

# Отрицательное магнитосопротивление в кремнии с комплексами атомов марганца $[\text{Mn}]_4$

© М.К. Бахадырханов, К.С. Аюпов, Г.Х. Мавлонов, С.Б. Исамов <sup>✉</sup>

Ташкентский государственный технический университет,  
100095 Ташкент, Узбекистан

(Получена 13 февраля 2010 г. Принята к печати 17 февраля 2010 г.)

Экспериментально показано, что в кремнии с комплексами атомов марганца  $[\text{Mn}]_4$  при комнатной температуре наблюдается аномально большое значение отрицательного магнитосопротивления. Установлено, что отрицательное магнитосопротивление имеет максимальное значение при  $T = 230\text{--}240\text{ К}$ , а с понижением температуры его значение уменьшается, и при  $T < 170\text{ К}$  происходит инверсия знака магнитосопротивления, т.е. наблюдается положительное магнитосопротивление. Установлено, что на значения отрицательного магнитосопротивления и их зависимость от температуры существенно влияет интенсивность как интегрального, так и монохроматического света.

## 1. Введение

В элементарных полупроводниках, а также полупроводниковых соединениях  $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$  и  $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$  наблюдалось большое отрицательное магнитосопротивление (ОМС) ( $|\Delta\rho/\rho| \approx 0.4\text{--}7$ ) в основном в области низких температур и при достаточно высоких магнитных полях [1–4]. Гигантский эффект ОМС обнаружен в магнитных пленках, также в основном в области невысоких температур [5–8]. Получение полупроводниковых материалов, обладающих высоким значением ОМС в области комнатных температур, представляет особый интерес с точки зрения создания новых классов фотоманитных и магнитных приборов. Одним из возможных путей решения этого вопроса является создание магнитных кластеров парамагнитных примесных атомов в решетке [9]. В этом плане хорошим объектом может служить монокристаллический кремний с комплексами атомов марганца. При исследовании состояния атомов марганца в кремнии методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) авторами [10–12] были обнаружены сверхтонкие линии спектра, состоящие из 21 линии, связанные с образованием кластеров атома марганца  $[\text{Mn}]_4$ . Как утверждают авторы этих работ, такие комплексы  $[\text{Mn}]_4$  были обнаружены в образцах кремния, легированного марганцем, медленно охлажденных после высокотемпературной диффузии. Однако авторы не указали, что такое медленное охлаждение, т.е. какова скорость охлаждения образцов.

Проведенные нами многократные исследования в образцах, охлажденных с различной скоростью (даже при охлаждении в печи) после высокотемпературной диффузии, не позволяли однозначно наблюдать спектры, связанные  $[\text{Mn}]_4$ , с воспроизводимыми результатами. Нам кажется, что это связано с процессом интенсивного распада твердого раствора  $\text{Si}\text{--}\text{Mn}$ , в результате которого существенно меняются не только концентрация электрически активных атомов марганца, но и их состояние в решетке [13].

## 2. Методика эксперимента

Нами была разработана специальная технология легирования (так называемая низкотемпературная диффузия [14]), которая позволяет обеспечить максимальное участие введенных атомов марганца в образование комплексов  $[\text{Mn}]_4$ . Сущность данной технологии заключается в проведении диффузии с повышением температуры, начиная с комнатной, с поэтапным возрастанием температуры и выдержкой  $t = 10\text{--}15$  мин при конечной температуре. Такой способ легирования практически полностью исключает эрозию поверхности кристалла, которая всегда имеет место при обычных условиях диффузии, и обеспечивает однородное и равномерное легирование образцов [15]. Величина конечной температуры диффузии определяется параметрами исходного образца и требованиями к свойствам образца, который необходимо получить после диффузии.

