

тем. При поглощении электромагнитного излучения в фуллеренах $\text{Be}@C_{60}F_m$, $\text{Li}^+@C_{60}F_m$ ($m = 6, 18, 30$) происходит перераспределение электронной плотности на атомах молекулярной системы. При этом в образующихся возбужденных состояниях число p -электронов, локализованных на атомах траннуленовых циклов, удовлетворяет правилу Хюккеля для ароматических систем. Это обстоятельство можно рассматривать как фактор, стабилизирующий фотоиндуцированные возбужденные состояния рассмотренных траннуленов.

Сопоставление результатов с данными для $C_{60}F_m$ ($m = 6, 18$) из [3], показывает, что внедрение атома Be или иона Li^+ в полость фуллера принципиально не изменяет характер и направление переноса электронной плотности в процессе фотовозбуждения молекул: внедрение атома Be усиливает, а иона Li^+ ослабляет стабилизирующее воздействие электронного сопряжения в возбужденных состояниях рассмотренных эндотраннуленов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Burley, G. A. Trannulenes with «In-plane» aromaticity: candidates for Harvesting Light Energy / G. Burley // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2005.– Vol. 44, №21.– P. 3176–178.
2. Troshin, P. A. Trannulenes: a new class of photoactive materials for organic photovoltaic devices / P. A. Troshin, R. Koeppel, D. K. Susarova // *J. Mater. Chem.* –2009.–Vol. 19, №41. –P. 7738–7744.
3. Fomina, L. V. Stabilization of excited states of fullerenes / L. V. Fomina, O. B. Tomilin // *J. Indian Chem. Soc.* –2023.–Vol. 100, № 12, – P. 101109.
4. Double aromaticity in the 3,5-dehydrophenyl cation and in cyclo[6]carbon / P. v. R. Schleyer [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1994. – Vol. 116, № 22. – P. 10129–10134.

ВЫБОР АТОМОВ МАРГАНЦА В КАЧЕСТВЕ ПАРАМАГНИТНОЙ ПРИМЕСИ В КРЕМНИИ

Х. Уролбоев, Г. Х. Мавлонов, О. Э. Саттаров, С. А. Тачилин

*Ташкентский государственный технический университет,
Университетская 2, 100095, Ташкент, Узбекистан,
e-mail: giyosiddin-m@yandex.ru*

Показано, что кремний с магнитными нанокластерами атомов марганца является новым перспективным материалом для современной спинтроники и оптоэлектроники, также можно использовать такой материал для создания чувствительных магнитных и фотомагнитных приборов. Экспериментально доказано, что в условиях низкотемпературной диффузии не только возможно получение образцов кремния без эрозии поверхности, без образования силицидов в приповерхностной области, но и возможно равномерное легирование образца марганцем с необходимой концентрацией и заданной глубиной. В образцах кремния с максимальной концентрацией магнитных кластеров в области низких температур до $T = 30$ К наблюдается ферромагнитное состояние.

Ключевые слова: марганец; парамагнитная примесь; диффузия; нанокластер; спин; ионный радиус; дефект; магнитный момент; намагниченность.

SELECTION OF MANGANESE ATOMS AS A PARAMAGNETIC IMPURITY IN SILICON

Kh. Urolboev, G. Kh. Mavlonov, O. E. Sattarov, S. A. Tachilin

Tashkent State Technical University, Universitetskaya 2, 100095, Tashkent, Uzbekistan

Corresponding author: G. Kh. Mavlonov (giyosiddin-m@yandex.ru)

It is shown that silicon with magnetic nanoclusters of manganese atoms is a new promising material for modern spintronics and optoelectronics; such material can also be used to create sensitive magnetic and photomagnetic devices. It has been experimentally proven that under conditions of low-temperature diffusion it is not only possible to obtain silicon samples without surface erosion, without the formation of silicides in the near-surface region, but also possible to uniformly alloy the sample with manganese at the required concentration and specified depth. In silicon samples with the maximum concentration of magnetic clusters in the low temperature region up to $T = 30$ K, a ferromagnetic state is observed.

Key words: manganese; paramagnetic impurity; diffusion; nanocluster; spin; ionic radius; defect; magnetic moment; magnetization.

