

## ОБРАЗОВАНИЕ ВЫСОКОСПИНОВЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ МАРГАНЦА В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ КРЕМНИЯ И СВЯЗАННОЕ С НИМИ ПОЛОЖИТЕЛЬНОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Самаркандский государственный университет им. А. Навои,  
Университетский бульвар, 15, г. Самарканд, 703004, Республика Узбекистан

### Введение

В последние два десятилетия активно развиваются нанотехнология и связанная с ней наноэлектроника. В нанотехнологии одно из центральных мест занимают ультрамалые частицы, состоящие из небольшого числа атомов (10–10000). Эти образования называют по-разному: наночастицами, нанокристаллами, квантовыми точками, но чаще всего – нанокластерами. Интерес к изучению последних связан в основном отличием их свойств от объемных материалов такого же состава. Поэтому нанокластеры рассматривают как «крупные блоки» в создании новых материалов и приборов.

Особенно интересны магнитные нанокластеры, так как наличие внутренней, дополнительной степени свободы – магнитного момента – обуславливает большое разнообразие свойств и позволяет управлять их состоянием при помощи внешнего магнитного поля.

В настоящее время известно множество молекул-магнитов:  $V_{15}$ ,  $Fe_8$ ,  $Fe_{10}$ ,  $Fe_{30}$ ,  $Mn_2Ac$ ,  $Mn_6$ ,  $Mn_{12}$  и т.д. Высокоспиновые металлоорганические молекулы построены в основном при участии ионов переходных элементов. Такие магнитные кластеры, или квантовые точки (КТ), часто обладают ферромагнитными и антиферромагнитными свойствами [1].

На рис. 1 показаны КТ, состоящие из молекул  $Mn_6$  и  $Mn_{12}$  (данные взяты из [2]). КТ  $Mn_6$  образуют структуру круга с чередующимися ионами и радикалами  $R$  ( $S=1/2$ ), связанными между собой сильным антиферромагнитным взаимодействием. Таким образом,  $Mn_6$  обладает ферромагнитными свойствами, то есть структурой с некомпенсированным спином. Если все спины  $Mn^{+2}$  ионов направлены вверх, а спин радикалов вниз, тогда полный спин молекулы  $S = 12$ .

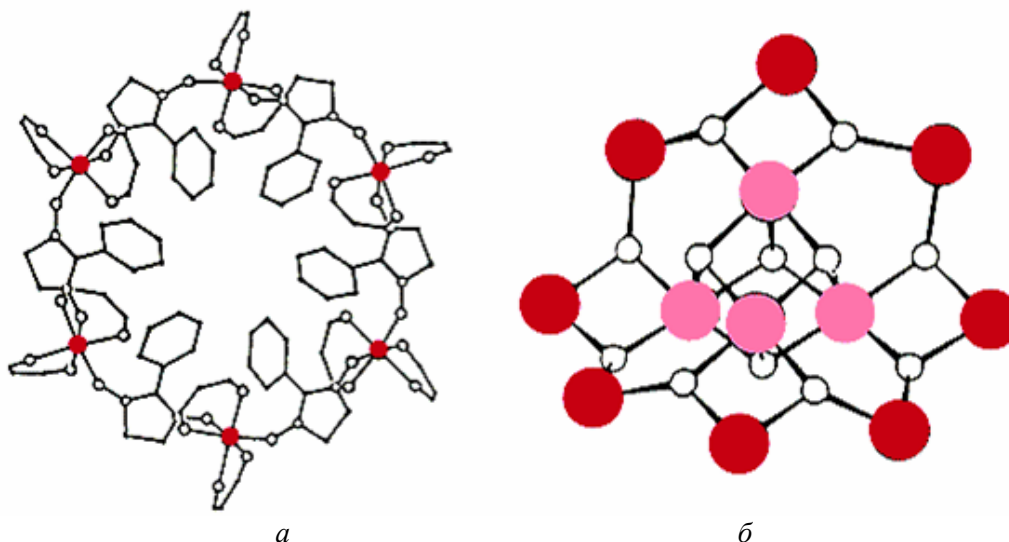


Рис. 1. Высокоспиновые молекулярные кластеры: а –  $Mn_6$ , б –  $Mn_{12}$ .

Ионы металлов показаны цветом

КТ  $Mn_{12}$  ( $Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4$ ) являются одним из интересных объектов в прикладном плане. Каждая молекула состоит из 12 магнитных ионов: 4 –  $Mn^{4+}$  со спином  $S_1=3/2$ , каждый соединен внутри тетраэдра; 8 –  $Mn^{3+}$  со спином  $S_2=2$ , каждый расположен вне ее.

