

03,09

Электрически неактивная примесь магния в кремнии

© **В.Б. Шуман, А.Н. Лодыгин, А.А. Яковлева, Л.М. Порцель** ¶

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: leonid.portsel@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2025 г.

Принята к публикации 29 апреля 2025 г.

Изучена динамика образования комплекса MgO в процессе диффузии магния в кремни, выращенном методом Чохральского (Cz-Si) с содержанием кислорода $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Обнаружено, что комплексы MgO образуются только при температурах выше 1100°C . При более низких температурах атомы магния находятся в связанном состоянии, предположительно в виде частиц, либо фазы Mg₂Si. Образование комплексов происходит после диссоциации Mg₂Si на Mg и Si при повышении температуры. Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают предположение о том, что электрически неактивной компонентой примеси магния в кристалле является соединение Mg₂Si.

Ключевые слова: легирование кремния, диффузия, примесные центры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60740.97-25

1. Введение

Поведение магния (Mg) в кремни имеет ряд особенностей. Как элемент второй группы, Mg должен был бы занимать узельное положение в решетке кремния и быть двойным акцептором. Оказалось, что электрически активный магний занимает межузельное положение Mg_i и является двойным донором с энергией ионизации 107 meV для нейтрального Mg_i⁰ и 256 meV для однократно ионизованного состояния Mg_i⁺, соответственно [1,2]. Концентрация электрически активного магния в образцах не превышает $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Наряду с донорными центрами Mg_i в объеме кристалла присутствует и электрически неактивная компонента примеси [3], причем полная концентрация магния N_{Mg} значительно превосходит концентрацию Mg_i. Максимальная равновесная концентрация магния, который вводился в кремний в процессе диффузии, достигала значения N_{Mg} = $2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре 1250°C [4]. Концентрация магния в этих экспериментах определялась методом масс-спектроскопии вторичных ионов (ВИМС).

Вопросы о природе электрически неактивной компоненты примеси магния и физических процессах, которые приводят к ее формированию, обсуждались в работах [5–7]. Одним из возможных примесных образований являются пары (Mg_s-Mg_i), где Mg_s — атом магния в узле решетки [6,7]. Кроме того, высказывалось предположение о существовании в кристалле электрически нейтральных атомов магния в виде преципитатов Mg₂Si [7]. Но до сих пор нет ясного представления о том, в каком состоянии находится электрически неактивный магний.

Целью настоящей работы является выяснение природы электрически неактивной компоненты примеси магния в кремнии.

Для определения полной концентрации магния N_{Mg} в кристалле используются различные методы, такие как атомно-абсорбционная спектроскопия [8] и масс-спектроскопия вторичных ионов (ВИМС) [4]. В работе [9] был предложен метод определения равновесной концентрации Mg, основанный на изучении образования MgO комплекса в результате взаимодействия магния с кислородом, содержащимся в Si. Этот процесс описывается реакцией



Концентрация оптически активного кислорода при этом уменьшается, что приводит к изменению интенсивности соответствующей полосы поглощения света 1106 см^{-1} . Если для диффузии Mg использовать кремний с концентрацией кислорода большей, чем равновесная концентрация магния при заданной температуре, то разница между начальной (N_{ini}) и остаточной концентрацией кислорода (N_{fin})

$$\Delta N = N_{\text{ini}} - N_{\text{fin}} \quad (2)$$

соответствует концентрации прореагированного магния.

В настоящей работе изучена эффективность образования MgO комплекса при температурах $T=1000\text{--}1250^\circ\text{C}$ в образцах, полученных диффузией Mg в кремний, выращенный методом Чохральского (Cz-Si). Показано, что при температурах ниже 1100°C комплексы MgO не образуются. Атомы Mg при этом находятся в связанном состоянии в виде Mg₂Si. Высказано предположение, что электрически неактивной компонентой примеси магния в кристалле является соединение Mg₂Si.