ВВЕДЕНИЕ

В классическом рассмотрении электрон можно представить себе как сферической заряд, вращающийся вокруг некоей оси [1]. Поэтому полный магнитный момент атома получается векторным суммированием моментов всех его электронов и ядра. На энергетических уровнях, занятых четным количеством электронов, магнитные моменты последних попарно противоположны, так что полный момент атома равен нулю. Большинство атомов в твердых телах не имеют магнитного момента, однако существует ряд переходных элементов, у которых внутренние d орбитали заполнены лишь частично, а следовательно, эти атомы обладают не нулевым магнитным моментом. Если на основе таких атомов будет осуществляться формирование кластеров, то магнитный момент каждого атома взаимодействует с магнитными моментами других атомов так, что может выстроить все атомы в одном направлении по некоторой оси симметрии кластера. Такой кластер обладает суммарным достаточно большим магнитным моментом [1]. Поэтому представляет большой интерес исследование процесса формирования кластеров на основе элементов переходных групп в кристаллической решетке полупроводника.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве примесных атомов, нами был выбран марганец, такой выбор диктовался тем, что, во-первых, марганец является уникальным парамагнитным атомом, который обладает электронной структурой $3d^5 4s^2$ со спином $s = \frac{1}{2}$, во-вторых, атом марганца в состоянии $Mn^{2+}(3d^5)$ имеет достаточно маленький ионный радиус ($0,96 \text{ \AA}$), который меньше чем междоузельное пространство Si ($1,77 \text{ \AA}$). Поэтому атомы марганца в кремнии находятся, в основном, в междоузлиях и имеют достаточно большой коэффициент диффузии. Эти основные параметры атомов марганца в решетке кремния, по-видимому, и стимулируют формирование кластеров [2].

Хотя современная диффузионная технология, применяемая в электронике, не требует выполнения диффузии примесей по заданному механизму, но развитие нанотехнологии и особенно разработка технологии формирования нанокластеров примесных атомов с управляемой структурой, составом и их распределением в объеме кристалла подсказывает необходимость осуществления диффузии примесных атомов в основном по междоузельному механизму. Так как только диффузия по междоузлиям позволяет управлять состоянием примесных атомов в решетке и их взаимодействием между собой и дефектами, а главное при определенных термодинамических условиях позволяет образовывать нанокластеры с различной структурой и составом [3–5].

Одним из реальных путей осуществления диффузии по междоузлиям – это проведение низкотемпературной и поэтапной диффузии. Под низкотемпературной диффузией необходимо понимать, такой процесс диффузии, при котором термически равновесная концентрация вакансий (N_v) в решетке должна быть существенно меньше, чем концентрация введенных примесных атомов (N) в решетку. По-другому это означает, что концентрация примесных атомов в узлах или комплексах (N_s) с вакансиями должна быть существенно меньше, чем концентрация примесных атомов в междоузлиях (N_i):

$$N \cong N_i \gg N_s = N_v. \quad (1)$$

С другой стороны, температура диффузии должна быть достаточна, чтобы примесные атомы могли перескочить из одного междоузельного состояния в другое, преодолев при этом существующий потенциальный барьер, т.е. энергию активации диффузии E_a . Энергия активации диффузии по междоузлиям, согласно теории диффузии [6], состоит из двух частей $E_a = E_d + E_0$, где E_d – это энергия, связанная с деформацией кристаллической решетки, при переходе примесного атома из одного равновесного состояния в другое, E_0 – это энергия отталкивания, связанная с перекрыванием электронных оболочек примесного и основного атомов при диффузии. Согласно теории диффузии [6], энергия активации диффузии примесей практически не зависит от температуры.

Формирование кластеров примесных атомов в узлах решетки ограничивается не только их коэффициентом диффузии, но и одновременным образованием достаточного числа вакансий. Когда примесные атомы находятся в междоузлиях, процесс существенно ускоряется за счет довольно большого коэффициента диффузии и возможности формирования кластеров в междоузлиях с определенным состоянием и структурой, что не требует существенной перестройки кристаллической решетки и достаточно высокой энергии [6].

Были изготовлены образцы с нанокластерами атомов марганца на основе разработанной нами «низкотемпературной» диффузии [7]. В качестве исходного материала был использован монокристаллический кремний р- типа с удельным сопротивлением 3 Ом·см. Образцы после легирования марганцем стали р- типа проводимости с $\rho \sim (4 \div 5) 10^3$ Ом·см при $T = 300$ К. Электрические параметры образцов измерялись с очень высокой точностью на современной установке Escoria Hall Effect Measurement Systems HMS7000, произведённой в республике Южная Корея. Наличие нанокластеров атомов марганца в исследуемых образцах было подтверждено исследованием состояния атомов марганца методом ЭПР, а также АСМ. Полученные образцы при

комнатной температуре имеют аномально большое отрицательное магнетосопротивление, а также высокую примесную фотопроводимость в области $\lambda = 10\text{--}1,5$ мкм характерную для образцов с нанокластерами атомов марганца [8-11]. Одновременно на основе *p*-типа кремния с $\rho = 3$ Ом·см были изготовлены образцы, легированные марганцем по высокотемпературной технологии с аналогичными параметрами, но без нанокластеров. Отсутствие в этих образцах нанокластеров также было подтверждено методом ЭПР.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате творческого сотрудничества с коллективом исследовательского центра полупроводников университета Dongguk, Сеул Южная Корея, нами были подготовлены образцы кремния с магнитными нанокластерами. Нашими коллегами был проведен структурный анализ образцов Si, легированных Mn с использованием рентгеновского дифрактометра (РД). На рис. 1 приведены дифракционные пики Si (111), показывающие комплексы бор-марганец (Mn_4B).

