

03,09

## Электрически неактивная примесь магния в кремнии

© В.Б. Шуман, А.Н. Лодыгин, А.А. Яковлева, Л.М. Порцель<sup>¶</sup>

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

<sup>¶</sup> 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 кремнии, 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  $1100^\circ\text{C}$ . При более низких температурах атомы магния находятся в связанном состоянии, предположительно в виде частиц, либо фазы  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Образование комплексов происходит после диссоциации  $\text{Mg}_2\text{Si}$  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  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .

**Ключевые слова:** легирование кремния, диффузия, примесные центры.

DOI: 10.61011/FTT.2025.05.60740.97-25

### 1. Введение

Поведение магния (Mg) в кремнии 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 магниий занимает межузельное положение  $\text{Mg}_i$  и является двойным донором с энергией ионизации  $107 \text{ meV}$  для нейтрального  $\text{Mg}_i^0$  и  $256 \text{ meV}$  для однократно ионизованного состояния  $\text{Mg}_i^+$ , соответственно [1,2]. Концентрация электрически активного магния в образцах не превышает  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Наряду с донорными центрами  $\text{Mg}_i$  в объеме кристалла присутствует и электрически неактивная компонента примеси [3], причем полная концентрация магния  $N_{\text{Mg}}$  значительно превосходит концентрацию  $\text{Mg}_i$ . Максимальная равновесная концентрация магния, который вводился в кремний в процессе диффузии, достигала значения  $N_{\text{Mg}} = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  при температуре  $1250^\circ\text{C}$  [4]. Концентрация магния в этих экспериментах определялась методом масс-спектропии 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  $(\text{Mg}_i\text{-Mg}_i)$ , где  $\text{Mg}_i$  — атом магния в узле решетки [6,7]. Кроме того, высказывалось предположение о существовании в кристалле электрически нейтральных атомов магния в виде преципитатов  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [7]. Но до сих пор нет ясного представления о том, в каком состоянии находится электрически неактивный магниий.

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

Для определения полной концентрации магния  $N_{\text{Mg}}$  в кристалле используются различные методы, такие как атомно-абсорбционная спектроскопия [8] и масс-спектропия 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

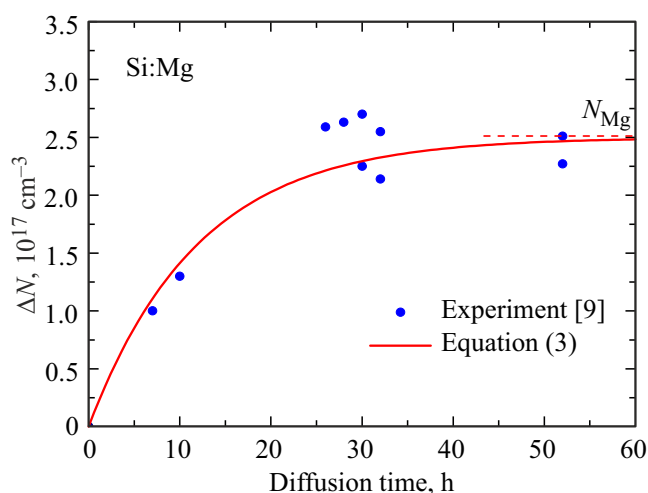


Концентрация оптически активного кислорода при этом уменьшается, что приводит к изменению интенсивности соответствующей полосы поглощения света  $1106 \text{ см}^{-1}$ . Если для диффузии Mg использовать кремний с концентрацией кислорода большей, чем равновесная концентрация магния при заданной температуре,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

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

соответствует концентрации прореагировавшего 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  $1100^\circ\text{C}$  комплексы MgO не образуются. Атомы Mg при этом находятся в связанном состоянии в виде  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Высказано предположение, что электрически неактивной компонентой примеси магния в кристалле является соединение  $\text{Mg}_2\text{Si}$ .



**Рис. 1.** Изменение разностной концентрации оптически активного кислорода  $\Delta N$  в зависимости от времени диффузии при температуре  $T = 1250^\circ\text{C}$ . Символы соответствуют экспериментальным значениям, полученным в [9]. Сплошная линия — расчет по формуле (3). Пунктирная линия — предельное значение  $\Delta N = N_{\text{Mg}}$ .