Взаимообмен между ионами марганца осуществляется с помощью ионов кислорода. Конкурирующее антиферромагнитное взаимодействие приводит к формированию ферромагнитной структуры с суммарным спином молекулы  $S$ , равным 10. В ферромагнитной структуре спины ионов  $Mn^{3+}$  направлены вверх, а  $Mn^{4+}$  – вниз.

Замечательное свойство некоторых магнитных кластеров ( $Mn_{12}$ ,  $Fe_8$  и др.) – молекулярная бистабильность. Это означает, что магнитная молекула находится в двух состояниях, различающихся ориентацией магнитного момента относительно некоторого направления. Переходы между этими состояниями могут индуцироваться магнитным полем, светом определенной длины волны, температурой и т.д.

Образование и поведение таких магнитных КТ в объеме или на поверхности полупроводников практически не исследованы. В статье рассматриваются возможности образования КТ элементов переходной группы железа в приповерхностном слое и в объеме монокристаллического кремния. Известно, что в объеме кремния, выращенного методом Чохральского, имеются различные неконтролируемые примеси, такие как кислород, углерод и многие другие. При этом концентрации неактивного кислорода могут достигать  $10^{18}$ – $10^{20}$ , а углерода –  $10^{19}$ – $10^{20}$  см<sup>-3</sup>. Необходимое количество примесей элементов переходной группы железа может вводиться методами высокотемпературной диффузии или ионной имплантации.

Известно, что кристаллы кремния обладают структурой решетки алмаза, а она является относительно рыхлой. Довольно большой объем между атомами кристаллической решетки, достаточное количество компонентов магнитной молекулы и наличие необходимого термодинамического условия дают основание предположить, что в объеме монокристаллического кремния образуются КТ, подобные  $Mn_6$  и  $Mn_{12}$ , состоящие в основном из ионов атомов марганца.

В последнее время интенсивно проводятся работы по синтезу наноразмерных элементов в имплантированных полупроводниках [3]. Поэтому в данной статье рассматриваются эффекты самоорганизации и формирование квантовых точек, влияние их на магнитосопротивление монокристаллического кремния, легированного атомами марганца методом ионной имплантации.

Ниже рассматривается методика получения образцов кремния с квантовыми точками.

#### **Технология получения ионно-имплантированных образцов кремния, легированного марганцем**

Имплантация ионов марганца на полированную поверхность кремниевых пластин  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 10$  Ом·см осуществлялась на установке ИЛУ-3 при энергии ионов 40 кЭв с дозой имплантации  $\sim 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Из пластин вырезались образцы размерами  $5 \times 3 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>, и к двум противоположным краям на имплантированную поверхность с целью получения омического контакта производилось напыление металлической меди и золота в зависимости от типа проводимости. Расстояние между напыленными слоями составляло  $\sim 2$  мм. Образцы помещались в кварцевые ампулы, отжигались при интервале температур 1000–1200°C в течение одного часа. После отжига участки омического контакта покрывались воском, и образцы подвергались химической обработке. Вышеизложенные условия легирования позволили изготовить сильно компенсированные образцы Si<В,Мп> как  $n$ -, так и  $p$ -типа с удельными сопротивлениями  $\rho$  в интервале  $10^2$ – $10^5$  Ом·см.

Для определения параметров ( $\rho$ ,  $R_x$ ,  $h$ ) как исходных, так и легированных образцов использовались стандартные методы (метод термозонда, 4-зондовый и метод эффекта Холла) [4]. Для Si<В,Мп> наиболее подходящей методикой определения наличия квантовых точек являются исследования спектральной зависимости фотопроводимости (ФП) этих образцов до и после предварительного заселения дискретных состояний, а также температурной зависимости ФП.

#### **Результаты экспериментов и их обсуждение**

Изложенная методика позволила определить сечения фотоионизации центров, ответственных за гашения фотопроводимости. Спектральные и температурные зависимости фотопроводимости (ТГФП – температурное гашение фотопроводимости) сильно компенсированных образцов Si<В,Мп> проводились по методике, описанной в [5]. Результаты экспериментов приведены на рис. 2 и 3. Как видно из рисунков, при исследовании ИК и температурной зависимости ФП образцов Si<В,Мп> наблюдается их невероятно большое уменьшение. При этом отношение фототока до и после температурного гашения составляет  $\sim 10^6$ , а в случае ИКГ (инфракрасного гашения) –  $\sim 10^6$  порядка.

Кроме того, наблюдается заметное смещение начал ТГФП и ИКГФП в зависимости от интенсивности наличия фонового интегрального освещения. При этом с ростом освещения начало ИКГФП смещается в сторону длинных волн ( $\Delta h\nu \cong 0,1$  эВ), а начало ТГФП – в сторону высоких температур ( $\Delta T \cong 20K$ ).