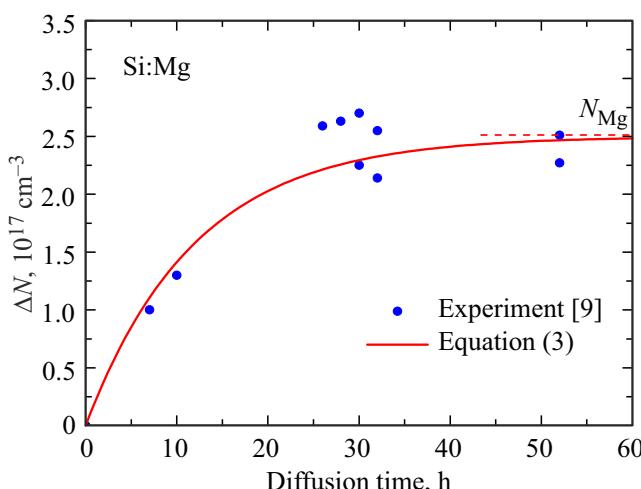


Рис. 1. Изменение разностной концентрации оптически активного кислорода ΔN в зависимости от времени диффузии при температуре $T = 1250$ °С. Символы соответствуют экспериментальным значениям, полученным в [9]. Сплошная линия — расчет по формуле (3). Пунктирной линией показана предельная величина ΔN .

2. Методика эксперимента и результаты измерений

Легирование кремния проводилось „сэндвич“-методом диффузии [10]. В качестве исходного материала использовались пластины бездислокационного Cz-Si, с удельным сопротивлением $\rho \approx 30 \Omega \cdot \text{см}$. Концентрации кислорода и углерода в исходном кремнии определялись при комнатной температуре по пикам поглощения атомарного кислорода (1106 cm^{-1}) и углерода (605 cm^{-1}) с помощью Фурье-спектрометра FSM2201. Концентрация кислорода составляла $\sim 4.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а концентрация углерода была $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Точность измерения концентрации составляла $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

На обе стороны пластины исходного кремния диаметром $\sim 30 \text{ mm}$ и толщиной $\sim 2.0 \text{ mm}$ напылялась пленка магния чистотой $\sim 99.995\%$. Затем плоскости образца с нанесенным магнием накрывались вспомогательными пластинками кремния толщиной $\sim 0.4\text{--}0.5 \text{ mm}$. Такой „сэндвич“, установленный в кварцевой кассете, помещался в кварцевую ампулу, которая заполнялась аргоном и отпаявалась. Диффузия проводилась при $T = 1000\text{--}1250$ °С в течение $\sim 40 \text{ h}$. Закалка осуществлялась путем охлаждения ампулы с образцом на воздухе. Вспомогательные пластинки кремния удалялись шлифованием.

Для иллюстрации метода определения N_{Mg} на рис. 1 показана зависимость разностной концентрации оптически активного кислорода ΔN от времени диффузии, которая была получена в работе [9] при $T = 1250$ °С. С увеличением времени диффузии ΔN увеличивается. Часть кислорода принимает участие в образовании MgO и становится оптически неактивной, что приводит к

уменьшению N_{fin} по сравнению с N_{ini} . Значение разностной концентрации достигает своего предельного значения $\Delta N = N_{\text{Mg}}$, когда весь магний, введенный в кристалл, прореагирует с кислородом.

Если скорость протекания реакции (1) пропорциональна концентрации Mg то изменение ΔN со временем описывается следующим выражением:

$$\Delta N(t) = N_{\text{Mg}} [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (3)$$

где t — время диффузии, τ — постоянная времени, которая определяет скорость реакции (1). На рис. 1 эта зависимость показана сплошной линией. $N_{\text{Mg}} = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $\tau = 12 \text{ h}$. Пунктирной линией показана предельная величина ΔN .