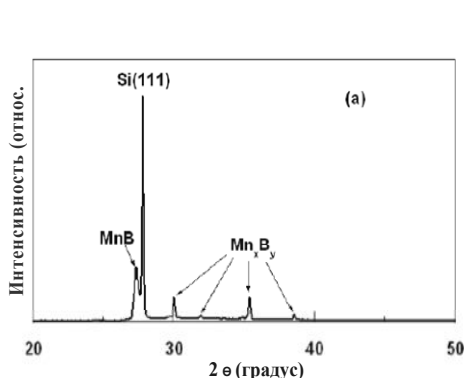


Рис. 1. Рентгенографическое изображение магнитных кластеров

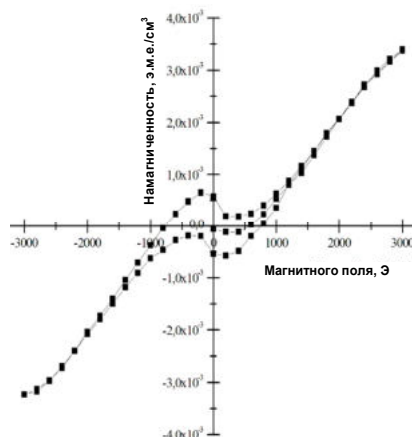


Рис. 2. Зависимость намагниченности кремния с нанокластерами атомов марганца от магнитного поля (гистерезис) $T = 30$ К

Оптимальные термодинамические условия позволяют получить минимальную потенциальную энергию нахождения кластера в решетке кремния. На основе расчета, с учетом кулоновского взаимодействия атомов марганца между собой и взаимодействия между атомами марганца и бора был определен оптимальный размер нанокластеров, который составляет от 0,7 нм до 1,4 нм.

Магнитный кластер обладает достаточно мощным магнитным моментом, такие магнитные кластеры могут действовать как магнитные квантовые точки. Магнитные моменты таких кластеров — квантовые точки существенно влияют на энергетическое состояние электронов, т.е. позволяют дополнительно управлять энергетическим состоянием электронов.

Таким образом, экспериментально доказано, что в условиях низкотемпературной диффузии не только возможно получение образцов кремния без эрозии поверхности, без образования силицидов в приповерхностной области, но и возможно равномер-

ное легирование образца марганцем с необходимой концентрацией и заданной глубиной.

Установлено, что при легировании кремния элементами переходной группы (Mn, Cr, Fe, Co) и редкоземельными элементами (Gd, Eu,) формируются магнитные кластеры. Самый сильный магнитный кластер формируется на основе атомов марганца.

В образцах кремния с максимальной концентрацией магнитных кластеров ($N \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) в области низких температур до $T = 30 \text{ К}$ наблюдается ферромагнитное состояние. Намагниченность таких образцов в области низких температур исследовалась на установке СКВИД-магнетометр. Результаты исследования зависимости намагниченности от магнитного поля в образцах кремния с различной концентрацией нанокластеров атомов марганца представлены на рис. 2. при температуре $T = 30 \text{ К}$.

Как видно из рисунка, в области низких температур ($T \leq 30 \text{ К}$) в образцах, где наблюдается максимальное значение ОМС при $T = 300 \text{ К}$, зависимость намагниченности от магнитного поля имеет гистерезисный характер, что свидетельствует о ферромагнитном состоянии кремния с нанокластерами (рис. 2, а).

В образцах $n\text{-Si} < \text{B}, \text{Mn} >$ не было обнаружено такого явления. Установлено, что ферромагнитное состояние кремния с нанокластерами атомов марганца с ростом температуры ослабляется, а при $T \sim 40\text{--}50 \text{ К}$ практически исчезает. На основе экспериментальных данных нами был рассчитан магнитный момент нанокластера, значение которого равно $\mu = 800\mu_B$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженный эффект ферромагнетизма в $p\text{-Si} < \text{B}, \text{Mn} >$ в области температур $T < 40 \text{ К}$ может быть объяснен переориентацией спинов $\left(S_{\text{Mn}4} = 4 \cdot \frac{5}{2} = 10 \right)$