В качестве исходного материала был использован промышленный монокристаллический кремний КДБ-5 с концентрацией кислорода  $N_{\text{O}_2} = (5\text{--}7) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$  и концентрацией бора  $N_{\text{B}} = 8 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$ . Условия легирования выбирались таким образом, чтобы получить компенсированный образец  $p\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с удельным сопротивлением  $6 \cdot 10^2 < \rho \leq 10^5\text{ Ом} \cdot \text{см}$  и перекомпенсированный  $n\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с  $\rho > 10^3\text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $T = 300\text{ К}$ . Результаты исследования состояния атомов марганца в полученных образцах методом ЭПР на установке „Broker“ при  $T = 77\text{ К}$  показали, что только в образцах  $p\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с сопротивлением  $10^3 \leq \rho < 10^5\text{ Ом} \cdot \text{см}$  (при  $T = 300\text{ К}$ ) наблюдались сверхтонкие линии спектров, связанных с точечным дефектом  $[\text{Mn}]_4$ . Особенно интенсивно и четко это проявляется в образцах с  $\rho = 10^3\text{--}2 \cdot 10^4\text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Исследования подвижности дырок в этих образцах методом эффекта Холла показали, что в них подвижность дырок была существенно меньше, чем подвижность дырок в материалах с таким же удельным сопротивлением, полученных с помощью обычной высокотемпературной диффузии, и составляет  $\mu_p = (90\text{--}120)\text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ .

<sup>✉</sup> E-mail: sobir-i@mail.ru

### 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Магнитосопротивление (МС) образцов исследовалось в стандартной установке [16] в интервале температур  $T = 77\text{--}350\text{ К}$ , при  $B = 2\text{ Тл}$  и  $E = 0\text{--}100\text{ В/см}$ . Исследования показали, что эффект ОМС наблюдается в образцах  $p\text{-Si(B,Mn)}$  с удельным сопротивлением  $\rho \geq 6 \cdot 10^2\text{ Ом}\cdot\text{см}$  при  $T = 300\text{ К}$ , достаточно резко увеличивается с ростом удельного сопротивления материалов и достигает максимального значения в образцах с удельным сопротивлением  $\rho = (5\text{--}7) \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$  (рис. 1). С ростом удельного сопротивления образцов ( $\rho \geq 7 \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) происходит уменьшение ОМС, а в сильно компенсированных образцах с  $\rho \approx 10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$ , а также в образцах  $\rho \leq 5 \cdot 10^2\text{ Ом}\cdot\text{см}$  наблюдается инверсия знака МС, т.е. ОМС переходит к положительному магнитосопротивлению (ПМС), значение которого намного меньше, чем ПМС в образцах с аналогичными параметрами без примесей марганца. В перекомпенсированных образцах  $p\text{-Si(B,Mn)}$  наблюдается только ПМС.

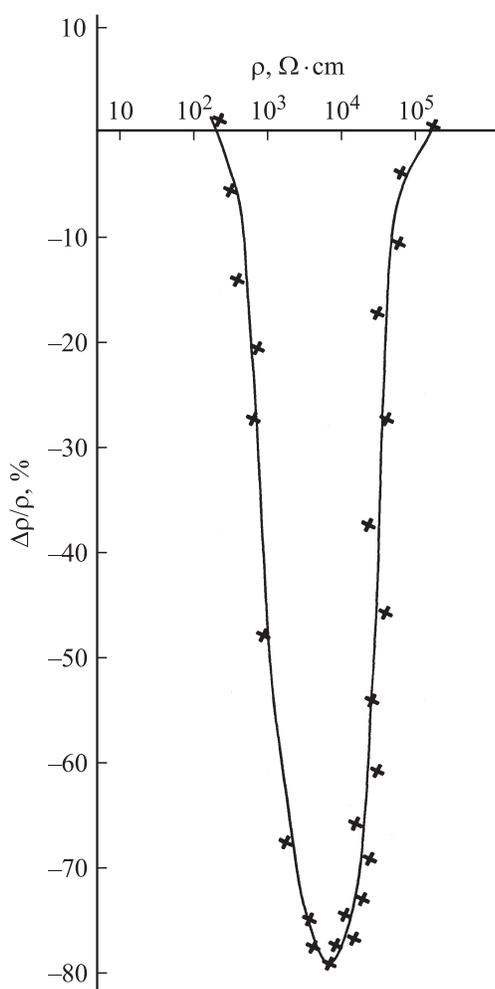


Рис. 1. Зависимость отрицательного магнитосопротивления от удельного сопротивления в  $p\text{-Si(B, Mn)}$  при  $T = 300\text{ К}$ .

