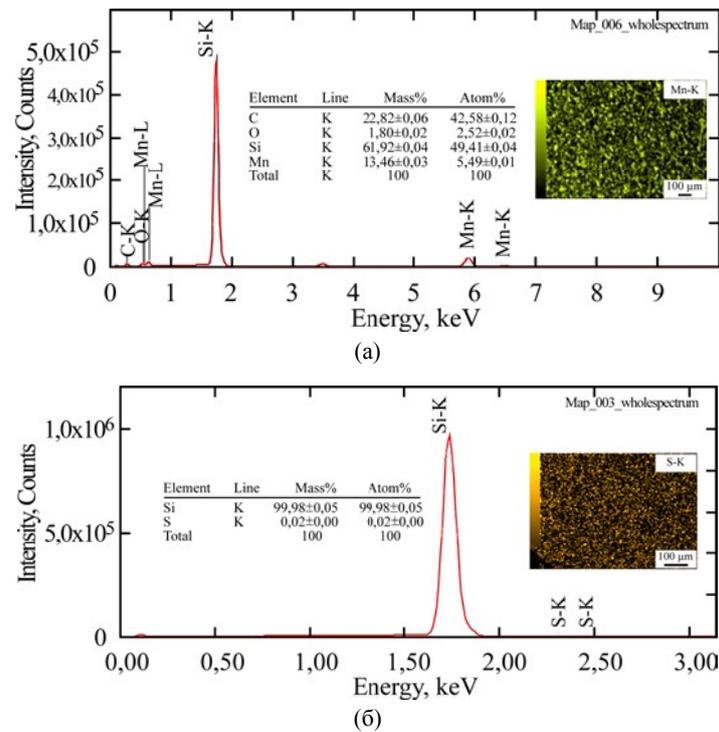


Рис. 2. Элементный состав и изображение поверхности образцов: Si<Mn> (а); Si<S> (б).

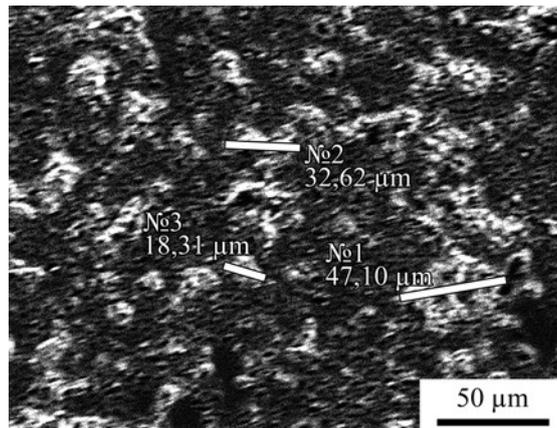


Рис. 3. Снимок поверхности образца Si<Mn>.

ствует о том, что в образцах с средним содержанием (13,46 а.е.%) Mn, в довольно широком диапазоне неоднородности атомы Mn, вероятно, занимают не только узлы и междоузельные позиции в решетке Si, но также формируют различного рода скопления (кластеры и преципитаты).

ВЫВОДЫ

На основе анализа ранее проведенных исследований, а также полученных экспериментальных результатов можно утверждать с определенной степенью вероятности, что нижеследующие предпосылки, а именно:

- наличие в природе кубической структуры F43m-β-MnS (цинковой обманки), аналогичной кубической структуре кремния типа алмаза;
- экспериментальные факты, подтверждающие случаи замещения атомами Mn и S узлов кристаллической структуры Si;

– наличие вычислительных мощностей и квантово-механического аппарата;

– совершенствование способов контролирования процессов легирования с заданием положения примеси с высокой прогнозируемой вероятностью, когда положение примеси ограничивается в масштабах длин, соответствующих постоянной решетки (таким образом, примесь «помещается» в базовую матрицу легируемого материала), позволяют теоретически смоделировать, рассчитать подобную структуру, экспериментально легировать кремний примесями марганца и серы, сравнить экспериментальные данные с результатами расчета, чтобы затем в перспективе спрогнозировать свойства структуры.

