

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ КРЕМНИЯ С МНОГОЗАРЯДНЫМИ КЛАСТЕРАМИ АТОМОВ МАРГАНЦА $[Mn]_4$

Ташкентский государственный технический университет,
ул. Университетская, 2, г. Ташкент, 100095, Республика Узбекистан, mavlonov_g@mail.ru

Поведение атомов марганца в решетке кремния существенно зависит от условий легирования и после диффузионного отжига [1–3]. Как показывают результаты исследований [4], стандартная высокотемпературная диффузия марганца в кремний не только не позволяет получить образцы со стабильным состоянием атомов марганца в решетке, но и приводит к существенной эрозии поверхности и образованию различных силицидов типа SiMn в приповерхностной области материала. Недостатки высокотемпературной диффузии существенно затрудняют использование в электронике некоторых интересных явлений, наблюдаемых в Si<B, Mn> [5–6]. Поэтому нами разработан новый способ легирования – низкотемпературная диффузия. Сущность этого способа заключается в проведении диффузии начиная с комнатной температуры и поэтапным повышением ее с заданной скоростью до необходимого конечного значения. Число этапов, время выдержки на каждом этапе и конечная температура диффузии определяются параметрами исходного материала и необходимыми требованиями к параметрам полученных образцов.

Исходным материалом служил монокристаллический кремний p -типа с удельным сопротивлением $\rho \sim 5$ Ом·см. Управляя условиями легирования, мы получили компенсированные p -Si<B, Mn> и перекомпенсированные n -Si<B, Mn> образцы с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^3 - 10^5$ Ом·см. В этих образцах по новому способу легирования эрозия и образование различных сплавов SiMn как на поверхности, так и в приповерхностной области не были обнаружены. Они, в отличие от образцов с такими же удельными сопротивлениями, полученных методом высокотемпературной диффузии, обладают стабильными и воспроизводимыми электрическими параметрами, и в них не происходит процесс распада в течение длительного времени в интервале температур $T = 300 - 420$ К. Они также обладают очень высокой фоточувствительностью. Нами для изучения состояния атомов марганца в решетке кремния, легированном по новому способу, исследовались спектры ЭПР в таких образцах при $T = 77$ К на установке «Broker». Как показали результаты исследований, в таких образцах более четко наблюдаются сверхтонкие спектры, состоящие из 21 линии, которые наблюдались в работах [2, 3, 7]. Авторы этих работ связывают такие спектры с образованием нанокластеров атомов марганца $[Mn]_4$. Следует отметить, что сверхтонкие спектры, связанные с $[Mn]_4$, более четко наблюдаются в компенсированном p -Si<B, Mn> с удельным сопротивлением $\rho \sim (6 \div 7) \cdot 10^3$ Ом·см, в них положение уровня Ферми соответствует $E_F = E_V + 0,38$ эВ. При смещении уровня Ферми к середине запрещенной зоны (то есть с увеличением удельного сопротивления материала) происходят размытие и уменьшение амплитуды спектра в образцах p -Si<B, Mn> с $\rho > 6 \cdot 10^4$ Ом·см, также в перекомпенсированных образцах не наблюдаются такие сверхтонкие спектры. В образцах n -типа, легированных марганцем, независимо от их удельного сопротивления, не наблюдались спектры ЭПР, связанные с $[Mn]_4^0$. Но следует отметить, что, как показывают расчеты на основе результатов эффекта Холла, во всех исследуемых образцах как компенсированных, так и перекомпенсированных, а также в n -кремнии, легированном марганцем, концентрация электроактивных атомов практически одинакова и отличается не более чем на 1%. Поэтому можно предположить, что отрицательно заряженные атомы бора стимулируют самоорганизацию нанокластеров, структура которых может быть представлена в виде $[(Mn)_4^{+n} B^-]^{+(n-1)}$, то есть в центре нанокластера находится атом бора, а 4 положительно заряженных атома марганца находятся в эквивалентных ближайших междоузельных положениях [3], то есть нанокластеры атомов марганца могут находиться в многозарядном состоянии. Подтверждением этого