На рис. 2 представлены экспериментальные значения ΔN , измеренные при разных температурах диффузии в диапазоне от 1000 до 1250 °С. Эти данные соответствуют остаточной концентрации кислорода N_{fin} , которая образовалась к моменту окончания процесса. На рис. 2 также показана температурная зависимость полной концентрации магния в кристалле N_{Mg} , определенная методом ВИМС [4]. Эта зависимость рассматривается как растворимость магния в кремни — предельная равновесная концентрация при данной температуре.

При температуре 1250 °С величина ΔN соответствует растворимости магния в Si. Длительность диффузионного процесса в этом случае оказалась достаточной для достижения предельного значения разностной концентрации. При $T = 1150$ °С значение ΔN несколько меньше растворимости Mg. Понижение температуры вызывает уменьшение скорости реакции (1). Поэтому требуется больше времени для достижения предельного значения ΔN . При температурах $\sim 1000\text{--}1100$ °С наблюдается аномалия в зависимости $\Delta N(T)$. Значения разностной концентрации кислорода при температурах меньше, чем

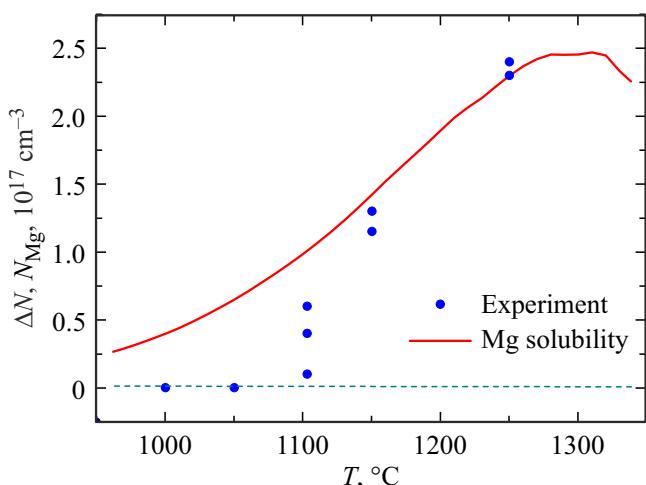


Рис. 2. Разностная концентрация оптически активного кислорода ΔN в зависимости от температуры диффузии. Сплошной линией показана температурная зависимость растворимости магния в кремни N_{Mg} [4].

$T < 1100^{\circ}\text{C}$, равны нулю — $\Delta N = 0$. В этой области температур MgO не образуется. При $T = 1100^{\circ}\text{C}$ происходит резкий рост ΔN . Сильный разброс значений, по-видимому, связан с резким возрастанием скорости реакции (1), а также с погрешностью в определении температуры эксперимента. Длительность процесса при $T = 1100^{\circ}\text{C}$ также оказалась недостаточной для достижения предельного значения $\Delta N = N_{\text{Mg}}$.

3. Обсуждение

Для объяснения полученных экспериментальных результатов было высказано предположение, что магний в области температур меньше 1100°C находится в связанном состоянии и не реагирует с кислородом. Такое положение может возникнуть при образовании силицида магния. Косвенным подтверждением существования в кремнии либо частиц, либо фазы этого вещества является значение температуры $\sim 1100^{\circ}\text{C}$, при которой наблюдается резкий рост ΔN . В $\text{Si}:\text{Mg}$ может образовываться только одно соединение — Mg_2Si , ликвидус в точке плавления которого имеет плавный максимум при температуре 1102°C [11]. При более высоких температурах Mg_2Si диссоциирует на Mg и Si и возникает возможность образования комплекса MgO в результате реакции (1).

