

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ПРИМЕСНЫМИ АТОМАМИ МАРГАНЦА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Н. Ф. Зикриллаев¹, Г. Х. Мавлонов¹, З. Т. Кенжаев¹, Т. Б. Исмаилов²

¹Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова,
100095, г. Ташкент, Узбекистан. e-mail: zoir1991@bk.ru

²Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, 230112, г. Нукус, Узбекистан
e-mail: temurismoilov734@gmail.com

Изучая магнитные свойства кремния, диффузионно-легированного примесями марганца, можно определить магнитные свойства этого материала. В зависимости от технологии получения таких образцов марганец может располагаться преимущественно в узлах или междоузлиях кристаллической решетки кремния. Наблюдения за ферромагнитными свойствами кремния показали, что они связаны, главным образом, с концентрацией дырок в кремнии и обменными взаимодействиями дырок. Анализ результатов исследований показал, что возможно получение магнитных материалов с ферромагнитными свойствами на основе кремния, легированного атомами марганца, и которые могут быть широко использованы при производстве устройств спинтроники в магнитоэлектронике.

Ключевые слова: кремний; марганец; диффузия; нанокластер; примесь; гистерезис.

FERROMAGNETIC PROPERTIES OF SILICON DOPED WITH IMPURITY MANGANESE ATOMS AT ROOM TEMPERATURE

N. F. Zikrillayev¹, G. H. Mavlonov¹, Z. T. Kenjayev¹, T. B. Ismailov²

¹Tashkent State Technical University named after Islam Karimov, 100095, Tashkent, Uzbekistan

²Karakalpak State University named after Berdakh, 230112, Nukus, Uzbekistan
Corresponding author: T. B. Ismailov (temurismoilov734@gmail.com)

By studying the magnetic properties of silicon diffusion-doped with manganese impurities, it is possible to determine the magnetic properties of this material. Depending on the technology of obtaining such samples, manganese can be located predominantly in the nodes or inter-nodes of the silicon crystal lattice. Observations of ferromagnetic properties of silicon have shown that they are mainly related to the concentration of holes in silicon and exchange interactions of holes. The analysis of the results of the studies showed that it is possible to obtain magnetic materials with ferromagnetic properties on the basis of silicon doped with manganese atoms, which can be widely used in the production of spintronics devices in magnetoelectronics.

Key words: silicon; manganese; impurity; diffusion; nanocluster; hysteresis loop.

ВВЕДЕНИЕ

Большой интерес к изучению магнитных полупроводников связан с возможностью создания приборов, основанных на изменении направления спина электрона [1]. Для получения магнитных материалов на основе кремния часто используется

ионная имплантация, так М. Bolduc [2], Y. H. Kwon [3], L. Hung-Ta [4] и А. Ф. Орлов [5] исследовали магнитные свойства кремния, имплантированного атомами марганца, при низких температурах. Показано в [6, 7], что внедрением атомов марганца в кремний путем ионной имплантации может быть получен материал, в котором наблюдается ферромагнитные свойства при относительно высоких (более 200 К) температурах. Кроме того, в некоторых исследованиях [8, 9], найдены ферромагнитные свойства при комнатной температуре в кремнии, содержащем бор и около 1 % атомов марганца.

Для исследования спинового состояния атомов марганца в кремнии использовался метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР, рис. 2) [10, 11]. Результаты ЭПР показывают, что в кремнии *p*-типа атомы марганца могут образовывать комплексы, состоящие из четырех атомов марганца, находящихся в ближайших эквивалентных междоузельных положениях вокруг атомов бора в решетке кремния. В кремнии *n*-типа такие комплексы методом ЭПР не выявлены.

Исследования [12, 13] кремния, легированного примесными атомами марганца методом диффузии, показали наличие в этих образцах эффекта отрицательного магнитосопротивления, в том числе при комнатной температуре [14]. Отрицательное магнитосопротивление также наблюдается только в кремнии *p*-типа.

Мы считаем весьма вероятным, что эффект ОМС в материале *p*-типа связан с наличием нанокластеров типа VMn_4 , находящихся в многозарядном состоянии. В таком материале магнитный момент ионизированного нанокластера VMn_4 может быть значительным, а обменное взаимодействие, происходящее за счет наличия дырок, увеличивает вероятность ферромагнитного упорядочения.