предположения может служить то, что в компенсированных образцах p -Si<В, Mn>, где четко выявляются спектры, связанные с кластерами $[\text{Mn}]_4$, атомы марганца находятся в заряженном состоянии (Mn^+ и Mn^{++}). Как известно [8], атомы марганца в кремнии создают два донорных уровня с энергией активации $E_1=E_c-0,3$ эВ и $E_2=E_c-0,5$ эВ, и соответственно можно предположить, что нанокластеры находятся в многозарядном состоянии. Поэтому в зависимости от положения уровня Ферми в исследуемых образцах концентрация атомов с состоянием N_{Mn}^0 , N_{Mn}^+ и N_{Mn}^{++} существенно меняется. При смещении уровня Ферми с нижнего положения в запрещенной зоне в верхнее положение доля атомов в состоянии N_{Mn}^{++} уменьшается и соответственно увеличивается концентрация N_{Mn}^+ и N_{Mn}^0 , а в перекомпенсированных образцах имеет место $N_{\text{Mn}}^0 > N_{\text{Mn}}^+$, и соответственно меняется кратность зарядового состояния нанокластеров от $[(\text{Mn})_4^+ B^-]^{+7}$ до $[(\text{Mn})_4^{+4} B^-]^{+3}$. Таким образом, меняя положение уровня Ферми в образцах от $E_F=E_V+0,38$ эВ до $E_F=E_C-0,45$ эВ, можно изменить кратность нанокластеров в интервале $n=+(7\div 3)$ и соответственно предположить, что нанокластеры находятся в многозарядном состоянии.

Представляет большой интерес исследование физических свойств образцов кремния с такими многозарядными состояниями. Результаты изучения магнитных свойств образцов показали [9], что в таких материалах наблюдается аномально высокое отрицательное магнитосопротивление при $T = 300$ К. Исследование фотоэлектрических свойств этих образцов интересно тем, что, во-первых, насколько нам известно из литературных данных, влияние многозарядных центров N^{zn} (где $n>3$) на фотоэлектрические свойства практически не исследовано, а во-вторых, такие материалы позволяют разработать принципиально новые чувствительные фотоприемники, эффективные фотоэлементы и элементы оптической памяти.

Фотоэлектрические свойства образцов исследовались с помощью спектрометра ИКС-21, снабженного криостатом, который позволяет изучать фотопроводимость в широкой области температур ($T = 77-350$ К), электрического поля и интенсивности фонового освещения. ФП во всех образцах исследовалась в идентичных условиях. Для изучения только примесной ФП служил двойной фильтр из полированной пластины монокристаллического кремния, которая была установлена перед окошком криостата после глобара ИКС-21.

На рис. 1 представлена спектральная зависимость ФП образцов p -Si<В, Mn> с нанокластерами атомов марганца с различным положением уровня Ферми. Как видно из рисунка, в образцах с нанокластерами с максимальной кратностью заряда фотоответ начинается при $h\nu=0,4$ эВ и с увеличением энергии фотона фототок непрерывно и скачкообразно существенно увеличивается (кривая 1). В интервале $h\nu=0,4-0,8$ эВ ФП увеличивается на 9 порядков, а дальнейшее увеличение энергии фотонов $h\nu>0,8$ эВ не приводит к заметному его увеличению, то есть при 0,8 эВ начинается область насыщения фототока. Таким образом, в таких образцах наблюдается гигантская примесная ФП в области длин волн $\lambda=1,5-3$ мкм. Со смещением уровня Ферми в сторону зоны проводимости в исследуемой области спектра хотя и сохраняется непрерывный и скачкообразный рост ФП, но её величина заметно уменьшается (кривые 2, 3). В перекомпенсированных образцах n -Si<В, Mn> с положением уровня Ферми $E_F=E_C-0,45$ эВ ФП во всей исследуемой области спектра существенно уменьшается фотопроводимость и при $h\nu>0,8$ эВ не наблюдается насыщения ФП (кривая 5). Чтобы выяснить природу наблюдаемой гигантской примесной ФП, нами исследовалась при идентичных условия ФП образцов кремния, легированных марганцем, с использованием высокотемпературной диффузии. Как показали результаты, ФП в исследуемой области спектра данных образцов на 5–6 порядков меньше (кривая 4), чем в образцах с такими же электрическими параметрами и такой же концентрацией электроактивных атомов марганца, полученных по новой технологии (кривая 1). Эти данные свидетельствуют, что наблюдаемая гигантская примесная ФП связана с наличием многозарядных нанокластеров атомов марганца. Таким образом, установлено, что, меняя положение уровня Ферми в образцах с нанокластерами в интервале $\Delta E_F=[(E_C-0,45)\div(E_V+0,38)]=0,29$ эВ, можно управлять примесной ФП в диапазоне 6÷8 порядков. Для получения максимальной примесной ФП образцы должны иметь уровень Ферми $E_F=(E_V+(0,38\div 0,42))$ эВ, то есть $\rho=6\cdot 10^3\div 2\cdot 10^4$ Ом·см. Установлено, что со смещением уровня Ферми в сторону валентной зоны $E_F=E_V+0,38$ эВ также наблюдается заметное уменьшение ФП, видимо, это связано с увеличением концентрации дырок в валентной зоне, не компенсированных атомами марганца.