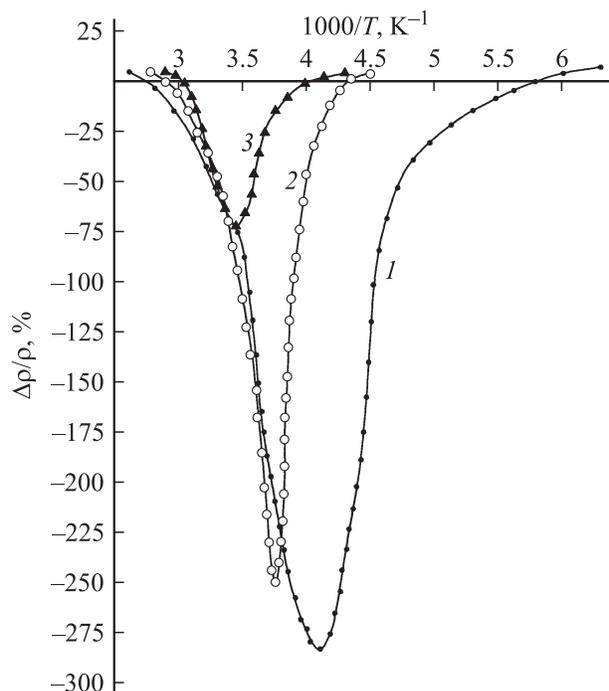
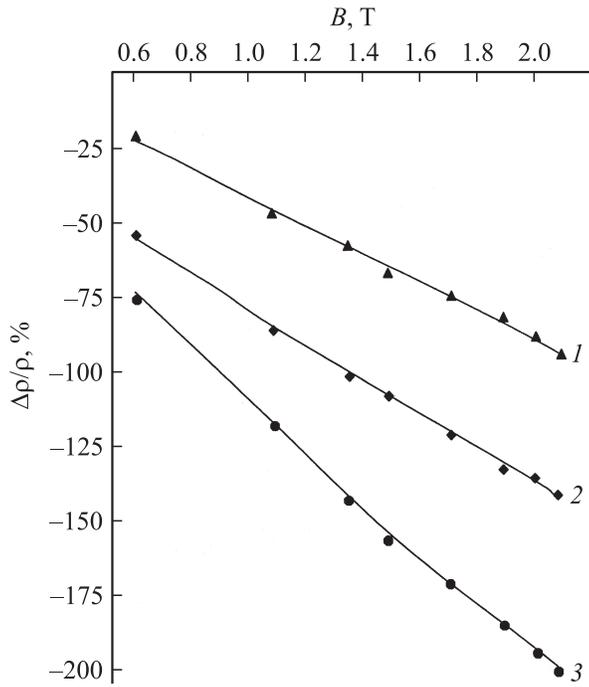


Рис. 2. Температурные зависимости отрицательного магнитосопротивления в кремнии с нанокластерами  $[\text{Mn}]_4$ : 1 — в темноте; 2, 3 — при освещении интенсивностью  $I$ , люкс: 2 — 10, 3 — 40.

Анализ результатов показывает, что в образцах, где более четко наблюдаются спектры ЭПР, связанные с комплексами  $[\text{Mn}]_4$ , соответственно наблюдаются большие значения ОМС. В образцах, где не наблюдался спектр ЭПР, связанный с комплексами, эффект ОМС также отсутствует, имеет место только небольшой ПМС. Эти данные дают основания утверждать, что наблюдаемое ОМС в кремнии связано с наличием точечных дефектов  $[\text{Mn}]_4$ .