магнитных нанокластеров, обладающих существенным магнитным моментом. Таким образом, полученные результаты показывают, что кремний с магнитными нанокластерами марганца является новым перспективным материалом для современной спинтроники и оптоэлектроники т.е. можно использовать такой материал для создания чувствительных магнитных и фотомагнитных приборов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Пул. Ч-мл., Оуэнс. Нанотехнологии. М.: Техосфера, 2010. 238 с.
2. Абдурахманов Б.А., Аюпов К.С., Бахадырханов М.К., Илиев Х.М., и др. Низкотемпературная диффузия примесей в кремнии // Доклады АН РУз. – Ташкент, 2010. № 4. С. 32–36.
3. Бахадырханов М.К., Абдурахманов Б.А и др. Физико-технологические основы формирования кластеров примесных атомов в кремнии // Доклады АН РУз. Ташкент. 2013. № 3. С. 29–33.
4. Алексеенко В.В. О механизме диффузии атомов в конденсированных средах // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 10. С.1775–1778.
5. Бахадирханов М.К., Аюпов К.С., Арзукулов Э.У., Сражев С.Н., Тошбоев Т.У. Термические свойства кремния с кластерами атомов никеля // Физика. Томск, 2008. № 3 В.11. С.170–172.
6. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972. 384 с.
7. М.К. Bakhadyrkhanov, G.Kh. Mavlonov, S.B. Isamov, Kh.M. Iliev, K.S. Ayupov, Z.M. Saparniyazova, and S.A. Tachilin. Transport Properties of Silicon Doped with Manganese via Low Temperature Diffusion // Inorganic Materials, 2011, Vol. 47, No. 5, pp. 479–483.
8. Бахадырханов М.К., Мавлонов Г.Х., Аюпов К.С., Исамов С.Б. Отрицательное магнитосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца $[\text{Mn}]_4$ // ФТП. 2010. Т.44. В.9. С.1181–1184

9. Bakhadyrkhanov M. K., Mavlonov G. Kh., and Iliev Kh. M. Control of the Magnetic Properties of Silicon with Manganese Atom Nanoclusters // Technical Physics, 2014, Vol. 59, No. 10, pp. 1556–1558.
10. Бахадырханов М.К., Аюпов К.С., Мавлонов Г.Х., Илиев Х.М. Исамов С.Б. Фотопроводимость кремния с нанокластерами атомов марганца // Микроэлектроника, 2010. Т 39. № 5. С. 1–4.
11. M.K. Bakhadyrkhanov, S.B. Isamov, N.F. Zikrillae. IR Photodetectors in the Range of $\lambda = 1.5\text{--}8\text{ }\mu\text{m}$, Based on Silicon with Multicharged Nanoclusters of Manganese Atoms 2012, published in Mikroelektronika, 2012, Vol. 41, No. 6, pp. 433–435.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ НА ГРАНИЦАХ НАНОКРИСТАЛЛИТОВ В СЛОИСТОМ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

В. Т. Фам, С. Е. Максимов, Е. Б. Чубенко, В. Е. Борисенко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: v.tu2103@gmail.com*

На основе анализа вольтамперных характеристик структур $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$ и $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$, полученных последовательным осаждением слоев на поверхность подложек монокристаллического кремния, получена зависимость удельного сопротивления многослойной пленки графитоподобного нитрида углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) от температуры в диапазоне $25\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитана величина энергии активации, отвечающая за уменьшение сопротивления при росте температуры. Показано, что рассчитанное значение энергии активации определяет высоту потенциальных барьеров, разделяющих слои в пленке $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и отдельные кристаллиты этого материала в пределах одного слоя. Показано, что наличие слоя SiO_2 значительно увеличивает сопротивление пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$, что может быть обусловлено зарядовыми состояниями в окисле.

Ключевые слова: $g\text{-C}_3\text{N}_4$; вольтамперная характеристика; энергия активации.

THE POTENTIAL BARRIERS AT THE BOUNDARIES OF NANOCRYSTALLITES IN LAYERED $g\text{-C}_3\text{N}_4$

V. T. Pham, S. E. Maksimov, E. B. Chubenko, V. E. Borisenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Browka Str. 6, 220013 Minsk, Belarus,
Corresponding author: V. T. Pham (v.tu2103@gmail.com)*

Based on the analysis of the current-voltage characteristics of $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{Si}$ and $\text{Al}/g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Al}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ structures fabricated by sequential deposition of the layers on the surface of monocrystalline silicon substrates, the dependence of the resistivity of the multi-layer film of graphite-like carbon nitride ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) on temperature in the range of $25\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ was determined. The activation energy responsible for the decrease in the resistance with increasing temperature was calculated. It was shown that the calculated activation energy determines the height of the potential barriers separating the layers in the $g\text{-C}_3\text{N}_4$ film and individual crystallites of this material within a single layer. It was also