На рис. 2,а представлена спектральная зависимость ФП в исследуемых образцах при наличии фонового – интегрального света. Как видно, в образцах p -Si<В, Mn> с удельным сопротивлением $\rho=3\cdot 10^4\div 10^5$ Ом·см ($E_F=(E_V+(0,45\div 0,52))$ эВ) наблюдается гигантски глубокое инфракрасное гашение

ФП (рис. 2,а, кривая 1) с кратностью гашения $K\left(\frac{I_{CB}}{I_{CB+h\nu}}\right)$, достигающего 6÷7 порядков. Насколько нам известно, такое глубокое ИКГ ФП еще никогда не было обнаружено ни в одном из известных фоточувствительных полупроводниковых материалов. В компенсированных образцах, в которых обнаружена гигантская примесная ФП, наблюдается очень слабое ИКГ (рис. 2,а кривая 2). Изменение кратности ИКГ в зависимости от положения уровня Ферми представлено на рис. 2,б.

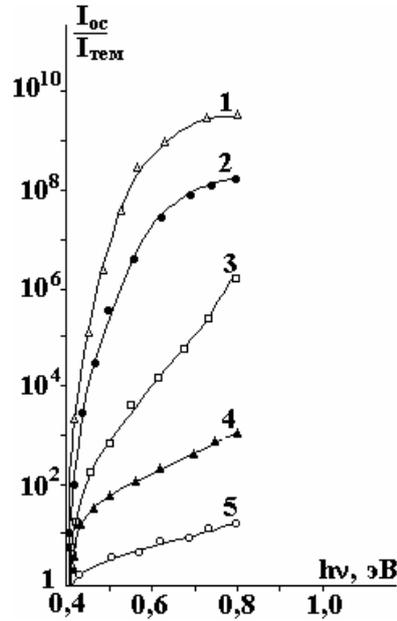


Рис. 1. Спектральная зависимость ФП образцов $Si\langle B, Mn \rangle$ с нанокластерами атомов марганца с различным положением уровня Ферми. 1 – $E_F = E_V + 0,38$ эВ; 2 – $E_F = E_V + 0,42$ эВ; 3 – $E_F = E_V + 0,48$ эВ; 4 – $E_F = E_V + 0,385$ эВ; 5 – $E_F = E_C - 0,45$ эВ

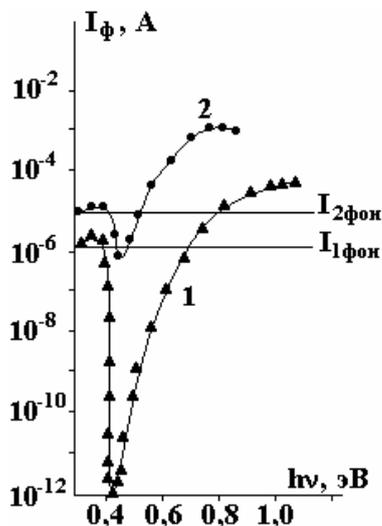


Рис.2,а. Спектральная зависимость ФП при наличии фонового интегрального света в образцах $p-Si\langle B, Mn \rangle$. 1 – $\rho = 3 \cdot (10^4 \div 10^5)$ Ом·см; 2 – $\rho = (6 \div 7) \cdot 10^3$ Ом·см

