

Распад твердого раствора межузельного магния в кремнии

© В.Б. Шуман¹, А.Н. Лодыгин¹, Л.М. Порцель¹, А.А. Яковлева¹, Н.В. Абросимов², Ю.А. Астров¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Leibnitz Institute for Crystal Growth,
12489 Berlin, Germany

E-mail: a.lodygin@mail.ioffe.ru

(Получена 16 октября 2018 г. Принята к печати 22 октября 2018 г.)

Изучался распад твердого раствора межузельного магния Mg_i в кремнии. В опытах использовался бестигельный бездислокационный монокристаллический n -Si с величиной удельного сопротивления $\sim 8 \cdot 10^3$ Ом·см, содержанием кислорода $\sim 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ и углерода $\sim 1 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Образцы легировались диффузионным сэндвич-методом при $T = 1100^\circ\text{C}$ и закаливались. Распад пересыщенного твердого раствора Mg_i изучался путем исследования кинетики увеличения удельного сопротивления легированных образцов в результате отжига в диапазоне $T = 400\text{--}620^\circ\text{C}$. Найдено, что процесс распада характеризуется энергией активации $E_a \approx 1.6$ эВ, что близко к определенной ранее энергии активации диффузии Mg_i в кремнии. Показано также, что при температурах, не превышающих 400°C , Si:Mg обнаруживает стабильные свойства, что важно при его возможном практическом использовании.

DOI: 10.21883/FTP.2019.03.47280.9005

1. Введение

Примесь магния в кремнии до настоящего времени остается малоизученной, хотя первые исследования Si:Mg были выполнены более полувека назад. Известно, что в межузельном положении в решетке кремния атом магния (Mg_i) является двойным донором [1,2]. В работах [2,3] с помощью оптической абсорбционной спектроскопии было обнаружено уменьшение концентрации Mg_i в образцах, хранившихся при комнатной температуре (например, после 49 месяцев хранения — в ~ 6 раз). В работе [4] показано, что выбор особо чистых исходных материалов и оптимальной скорости охлаждения образцов после диффузионного легирования позволяет получить Si:Mg со стабильными при комнатной температуре характеристиками.

Для практического использования магния в технологии кремния важно иметь информацию о влиянии термообработки на свойства Si:Mg. До настоящего времени систематические исследования в этой области не проводились. Цель настоящей работы — изучение изменения электрических характеристик образцов Si:Mg в результате отжига при различных температурах. Наряду с прикладным значением, такие исследования могут дать полезную информацию о механизме миграции Mg в кремнии.

2. Эксперимент

В качестве исходного материала нами использовался бездислокационный бестигельный n -Si кремний, выращенный в вакууме ($\rho_{\text{init}} \approx 8 \cdot 10^3$ Ом·см, содержание кислорода $\sim 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³ и углерода $\sim 1 \cdot 10^{15}$ см⁻³). Пластины кремния диаметром 30 мм и толщиной 2 мм легировались магнием чистоты 99.995% с использова-

нием сэндвич-метода диффузии [1–4]. Диффузия проводилась из слоев металлического магния, который напылялся на обе стороны пластины. Процесс легирования осуществлялся в запаянных кварцевых ампулах в атмосфере аргона при 1100°C в течение 2.5 ч с последующим охлаждением ампулы струей сжатого воздуха. Такая процедура обеспечивала практически однородное легирование образцов по объему. В соответствии с данными измерений эффекта Холла и четырехзондового метода определения удельного сопротивления концентрация Mg_i в полученных образцах составила $N_0 \approx 6 \cdot 10^{14}$ см⁻³. Легированные пластины разрезались на образцы размером $10 \times 10 \times 2$ мм, которые затем подвергались ряду последовательных отжига в вакууме в интервале $400\text{--}620^\circ\text{C}$. Результат отжига определялся путем измерения удельного сопротивления образцов четырехзондовым методом до и после каждого отжига.

3. Обсуждение результатов

Полученные зависимости концентрации Mg_i от длительности отжига в области температур $T = 400\text{--}620^\circ\text{C}$ показаны на рис. 1. Данные представлены в виде отношения $N(t)/N_0$. Видно, что процесс отжига происходит в одну стадию, а отжиг при 400°C практически не приводит к изменению проводимости образцов.

Сплошные линии на рисунке соответствуют экспоненциальным зависимостям

$$N(t)/N_0 = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1)$$

где τ — постоянная времени процесса распада твердого раствора Mg_i в кристаллах кремния, которая уменьшается с ростом температуры отжига.

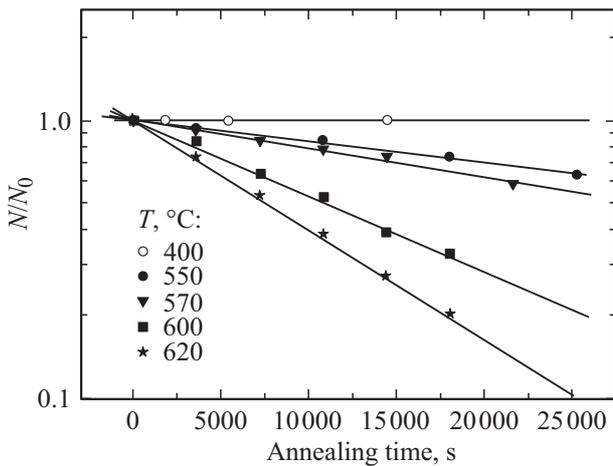


Рис. 1. Зависимости концентрации Mg_i от длительности отжига при разных температурах.