В статье обсуждается возможность получения ферромагнитного состояния в кремниевых образцах, полученных двухступенчатой диффузией марганца из газовой фазы, и результаты исследования магнитных свойств полученных образцов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовался исходный монокристаллический кремний *p*-типа, легированный бором, марки КДБ-3, выращенный методом Чохральского, с удельным электрическим сопротивлением $\rho = 3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$. Все образцы кремния размером $8 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$ вырезали из слитка с помощью установки проволочной резки «STX-402». После резки образцы кремния травили 3 минуты в травителе $HNO_3 : HF (3:1)$, очищали кипячением в перекисно-аммиачном растворе (1:4:15), затем освежали в 10 % HF.

Коэффициент диффузии атомов марганца в кремний определялся по соотношению [23]:

$$D = 0.26 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}, \quad (1)$$

где: k – коэффициент Больцмана, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$, E_a – энергия активация диффузии (эВ), $E_a = 1.3 \text{ эВ}$, T – температура (К).

Электроактивная растворимость марганца, необходимая для подбора режима диффузии зависит от температуры как:

$$N = 2.5 \cdot 10^{22} \exp\left(-\frac{2.1}{kT}\right), \text{cm}^{-3}.$$

Из результатов [15] полная растворимость атомов марганца в кремнии при температуре диффузии 1085 °С составляет $N_{\text{Mn}} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Соответственно, электроактивная часть атомов марганца составляет около 1–2% от полной. Это означает, что большая часть атомов марганца в кремнии находятся в электрически нейтральных состояниях. Один из вариантов такого состояния – самокомпенсация марганца – атомы марганца, находящиеся в узлах решетки – акцепторы, а атомы марганца в междоузлиях – доноры. Роль таких нейтральных состояний в магнитных свойствах пока не ясна.

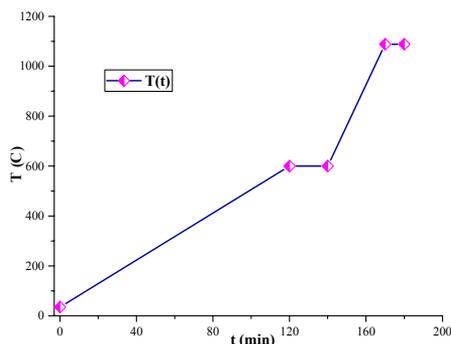


Рис. 1. Технология проведения диффузии примесных атомов марганца

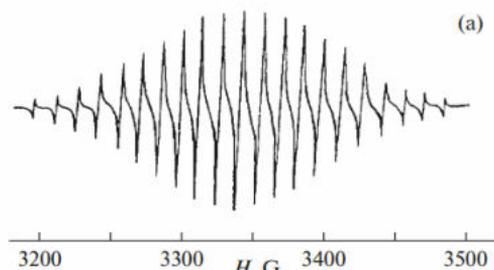


Рис. 2. ЭПР марганца в решетке кремния

После диффузии проводилась механическая шлифовка образцов карбиднокремниевым абразивом марки М-14 (по 50 мкм со всех сторон), и химическое травление ($t = 3$ мин. в $\text{HF}:\text{HNO}_3$ (1:8)), чтобы снять силициды марганца с поверхности образца и устранить дефекты шлифовки.

После получения образцов с помощью установки «Eсорia HMS-7000 Hall Measurements System» измерялись электрофизические параметры. Топографию поверхности образцов изучали с помощью атомно-силового микроскопа «SPM-9700HT» (Shimadzu, Япония). Измерение намагниченности производилось с помощью магнитометра «Quantum Design MPMS-3 SQUID VSM» с чувствительностью не менее 10^{-8} ед.и при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрофизические параметры полученных образцов показаны в таблице, из которой видно, что, управляя температурой и временем диффузии, можно получить образцы кремния p -типа проводимости, легированные марганцем с удельными сопротивлениями в диапазоне от $\rho = 3 \cdot 10^2$ до $\rho = 4 \cdot 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ и n -типа проводимости с удельными сопротивлениями в диапазоне от $\rho = 2 \cdot 10^4$ до $\rho = 3 \cdot 10^5 \text{ }\Omega \cdot \text{cm}$.