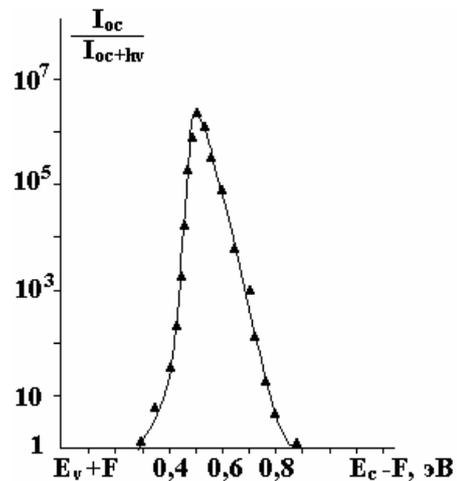


Рис.2,б. Изменения кратности ИКГ в зависимости от положения уровня Ферми

Установлено, что в образцах, где наблюдается максимальное ИКГ, ФП имеет место при достаточно большой интенсивности фонового света. С ростом интенсивности фонового света глубина гашения уменьшается (рис. 3). Особенность ИКГФП в таких образцах заключается в том, что этот

эффект имеет место, когда мощность ИК света в $2\div 10$ раз меньше, чем мощность фонового освещения.

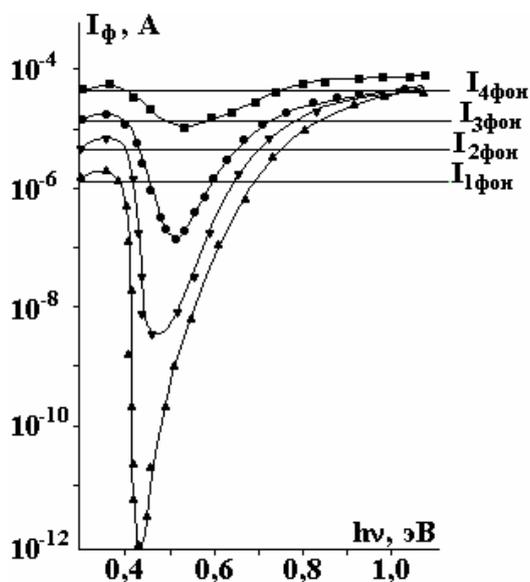


Рис. 3. ИКГ ФП в зависимости от интенсивности фонового освещения в образцах $p\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$ с $\rho = 8 \cdot 10^4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. $I_1 < I_2 < I_3 < I_4$

Исследование ВАХ образцов при наличии примесного освещения показало, что там, где наблюдается гигантская примесная ФП, характер ВАХ существенно зависит от энергии падающих фотонов и состоит из двух участков. В области низких электрических полей $E = 0 \div E_1$ ФП увеличивается по суперлинейному закону $I \sim E^n$, но с ростом энергии фотонов величина E_1 уменьшается, а значение n растет. При более высоких электрических полях $E > E_1$, суперлинейность ВАХ сохраняется, а значение n уменьшается (рис. 4). Эти данные показывают, что электрическое поле существенно стимулирует фоточувствительность образцов.

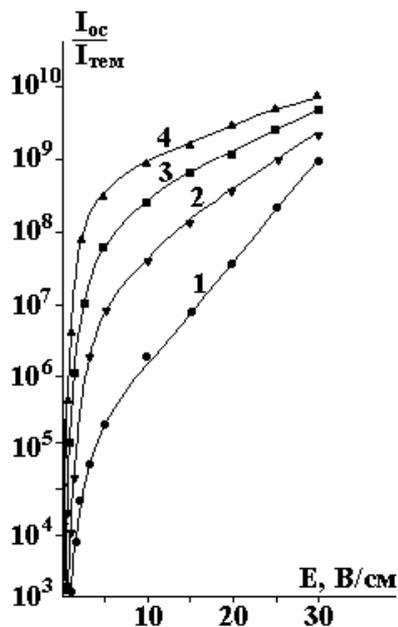


Рис. 4. ВАХ образцов с $\rho = (6 \div 7) \cdot 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ($p\text{-тип}$), при $h\nu$, эВ: 0,5 (1), 0,546 (2), 0,62 (3), 0,68 (4)