Вопрос о формировании Mg_2Si в процессе диффузии, тем не менее, остается открытым. Так, растворимость магния в кремнии в интервале температур $1000–1100^{\circ}\text{C}$ составляет $4.0 \cdot 10^{16}–1.0 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Если при взаимодействии атомов магния и межузельных атомов кремния происходит образование частиц Mg_2Si , то равновесная концентрация межузельных атомов кремния C_1^{eq} , должна быть как минимум вдвое меньше и составлять $(2–5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Однако литературные данные, полученные разными методами, соответствуют значениям $C_1^{\text{eq}} \approx 10^{12}–10^{14} \text{ cm}^{-3}$ в исследуемом интервале температур [12]. Только в одной публикации [13] сообщается о значении $C_1^{\text{eq}} \approx (1–5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ при $T = 1000^{\circ}\text{C}$. Концентрация собственных дефектов в этой работе определялась путем сравнения коэффициентов линейного расширения образцов кремния, определенных как разность между линейным тепловым расширением и изменением параметров решетки кристалла (determined from the difference between the macroscopic linear thermal expansion and the lattice-parameter thermal expansion).

4. Заключение

В работе проведено изучение динамики образования комплекса MgO в процессе взаимодействия атомов Mg с кислородом, растворенным в Cz-Si . Обнаружено, что в температурном диапазоне $T = 1000–1100^{\circ}\text{C}$ атомы магния находятся в связанном состоянии и не участвуют в реакции (1). Высказано предположение, что такое

состояние возникает при образовании силицида магния Mg_2Si . При более высоких температурах $T > 1100^{\circ}\text{C}$ Mg_2Si диссоциирует на Mg и Si и возникает возможность протекания реакции (1).

Естественно предположить, что в бескислородном кремнии, выращенном методом зонной плавки (Cz-Si), происходят такие же процессы образования связанного состояния Mg . Это означает, что после диффузии во время охлаждения образцов $\text{Si}:\text{Mg}$ при достижении температуры $\sim 1100^{\circ}\text{C}$ и ниже, межузельные атомы магния в кристалле могут образовать Mg_2Si соединение. В зависимости от скорости охлаждения и скорости образования силицида, большая часть атомов Mg окажется в связанном состоянии. Та часть атомов, которая не успела за время охлаждения кристалла принять участие в образовании Mg_2Si , останется в междоузлиях и при низких температурах будет электрически активна.

Таким образом, электрически неактивный магний в кремнии при $T < 1100^{\circ}\text{C}$ находится в виде Mg_2Si . Для образования этого соединения концентрация межузельных атомов кремния должна составлять $(2–5) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.F. Franks, J.B. Robertson. Sol. St. Commun., **5**, 479 (1967).
- [2] L.T. Ho, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B **5**, 462–474 (1972).
- [3] H. Sigmund. J. Electrochem. Soc., **129**, 2809 (1982).
- [4] В.Б. Шуман, А.А. Лаврентьев, А.А. Яковleva, Н.В. Абродимов, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель, Ю.А. Астрон, ФТП, **56**, 9, 858 (2022).
- [5] H. Sigmund, D. Weiß. Proc. of the 4-th Int. Conf. Ion Implantation: Equipment and Techniques. Springer Series in Electrophysics **11**, 473–480 (1983).
- [6] R.J.S. Abraham, A. DeAbreu, K.J. Morse, V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, Yu.A. Astrov, N.V. Abrosimov, S.G. Pavlov, H.-W. Hübers, S. Simmons, M.L.W. Thewalt. Phys. Rev. B **98**, 205203 (2018).
- [7] Л.М. Порцель, В.Б. Шуман, А.А. Лаврентьев, А.Н. Лодыгин, Н.В. Абродимов, Ю.А. Астрон. ФТП **50**, 4, 321–326 (2020).
- [8] H. Sigmund. J. Electrochem. Soc. **129**, 2809 (1982).
- [9] В.Б. Шуман, Ю.А. Астрон, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель, ФТП **58**, 2, 75 (2024).
- [10] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, V.B. Shuman, A.N. Lodygin, N.V. Abrosimov, Phys. Status Solidi A **219**, 2200463 (2022).
- [11] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Металлургиздат, М. (1962 г.). (M. Hansen. Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill Book. Co., N. Y. (1958).)
- [12] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer Phys. Rev. B **52**, 23, 16542 (1995).
- [13] Y. Okada. Phys.Rev. B **41**, 10741 (1990).

Редактор А.Н. Смирнов