Электрофизические параметры образцов

Образец	Температура диффузии °С	Тип проводимости	Удельное сопротивление, $\Omega \cdot \text{cm}$	Концентрация носителей заряда, $p, n \text{ см}^{-3}$	Подвижность, $\mu, \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$
Исходный Si	–	p	3	$6.7 \cdot 10^{15}$	300
Si<B, Mn>	1095	n	$2.8 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^{11}$	851
Si<B, Mn>	1085	p	$7.4 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^{12}$	77

Из результатов [16] следует, что полная растворимость атомов марганца в кремнии при температуре диффузии 1090 °С составляет $N_{\text{Mn}} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Соответственно, электроактивная часть атомов марганца составляет до 1–2% от полной. Это означает, что фактически атомы марганца в кремнии находятся в электрически нейтральных состояниях. Однако, хотя такая концентрация очень мала по сравнению с основными атомами кремния в материале, образованные кластеры имеют большой положительный заряд $Z = (\text{Mn})^{2+}$, который доходит до $+Z$. Такой заряд кластеров примесных атомов марганца приводит к образованию рельефа неоднородности на поверхности кремния, что снова подтверждает полученные результаты с помощью атомно-силовой микроскопии (рис. 3).

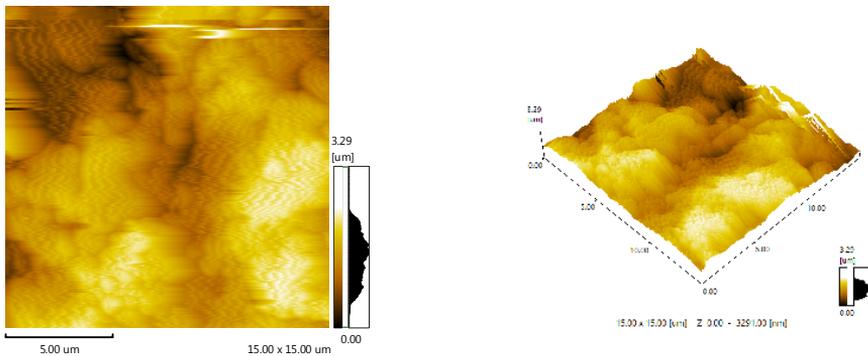


Рис. 3. АСМ изображение поверхности образца кремния, легированного примесными атомами марганца, полученного в разных точках

На рис. 4 показана зависимость магнитного момента при $T = 300 \text{ K}$ образца кремния $\text{Si} \langle \text{B}, \text{Mn} \rangle$, p -типа, с $\rho = 4 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ от магнитного поля. В образцах с этим удельным сопротивлением присутствует магнитный гистерезис и наблюдается большая величина намагниченности.

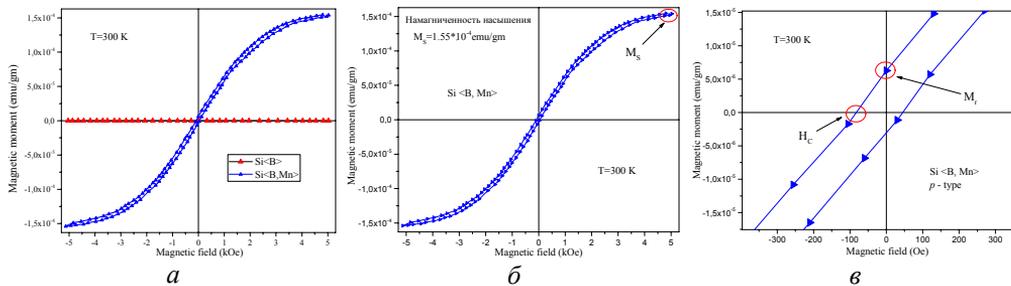


Рис. 4. Зависимость намагниченности от магнитного поля при $T = 300 \text{ K}$:
a – в образцах кремния $\text{Si} \langle \text{B}, \text{Mn} \rangle$, $\rho = 2 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, p -тип (синий цвет) и исходного кремния (красный цвет); *б, в* – нахождение параметров M_s , M_r , H_c (намагниченность насыщения, остаточная намагниченность и коэрцитивная сила)