На рис. 2 представлены температурные зависимости ОМС в образцах  $p\text{-Si(B, Mn)}$  с удельным сопротивлением  $\rho = 7 \cdot 10^3\text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Как следует из рисунка, с понижением температуры значение ОМС растет и достигает своего максимального значения при  $T = 230\text{--}240\text{ К}$ , значение ОМС при этом составляет  $\Delta\rho/\rho \approx (280\text{--}285)\%$ . А в области температур  $T < 240\text{ К}$ , а также  $T > 243\text{ К}$  значение ОМС уменьшается, а при  $T < 170\text{ К}$  и  $T > 350\text{ К}$  ОМС переходит к ПМС, т.е. происходит инверсия знака МС. Аналогичные результаты были получены во всех образцах, где наблюдается ОМС при  $T = 300\text{ К}$ . Но при этом следует отметить, что величина температур, где наблюдается максимальное ОМС ( $T_{\text{max}}$ ), смещается в сторону низких температур, соответственно росту удельного сопротивления образцов. Таким образом, четко установлено, что в отличие от других полупроводниковых материалов [3–4], а также магнитных пленок [6–8] в кремнии с точечными дефектами  $[\text{Mn}]_4$  эффект ОМС является высокотемпературным и с понижением тем-



**Рис. 3.** Зависимости отрицательного магнитосопротивления от магнитного поля в образцах  $p\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$ , изготовленных на основе марок кремния: 1 — КДБ-5, 2 — КДБ-2, 3 — КДБ-1.

пературы вместо увеличения, наоборот, уменьшается, а при  $T < 170\text{--}180\text{ К}$  переходит в ПМС.

Был обнаружен еще один интересный эффект, связанный с зависимостью значения ОМС от интенсивности освещения образцов (рис. 2, кривые 2 и 3). Как показали результаты эксперимента, при освещении образцов интегральным светом не только наблюдается существенное уменьшение значения ОМС, но также имеет место смещение максимума температуры  $T_{\text{max}}$  в сторону высоких температур. А при освещении интегральным светом  $I \gtrsim 100$  люкс ОМС переходит к ПМС. Аналогичные результаты были получены при освещении образцов монохроматическим светом с энергией фотона в  $h\nu \geq 0.5\text{ эВ}$ .

Предварительные эксперименты показали, что в образцах  $p\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$ , полученных на основе исходного материала КДБ-2 и КДБ-1, где концентрация введенных атомов марганца в 2–3 раза больше, чем в образцах, полученных на основе КДБ-5 при одинаковых условиях при  $T = 300\text{ К}$ , величина ОМС соответственно увеличивается в 2–2.5 раза (рис. 3). Эти результаты еще раз подтверждают предположение, что ОМС непосредственно связано с наличием атомов марганца. Пока нам не удалось более точно определить концентрацию точечных дефектов  $[Mn]_4$  в решетке кремния и установить четкие зависимости между концентрацией введенных атомов марганца, значениями ОМС и концентрацией комплексов  $[Mn]_4$ . В настоящее время ведутся исследования с использованием ряда других современных методов решения этой проблемы. Но и эти

экспериментальные данные показывают, что управление концентрацией комплексов  $[Mn]_4$  позволяет получить anomalно большое значение ОМС в этих материалах при комнатной температуре.