Дальнейшие исследования в этом направлении с применением сравнительного анализа данных численного расчета с результатами экспериментальных измерений могли бы

частично пролить свет на возможность разработки нового поколения различных приборов на основе кремния с примесными атомами, образующими неизоэлектронные соединения в его решетке.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Jiang, L., Aoki, T., Smith, D.J., Andrew V.G. Chizmeshya, A.V.G., et al., Nanostructure-property control in AIPSi₃/Si(100) semiconductors using direct molecular assembly: Theory meets experiment at the atomic level, *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, p. 4092.
- Kang, J., Ji-Sang Park, J.-S., Stradins, P. and Wei, S.-H., Nonisovalent Si-III-V and Si-II-VI alloys: Covalent, ionic, and mixed phases. *Phys. Rev. B*, 2017, vol. 96, art. ID 045203.
- Абдурахманов, К.П., Витман, Р.Ф., Далиев, Х.С., Лебедев, А.А., и др., Взаимодействие кислорода с марганцем в n-Si, *ФТП*, 1985, т. 19, в. 6, с. 1158.
- Mavlyanov, A.Sh., Khakkulov, M.K., Sattarov, O.E., Akbarova, N.A., et al., Photoconductivity and bandgap of binary impurity – doped crystalline silicon, *J. Phys.: Conf. Series*, 2024, vol. 2697, art. ID 012011.
- Shoikrom Askarov, Bashirulla Sharipov, Abdulaziz Mavlyanov, Shohista Saliyeva, et al., On how “sulfur-manganese” bonds might occur in silicon, *First Int. Conf. on Low-Dimensional Advanced Materials, ICLODAM-24*, Tashkent, Uzbekistan, 2024, February 21–22, p. 88.
- Askarov, Sh., Sharipov, B., Mavlyanov, A., Saliyeva, Sh., et al., Quasi-molecules of sulphur in silicon, *16th Int. Conf. on Actual Problems of Electronic Instrument Engineering (APEIE)*, Novosibirsk (Domina), Russia, 2023, 10–12 November, p. 287.
- Bakhadirhanov, M.K., Askarov, Sh.I. and Norkulov N., Some features of chemical interaction between a fast diffusing impurity and a group VI element in silicon, *Phys. stat. sol. (a)*, 1994, vol. 142, p. 339.
- Bakhadyrkhanov, M.K., Mavlyanov, A.S., Sodikov, U.K. and Khakkulov, M.K., Silicon with binary elementary cells as a novel class of materials for future photoenergetics, *Appl. Solar Energy*, 2015, vol. 51, no. 4, p. 258.
- Otrokov, M.M., Ernst, A., Tugushev, V.V., Ostanin, S., et al., *Ab initio* study of the magnetic ordering in Si/Mn digital alloys, *Phys. Rev. B*, 2011, vol. 84, art. ID 144431.
- Sattarov, O.E., Mavlyanov, A.Sh. and An, A., Effect of manganese atoms on the magnetic properties of silicon, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 2, p. 216.
- Askarov, Sh., Sharipov, B., Mavlyanov, A., Saliyeva, Sh., et al., Exchange-coupled sulfur and manganese complexes in silicon, *Book of Abstracts, Samarkand Int. Symp. on Magnetism, SISM-23*, July 2–6, 2023, p. 99.

Summary

A model and results of quantum-chemical calculations of a hypothetical structure of Si₂MnS, similar to the cubic structure of F43m-β-MnS are proposed. The results of a comparative analysis of the gap width E_g of the Si₂MnS structure obtained in quantum-chemical numerical calculations of the electron position and the experimental results of measuring the photoconductivity spectrum of a Si sample doped with Mn and S impurity atoms are presented. The quantum-chemical calculations of the Si₂MnS structure were performed without a preliminary geometry optimization due to the fact that optimization and subsequent calculations by the density functional theory yields a fusion of the valence and conduction bands (VBM and CBM). Thorough theoretical studies, detailed quantum-chemical calculations, and experiments in the field of creating of a new class of hybrid compounds with a cubic lattice of the diamond type with the participation of elements of groups IV/III-V and IV/II-VI will allow predicting new structures in the future.

Keywords: model, quantum-chemical calculation, non-isovalent compound, monocrystalline silicon, manganese, sulfur, photoconductivity