Исходя из полученных экспериментальных результатов, можно предположить, что наблюдаемый эффект аномально глубокого гашения ФП при наличии ИК и температурного воздействия нельзя отнести к образованию локальных уровней, связанных одиночными атомами марганца. Можно допустить, что столь глубокое гашение ФП связано с наличием КТ, образуемых ионами атомов марганца.

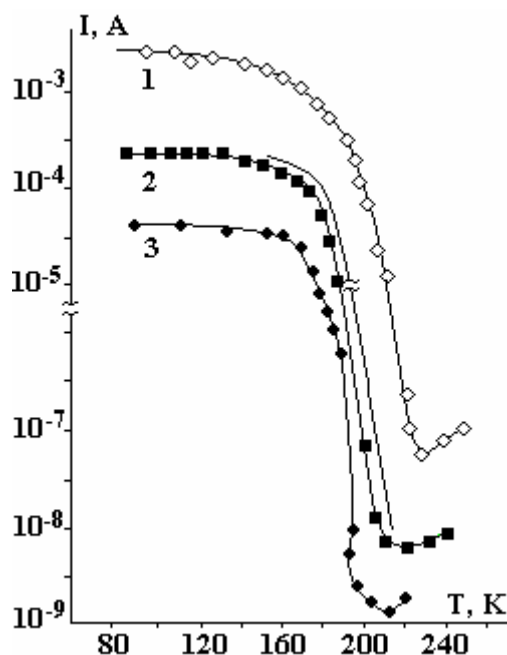


Рис. 2. Температурные зависимости фотопроводимости сильно компенсированных образцов  $n\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$  при различных значениях интенсивности интегрального фонового освещения  $\text{kB}/\text{cm}^2$ : 1 –  $1-10^{12}$ ; 2 –  $1-10^{10}$ ; 3 –  $1-10^8$

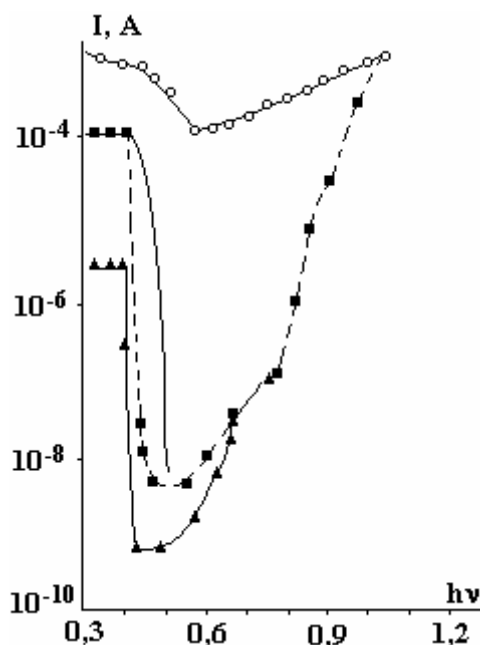


Рис. 3. Спектральная зависимость фототока образцов  $n\text{-Si}\langle B, Mn \rangle$  при различных значениях интенсивности интегрального фонового освещения

Известно, что в КТ ожидается сильное увеличение времени жизни фотовозбужденных носителей заряда [3] вследствие так называемого phonon bottleneck effect. Например, в системе Si-Ge с КТ обнаружено чрезвычайно высокое значение сечения фотопоглощения ( $2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ ) [6, 7], что превы-

шает, по крайней мере, на порядок известные значения сечения фотоионизации для локальных центров в кремнии и на три порядка аналогичную величину КТ в системе InAs-GaAs [3, 6].

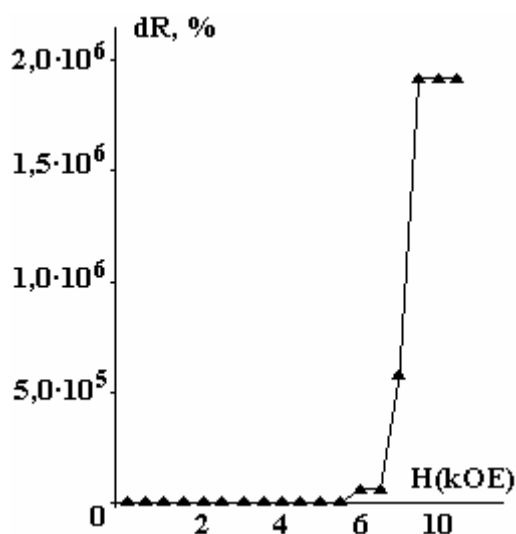


Рис. 4. Зависимость магнитосопротивления ионно-имплантированных образцов  $n\text{-Si}\langle B, \text{Mn} \rangle$  от напряженности магнитного поля