#### 4. Заключение

Как следует из приведенных экспериментальных данных, anomalно большое высокотемпературное ОМС наблюдается только в компенсированных образцах с удельным сопротивлением  $5 \cdot 10^2 < \rho < 10^5\text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Максимальное значение ОМС имеет место в образцах  $p\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с  $\rho \approx 7 \cdot 10^3\text{ Ом} \cdot \text{см}$ , т.е. в образцах с положением уровня Ферми  $F = E_v + (0.37\text{--}0.4)\text{ эВ}$ . Со смещением уровня Ферми в сторону запрещенной зоны (т.е. с увеличением удельного сопротивления образцов) значения ОМС существенно уменьшаются (рис. 1). В перекомпенсированных образцах  $n\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с  $\rho < 4 \cdot 10^4\text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $F = E_c - 0.45\text{ эВ}$  наблюдается только небольшое ПМС. Следует отметить, что концентрация атомов марганца (в том числе концентрация электрически активных атомов) в образцах  $p\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  с  $\rho \approx 7 \cdot 10^3\text{ Ом} \cdot \text{см}$ , в которых наблюдается максимальное ОМС, и в образцах  $n\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$ , где наблюдается только ПМС, полученных на основе кремния КДБ-5 ( $p_0 \approx 5 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$  — концентрация дырок в исходном материале КДБ-5), практически отличается на величину всего не более 0.2–0.5%. Если учесть, что атомы марганца в решетке кремния являются донорными примесями и создают два донорных уровня с энергией активации  $E_1 = E_c - 0.3\text{ эВ}$  и  $E_2 = E_c - 0.5\text{ эВ}$  [17], то в образцах, где наблюдается максимальное значение ОМС, практически все введенные атомы Mn находятся в основном состоянии  $Mn^{++}(3d^5, 4s^0)$  и соответственно можно предполагать, что комплексы  $[Mn]_4$  действуют как многозарядный центр, кратность заряда которого определяется положением уровня Ферми в этих материалах. Эти доводы позволяют предполагать, что наблюдаемые максимально высокие ОМС в основном связаны с наличием многозарядных центров  $[Mn]_4^{+n}$ . Подтверждением этого предположения могут служить следующие экспериментальные данные.

— Отсутствие ОМС в перекомпенсированных образцах  $n\text{-Si}(\text{B}, \text{Mn})$  независимо от температуры, электрического и магнитного поля.

— При освещении образцов как интегральным, так и монохроматическим светом с  $h\nu > 0.5\text{ эВ}$  происходит перезарядка центров, т.е. уменьшение кратности заряда комплексов  $[Mn]_4^{+n}$ , из-за захвата фотовозбужденных электронов, что и приводит к существенному уменьшению значения ОМС, которое при более высокой интенсивности освещения переходит на ПМС.

— При понижении температуры, как известно, происходит смещение положения уровня Ферми в сторону валентной зоны (в образцах  $p$ -типа), что и приводит к изменению зарядового состояния комплексов  $[Mn]_4^{+n}$ , но

в этом случае в сторону увеличения их кратности заряда. Это должно привести к увеличению ОМС, что и наблюдается в экспериментах. При более низких температурах  $T < 240$  К уменьшение ОМС, видимо, связано с более сильной локализацией дырок в потенциальных ямах.

— Как указано в начале данной работы, в образцах, где наблюдается максимальное ОМС, подвижность дырок имеет аномально маленькое значение,  $\mu_p = (90-120) \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , не характерное для кремния  $p$ -типа с таким же удельным сопротивлением. Это дает основание предполагать, что достаточно мощное электрическое поле, создаваемое многозарядными центрами, будет являться основным центром рассеяния носителей заряда даже при  $T = 300$  К.

В конце хотим высказать несколько предположений о структуре комплекса. Приведенные экспериментальные результаты дают основание предполагать, что структура комплекса имеет вид  $[(\text{Mn})_4^+ \text{B}^-]^{+(n-1)}$ , т.е. отрицательно заряженный атом бора стимулирует самоорганизацию таких комплексов. Это предположение требует более детального исследования.

Наблюдения ОМС в  $p$ -Si(B, Mn) в области комнатной температуры (до  $T = 350$  К) и аномально высокие его значения говорят о том, что природу ОМС в этих материалах объяснить моделями слабой локализации носителей заряда невозможно, хотя вклад этого механизма не исключается. Так, согласно модели слабой локализации носителей заряда, ОМС должно наблюдаться при достаточно низких температурах и его значение должно быть невысоким [18–20]. Поэтому мы предполагаем, что в данном случае ОМС связано с наличием достаточно мощных потенциалов, созданных многозарядными центрами, которые приводят к сильной локализации носителей заряда. Однако для окончательного определения механизма ОМС в таких материалах требуются более детальные и всесторонние комплексные исследования.