Интересный эффект был обнаружен при исследовании релаксации ФП после выключения света (рис. 5). Как видно, в образцах с максимальной примесной ФП $p\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$ с $\rho \sim (6 \div 7) 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ после выключения света значение ФП практически существенно не меняется, со-

храняется достаточно долгое время, то есть релаксация ФП происходит очень медленно и наблюдается гигантская остаточная проводимость (ОП) (кривая 1). В то же время в образцах с положением уровня Ферми ближе к середине запрещенной зоны после выключения света происходит резкий спад ФП на несколько порядков, а затем идет релаксация ОП (кривые 2, 3). Чем ближе уровень Ферми к середине запрещенной зоны, тем быстрее происходит релаксация ОП. В перекомпенсированных образцах $n\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$ значение ФП после выключения света очень резко уменьшается, и значение ОП существенно меньше, чем в остальных образцах (кривая 4). Значение ОП сильно зависит от энергии падающего света, то есть имеется спектральная зависимость. Таким образом, однозначно установлено, что, меняя положение уровня Ферми в образцах $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$, можно в широком диапазоне управлять кинетикой и значением ОП. Как известно из работ [10], такая наблюдаемая ОП и ее кинетика релаксации существенно отличаются от ОП, обнаруженной в других полупроводниковых материалах [11].

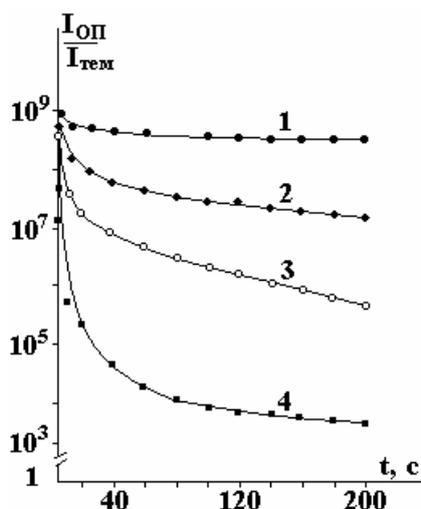


Рис. 5. Кинетика релаксации ОП: 1 – $\rho=7\cdot 10^3$ Ом·см, p -тип; 2 – $\rho=1,2\cdot 10^4$ Ом·см, p -тип; 3 – $\rho=2\cdot 10^4$ Ом·см, p -тип; 4 – $\rho=10^5$ Ом·см, n -тип

Полученные экспериментальные результаты невозможно объяснить только изолированными Mn^0 , Mn^+ , Mn^{++} состояниями атомов марганца в решетке кремния. Так как это было показано в перекомпенсированном $p\text{-Si}\langle\text{B}, \text{Mn}\rangle$, полученном стандартной высокотемпературной диффузией, где атомы марганца находятся в основном в Mn^+ , Mn^{++} состояниях, хотя вышеперечисленные эффекты и наблюдаются, но их значения и характер существенно отличаются от параметров образцов, полученных по новой технологии. На основе наблюдаемых эффектов и результатов ЭПР мы предполагаем, что предложенный нами новый способ легирования стимулирует самоорганизацию многозарядных нанокластеров, кратностью заряда которых можно управлять, меняя положение уровня Ферми в таких материалах. Эти нанокластеры обладают не только уникальными фотоэлектрическими свойствами, но и большим магнитным моментом. Нам кажется, что появляется новое научное направление – разработка и исследование квантовых точек, обладающих многократным зарядом и магнитным моментом. Можно предположить, что более глубокое и всестороннее исследование свойств таких материалов позволит открыть еще неизвестные грани и особенности полупроводниковых материалов с нанокластерами. На основе полученных экспериментальных данных можно предположить, что многозарядные нанокластеры атомов марганца $\left[(\text{Mn})_4^{+n} \text{B}^- \right]^{+(n-1)}$ создают в запрещенной зоне кремния полосу энергетических уровней, лежащих в интервале $\Delta E = [(E_V + 0,4) \div (E_C - 0,45)] = 0,32$ эВ. Они содержат несколько дискретных уровней, с существенно отличающимся сечением захвата носителей заряда. В данное время по этому направлению ведутся более подробные исследования.