Результаты экспериментов по изучению влияния КТ на кинетические свойства магнитосопротивлений образцов кремния, имплантированных ионами марганца, представлены на рис. 4. Эксперименты проводились в слабых магнитных полях (0–15 кОе) при комнатной температуре по стандартной методике [5]. Как видно из рис. 4, магнитосопротивление образцов изменяется сложным образом при увеличении напряженности магнитного поля. Сначала с возрастанием напряженности магнитного поля наблюдается слабое (2–3%), затем увеличение магнитосопротивления образцов и по достижении определенного значения напряженности, оно изменяется скачком примерно на три порядка. Дальнейшее увеличение напряженности поля приводит опять-таки к линейному слабому росту магнитосопротивления. Столь большое изменение магнитосопротивления в образцах кремния ранее не отмечалось. Полученные результаты можно объяснить так: из-за достаточно большой дозы ионов концентрация внедренных ионов намного превышает таковую при растворимости марганца в кремнии. В объеме (или на поверхности) образца практически возникает сильно неравновесное состояние атомов или ионов марганца. Эти атомы (или ионы) в результате процессов самоорганизации образуют магнитные кластеры (или квантовые точки), подобные  $\text{Mn}_6$  или  $\text{Mn}_{12}$  в монокристаллической полупроводниковой матрице кремния. Наличие большого суммарного спина ( $\text{Mn}_6 S = 12, \text{Mn}_{12} S = 10$ ) таких квантовых точек отражается на свойствах матрицы полупроводника. Так, например, под воздействием магнитного поля, температуры или света изменяются как ориентация, так и количество ионов марганца с определенной ориентацией спина. Скачок магнитосопротивления объясняется следующим образом: при термодинамическом равновесии спины кластеров марганца направлены хаотично, и они компенсируют друг друга. При увеличении внешнего магнитного поля спины кластеров марганца переориентируются в основном в направлении поля, и по достижении некоторого значения они строго направлены в одну сторону. Образование такой упорядоченной магнитной структуры приводит к сильному рассеиванию из-за спин-спинового взаимодействия между магнитными кластерами и электронами проводимости, что сопровождается резким ростом магнитосопротивления. В заключение отметим, что для более детального объяснения полученных результатов требуются дополнительные исследования других свойств образцов кремния с КТ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Звездин А.К., Костюченко В.В., Платонов В.В., Плис В.И., Попов А.И., Селемир В.Д., Таценко О.М. Магнитные молекулярные нанокластеры в сильных магнитных полях // УФН. 2002. Т. 172. № 11. С. 1303–1306.
2. Gatteschi D. Molecular Magnetism: A basis for new materials // Adv. Mater. 1994. V. 6. № 9. P. 635–645.

3. Герасименко Н.Н. Наноразмерные структуры в имплантированных структурах // Рос. хим. ж., 2002. Т. XLVI. № 5. С. 30–41.
4. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур. М., 1985.
5. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М., 1987.
6. Voucaud P., Thanh V. Le, Sauvage S., Debarre D., Bouchier D. Intraband absorption in Ge/Si self-assembled quantum dots // Appl. Phys. Lett. 74, 401 (1999).
7. Пчеляков О.П., Болховитянов Ю.Б., Двуреченский А.В., Соколов Л.В., Никифоров А.И. и др. Кремний-германиевые наноструктуры с квантовыми точками: механизмы образования и электрические свойства // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1295.

Поступила 20.02.06

### Summary

In present work given the experimental results investigation of photo-electric properties and magnetoresistance single crystals doped by ions manganese by ion implantation method. Implantation of Mn ions polished surface of p-type Si with resistance of  $\rho=10 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ , has been carried out on experimental set-up ILU-3. Ion energy was 40 keV, implantation dosage was  $\sim 10^{16} \text{ ion}/\text{cm}^2$ . Ready plates were cut into samples of  $5 \times 3 \times 0,5 \text{ mm}^3$  size and placed in quartz ampoules and imposed to annealing at 1000–1200 °C for 1 hour. As a result strongly compensated samples of Si<Mn> both n- and p-type with resistances  $\rho=10^2 \div 10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  have been obtained. Investigation of photo-electric properties and magnetoresistance of the samples gives the bases to predict that in the samples is formed magnetic clusters such  $\text{Mn}_6$ ,  $\text{Mn}_{12}$  in the crystal lattice of silicon.

---