## Список литературы

- [1] М.М. Кечиев, О.Н. Филатов. ФТП **6** (10), 1974 (1972).
- [2] Т.И. Воронина, Ш.М., Гансанли, О.В. Емельяненко, Т.С. Лагунова. ФТП, **17** (10), 1841 (1983).
- [3] P.C. Mathur, S. Shyam, S. Jain. Sol. St. Phys. A, **50** (6), 11 (1978).
- [4] Н.Б. Брант, С.В. Делисиев, А.А. Дмитриев, В.В. Машалков. ФТП, **18** (9), 1706 (1984).
- [5] Э.Л. Нагаев. УФН, **166** (8), 833 (1996).
- [6] Э.Л. Нагаев. ФТТ, **39** (9), 1589 (1997).
- [7] S. V. Barabash, D. Stroud. Appl. Phys. Lett., **79** (7), 979 (2001).
- [8] Iisu Rhee, Chan Kim. J. Korean Phys. Soc., **38** (1), 65 (2001).
- [9] И.П. Суздалев. *Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* (М., КомКнига, 2005).
- [10] G.W. Ludwig, H.H. Woodbury, R.O. Carlson. J. Phys. Chem. Sol., **8**, 490 (1959).
- [11] J. Kreissl, W. Gehlhoff. Phys. Status Solidi B, **145**, 609 (1988).
- [12] В.И. Фистуль, В.М. Казакова, Ю.А. Бобриков, А.В. Рябцев, К.П. Абдурахманов, С. Зайнабидинов, Т.С. Камиллов, Ш.Б. Утамурадова. ФТП, **16** (5), 939 (1982).
- [13] М.К. Бахадырханов, Б.И. Болтакс, Г.С. Куликов. ФТТ, **14**, 1671 (1972).
- [14] М.К. Бахадырханов, Х.М. Илиев, С.С. Насриддинов, Б.А. Абдурахманов. ДАН РУз, № 1, 18 (2008).
- [15] М.К. Бахадырханов, Х.М. Илиев, С.А. Тачилин, С.С. Насриддинов, Б.А. Абдурахманов. АН РУз: Гелиотехника, № 2, 88 (2008).
- [16] М.К. Бахадырханов, О.Э. Саттаров, Х.М. Илиев, К.С. Аюпов, Туэрди Умайер. ФТП, **39** (7), 823 (2005).
- [17] К.П. Абдурахманов, А.А. Лебедев, Й. Крейсль, Ш.Б. Утамурадова. ФТП, **19** (2), 213 (1985).
- [18] M.H. Yewondwossen, S.P. Ritcey, Z.J. Yang. J. Appl. Phys., **76** (10), 3105 (1994).
- [19] Т.С. Лагунова, Т.И. Воронина, М.П. Михайлова, К.Д. Моисеев, Е. Самохин, Ю.П. Яковлев. ФТП, **37** (8), 901 (2003).
- [20] В.Э. Каминский. ФТП, **36** (11), 1360 (2002).

Редактор Т.А. Полянская

## Negative magnetoresistance in silicon with complexes of manganese atom

M.K. Bakhadir Khanov, K.S. Ayupov, G.H. Mavlonov, S.B. Isamov

Tashkent State Technical University,  
100095 Tashkent, Uzbekistan

**Abstract** There has been experimentally shown, that in silicon with nanoclusters of manganese atom  $[\text{Mn}]_4$  at a room temperature is observed the anomalous big value of negative magnetoresistance. It has been established, that negative magnetoresistance has the maximum value at  $T = 230-240$  K, and with the decreasing of temperature its value reduces at  $T < 170$  K, there is a sign inversion of magnetoresistance, i.e. the positive magnetoresistance is observed. It has been established, that negative magnetoresistance values and their dependence on temperature essentially is depended from intensity of integrated and monochromatic light.