Заключение

Исследованы особенности фотопроводимости кремния с многозарядными нанокластерами атомов марганца. Таким образом, установлено, что в таких образцах наблюдается аномально высокая примесная фотопроводимость в области длины волны $\lambda=1,5\text{--}3$ мкм. Также наблюдается, что такие образцы обладают гигантской остаточной фотопроводимостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ludwig G.W., Woodbury H.H., Carlson R.O. J. Phys. Spin resonance of deep level impurities in germanium and silicon. Chem. Sol. 8, 490 (1959).
2. Kreissl J., Gehlhoff W. Electron Paramagnetic Resonance of the M_4^0 Cluster in Silicon //phys.stat.sol. 1988 b, 145, С. 609.
3. Фистуль В.И., Казакова В.М., Бобриков Ю.А., Рябцев А.В., Абдурахманов К.П., Зайнобиддинов С., Камиллов Т.С., Утамурадова Ш.Б. О состоянии примесных атомов марганца в кремнии // ФТП 16(5). 939 (1982).
4. Бахадырханов М.К., Болтакс Б.И., Куликов Г.С. Диффузия, электроперенос и растворимость примеси марганца в кремнии // ФТТ.1972. Т. 14. С. 1671–1676.
5. Бахадырханов М.К., Камиллов Т.С. и др. Фотоэлектрические свойства кремния р-типа, легированного марганцем // ФТП. 1975. Т. 9. В. 1. С. 76–80.
6. Аюпов К.С. Особенности ИК гашения фотопроводимости в кремнии, легированном марганцем // Электронная обработка материалов. Кишинев. 2005. № 4. С. 84–88.
7. Аскарлов Ш.И., Бахадырханов М.К., Мастеров В.Ф., Штельмах В.Ф. Исследование методом ЭПР межпримесного взаимодействия серы и марганца в кремнии // ФТП. 1982. Т. 16. № 7. С. 1308–1310.
8. Абдурахмонов К.П., Лебедев А.А., Крейслль Й., Утамураова Ш.Б. Глубокие уровни в кремнии, связанные с марганцем //ФТП. 1985. Т. 19. № 2. С. 213–216.
9. Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Мавлонов Г.Х., Зкириллаев Н.Ф., Исамов С.Б., Ковешников С.В. Исследование зависимости отрицательного магнитосопротивления в кремнии от концентрации нанокластеров атомов марганца. Новосибирск, Кремний-2009.
10. Шейнкман М.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и остаточная проводимость в полупроводниках // ФТП. 1976. Т.10. № 2. С. 209–233.
11. Астрова Е.В., Воронков В.Б., Лебедев А.А. и др. Явления долговременной релаксации остаточной проводимости в фотоприемниках на основе Si<Zn> // Изв. вузов. Матер. электрон. техники, 1999. № 1. С. 16–20.

Поступила 18.01.10

Summary

The present work is dedicated to the study of photoelectric properties of the silicon with multiple nanoclusters of manganese atoms. Laws of change of frequency rate of charge state of nanoclusters as a function of Fermi's level have been determined. It has been demonstrated that in samples with maximal frequency rate of charge of nanoclusters, one can witness a row of novel physical phenomena such as: abnormally large impurity photoconductivity within the range of 3÷5 micron, gigantic residual conductivity and photoconductivity stimulated by electrical field. In samples with minimal charge state of nanoclusters, one can witness the effect of abnormally deep infrared quenching of photoconductivity, frequency of quenching of which reaches 6÷7 micron. We have determined laws of manipulating of photoelectrical properties of silicon by means of change of charge state of nanoclusters.