Полученные экспериментальные результаты показали, что в образцах кремния, легированного примесными атомами марганца p -типа (дырочной) проводимости, наблюдается ферромагнитное состояние при температуре $T = 300 \text{ K}$. В образцах n -типа проводимости во всем диапазоне удельных сопротивлений гистерезисных

явлений на кривой намагничивания не наблюдалось, поэтому требуются дополнительные исследования для изучения ферромагнитных свойств образцов кремния в зависимости от температуры и концентрации ионов бора в исходном кремнии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В образцах кремния *p*-типа, легированного примесными атомами марганца, получены ферромагнитные свойства при температуре $T = 300$ К.

Ферромагнетизм наблюдается только в образцах кремния *p*-типа (дырочной) проводимости легированного примесными атомами марганца и отсутствует в образцах *n*-типа. Эти результаты показывают, что ферромагнитные свойства этого материала принципиально зависят от концентрации дырок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Review on spintronics: Principles and device applications / Atsufumi, H [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials / –2020, –vol. 509, –no. 166711.
2. Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si / Bolduc, M. [et al.] // Physical Review B, –2005, –vol. 71, –№. 3.
3. Observation of crystallite formation in ferromagnetic Mn-implanted Si / Bolduc, M [et al.] // Journal of Vacuum Science and Technology A., –2006, –vol. 24, –no. 4, –p. 1644–1647.
4. Formation mechanism of ferromagnetism in $\text{Si}_{1-x}\text{Mn}_x$ diluted magnetic semiconductors / Kwon, Y.H [et al.] // Solid State Communications / –2005, vol. 136, –p. 257–261.
5. Carrier-mediated ferromagnetism in *p*-Si (100) by sequential ion-implantation of B and Mn / Hung-Ta, L [et al.] // Journal of Physics: Condensed Matter / –2008 –vol. 20, –no. 9.
6. Development of Ferromagnetic Semiconductors for Applications in Spin Electronics: State and Outlook / Orlov, A. F [et al.] // Russian Microelectronics / –2012, –vol. 41, –no. 8, –p. 443–452.
7. Charge Carriers Compensation in a Ferromagnetic Mn-Implanted Si / Orlov, A.F [et al.] // The Open Applied Physics Journal / –2009, –vol. 2, –p. 20–22.
8. Local structure around Mn atoms in Si crystals implanted with Mn^+ studied using x-ray absorption spectroscopy techniques / Wolska, A [et al.] // Physical review B / –2007, –vol. 75, –113201.
9. Investigation on the magnetic and electrical properties of crystalline $\text{Mn}_{0.05}\text{Si}_{0.95}$ films, Applied physics letters / Zhang, F. M [et al.] // –2004, –vol. 85, –no. 5, –p. 786–788.
10. Magnetic properties of silicon with paramagnetic impurity atoms, East european journal of physics / Zikrillayev, N.F [et al.] // –2023 –vol. 3, –p. 380–384.
11. Formation of complexes consisting of impurity Mn atoms and group VI elements in the crystal lattice of silicon, Semiconductor Physics / Ismailov, K.A [et al.] // Quantum Electronics and Optoelectronics / –2021, –vol. 24, –no. 3, –p. 488–492.
12. Spin resonance of deep level impurities in germanium and silicon / Ludwig, G.W [et al.] // J. Phys. Chem. Solids / –1959. –Vol. 8. –p. 490-492.
13. Ferromagnetic states of *p*-type silicon doped with Mn / Yunusov, Z.A [et al.] // J. Korean Phys. Soc. / 2014, –vol. 64, –no. 10, –p. 1461.
14. Functional capabilities of silicon with nanoclusters of manganese atoms / Bakhadirkanov, M.K [et al.] // Surf. Eng. Appl. Electrochem. / –2020, –vol. 56, –no. 6, –p. 734.
15. Anomalous photoelectric phenomena in silicon with nanoclusters of manganese atoms / Bakhadyrkhanov, M.K [et al.] // Semiconductors / –2021, –vol. 55, –no. 6, –p. 542.
16. Transport properties of silicon doped with manganese via low-temperature diffusion / Bakhadyrkhanov, M.K., [et al.] // Inorg. Mater / –2011, –vol. 47, –no. 5, –p. 479.