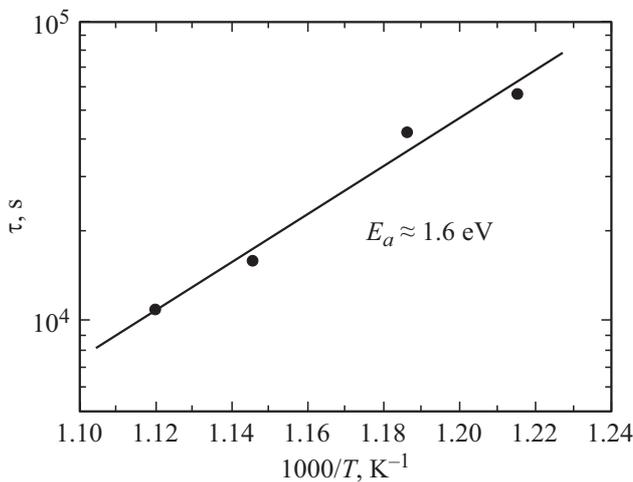


Рис. 2. Зависимость постоянной времени распада твердого раствора Mg_i в Si от температуры.

На рис. 2 приведена зависимость величины τ от обратной температуры отжига. Представленные в масштабе рисунка данные хорошо аппроксимируются прямой линией, что свидетельствует об активационном характере исследуемого процесса. Соответствующая энергия активации $E_a \approx 1.6$ эВ.

Влияние отжига на электрические характеристики Si:Mg подобно наблюдаемому при распаде твердых растворов других быстродиффундирующих примесей в кремнии [5], а также в германии [6,7].

Можно полагать, что уменьшение концентрации донорных центров Mg_i при отжиге образцов обусловлено тем, что твердый раствор межузельного магния в решетке кремния является пересыщенным в области исследованных нами температур. Пересыщение обеспечивается закалкой образцов после легирования. Полученная энергия активации процесса распада твердого раствора ($E_a \approx 1.6$ эВ) близка к энергии активации диффузии Mg_i

в бездислокационном кремнии, равной 1.83 эВ [4]. Отсюда можно заключить, что распад твердого раствора происходит путем диффузии примеси к центрам precipitation атомов магния (diffusion-limited annealing) [8], которые не вносят вклад в электропроводность образца. Уменьшение концентрации Mg_i может быть связано, например, с формированием частиц силицида магния или кластеров магния малого размера. Однако анализ скола исследуемых образцов в высокоразрешающем растровом электронном микроскопе не позволил выявить в них неоднородные включения.

Уже относительно давно установлено (см. фазовую диаграмму Si–Mg в [9] для области малого содержания магния), что полная концентрация магния в легированных кристаллах может значительно, на 2 порядка величины и более, превышать соответствующее значение для Mg_i . Состояние электрически неактивной примеси магния в кремнии до настоящего времени неизвестно. Подчеркнем, что приведенные нами данные касаются распада твердого раствора лишь электрически активной компоненты примеси, который можно исследовать путем измерения удельного сопротивления образцов.

4. Заключение

Из данных настоящей работы следует, что при использовании надлежащих процедур легирования и закалки электрические характеристики Si:Mg, изготовленного из кремния высокого качества, оказываются достаточно стабильными не только при комнатной температуре, но и в области температур $< 400^\circ\text{C}$. Естественно, наличие значительной концентрации неконтролируемых примесей и дефектов в кристалле может существенно ускорить распад твердого раствора Mg_i в кремнии.

Работа выполнена при поддержке программы президенту РАН № 8 „Физика конденсированных сред и материалы нового поколения“.

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 (1972).
- [3] L.T. Ho. Phys. Status Solidi A, **28**, K73 (1975).
- [4] Yu.A. Astrov, V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, S.G. Pavlov, N.V. Abrosimov, V.N. Shastin, H.-W. Hübers. Phys. Status Solidi A, **214**, 1700192 (2017).
- [5] Б.И. Болтакс, М.К. Бахадырханов, С.М. Городецкий, Г.С. Куликов. Компенсированный кремний, отв. ред. Б.И. Болтакс (Л., Наука, 1972).
- [6] F.P. Morin, H. Reiss. J. Chem. Sol., **3**, 196 (1957).
- [7] J.R. Carter, R.A. Swalin. J. Appl. Phys., **31**, 1191 (1960).
- [8] F.S. Ham. J. Phys. Chem. Sol., **6**, 335 (1958).
- [9] H. Sigmund. J. Electrochem. Soc., **129**, 2809 (1982).

Редактор Г.А. Оганесян

The decomposition of the solid solution of interstitial magnesium in silicon

V.B. Shuman¹, A.N. Lodygin¹, L.M. Portsel¹,
A.A. Yakovleva¹, N.V. Abrosimov², Yu.A. Astrov¹

¹ Ioffe Institute,

194021 St. Petersburg, Russia

² Leibnitz Institute for Crystal Growth,

12489 Berlin, Germany

Abstract The decomposition of the solid solution of interstitial magnesium Mg_i in silicon is studied. In the experiments, a FZ dislocation-free silicon single-crystal n -Si of a resistivity of $8 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ with oxygen density of $\approx 5 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ and carbon of $\approx 1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-3}$ is used. The samples are doped with the „sandwich“-method of diffusion at $T = 1100^\circ\text{C}$ and then quenched. The kinetics of decomposition of the supersaturated Mg_i solid solution is investigated by observing the corresponding kinetics of an increase in the resistivity of doped samples as a result of their annealing in the range of $T = 400\text{--}620^\circ\text{C}$. It is found that the decay process is characterized by the activation energy $E_a \approx 1.6 \text{ eV}$, which is close to the previously determined activation energy of Mg_i diffusion in silicon. It is also shown that at temperatures not exceeding 400°C , Si:Mg exhibits stable properties, which is important for its possible practical use.