## 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 ( $1106 \text{ см}^{-1}$ ) и углерода ( $605 \text{ см}^{-1}$ ) с помощью Фурье-спектрометра FSM2201. Концентрация кислорода составляла  $\sim 4.0 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , а концентрация углерода была  $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Точность измерения концентрации составляла  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

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

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

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

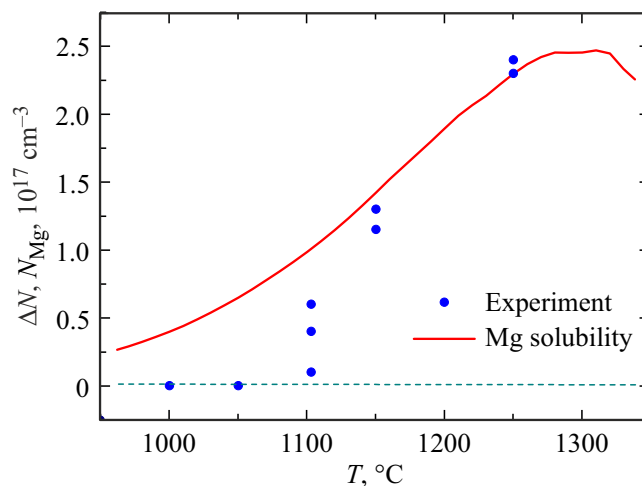
Если скорость протекания реакции (1) пропорциональна концентрации Mg то изменение  $\Delta N$  со временем описывается следующим выражением:

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

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

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

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



**Рис. 2.** Разностная концентрация оптически активного кислорода  $\Delta N$  в зависимости от температуры диффузии. Сплошной линией показана температурная зависимость растворимости магния в кремнии  $N_{\text{Mg}}$  [4].

$T < 1100^\circ\text{C}$ , равны нулю —  $\Delta N = 0$ . В этой области температур  $\text{MgO}$  не образуется. При  $T = 1100^\circ\text{C}$  происходит резкий рост  $\Delta N$ . 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  $1100^\circ\text{C}$  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  $\Delta N$ . В  $\text{Si:Mg}$  может образовываться только одно соединение —  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , ликвидус в точке плавления которого имеет плавный максимум при температуре  $1102^\circ\text{C}$  [11]. При более высоких температурах  $\text{Mg}_2\text{Si}$  диссоциирует на  $\text{Mg}$  и  $\text{Si}$  и возникает возможность образования комплекса  $\text{MgO}$  в результате реакции (1).

Вопрос о формировании  $\text{Mg}_2\text{Si}$  в процессе диффузии, тем не менее, остается открытым. Так, растворимость магния в кремнии в интервале температур  $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  составляет  $4.0 \cdot 10^{16}\text{--}1.0 \cdot 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ . Если при взаимодействии атомов магния и межузельных атомов кремния происходит образование частиц  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , то равновесная концентрация межузельных атомов кремния  $C_{\text{I}}^{\text{eq}}$ , должна быть как минимум вдвое меньше и составлять  $(2\text{--}5) \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ . Однако литературные данные, полученные разными методами, соответствуют значениям  $C_{\text{I}}^{\text{eq}} \approx 10^{12}\text{--}10^{14}\text{ cm}^{-3}$  в исследуемом интервале температур [12]. Только в одной публикации [13] сообщается о значении  $C_{\text{I}}^{\text{eq}} \approx (1\text{--}5) \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$  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  $\text{MgO}$  в процессе взаимодействия атомов  $\text{Mg}$  с кислородом, растворенном в  $\text{Cz-Si}$ . Обнаружено, что в температурном диапазоне  $T = 1000\text{--}1100^\circ\text{C}$  атомы магния находятся в связанном состоянии и не участвуют в реакции (1). Высказано предположение, что такое

состояние возникает при образовании силицида магния  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . При более высоких температурах  $T > 1100^\circ\text{C}$   $\text{Mg}_2\text{Si}$  диссоциирует на  $\text{Mg}$  и  $\text{Si}$  и возникает возможность протекания реакции (1).

Естественно предположить, что в бескислородном кремнии, выращенном методом зонной плавки ( $\text{Cz-Si}$ ), происходят такие же процессы образования связанного состояния  $\text{Mg}$ . Это означает, что после диффузии во время охлаждения образцов  $\text{Si:Mg}$  при достижении температуры  $\sim 1100^\circ\text{C}$  и ниже, межузельные атомы магния в кристалле могут образовать  $\text{Mg}_2\text{Si}$  соединение. В зависимости от скорости охлаждения и скорости образования силицида, большая часть атомов  $\text{Mg}$  окажется в связанном состоянии. Та часть атомов, которая не успела за время охлаждения кристалла принять участие в образовании  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , 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  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Для образования этого соединения концентрация межузельных атомов кремния должна составлять  $(2\text{--}5) \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ .

### 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. Яковлева, N.V. Abrosimov, A.H. Лодыгин, Л.М. Порцель, Ю.А. Астров, 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. Абросимов, Ю.А. Астров. ФТП **50**, 4, 321–326 (2020).
- [8] H. Sigmund. J. Electrochem. Soc. **129**, 2809 (1982).
- [9] В.Б. Шуман, Ю.А. Астров, 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