

## Растворимость магния в кремнии

© В.Б. Шуман<sup>1</sup>, А.А. Лаврентьев<sup>1</sup>, А.А. Яковлева<sup>1</sup>, N.V. Abrosimov<sup>2</sup>, А.Н. Лодыгин<sup>1</sup>,  
Л.М. Порцель<sup>1</sup>, Ю.А. Астров<sup>1,†</sup>

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

<sup>2</sup> Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ), Berlin, Germany  
12489 Berlin, Germany

<sup>†</sup> E-mail: yuri.astrov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2022 г.

В окончательной редакции 22 июня 2022 г.

Принята к публикации 27 июня 2022 г.

Методом масс-спектропии вторичных ионов исследована растворимость в кремнии примеси магния, введенного путем диффузии в интервале температур 1100–1300°С. Показано, что с учетом электрически неактивной компоненты примеси максимальная растворимость магния в кремнии на 1–2 порядка меньше, а коэффициент диффузии выше, чем опубликованные ранее данные.

**Ключевые слова:** кремний, легирование, примесь магния, растворимость.

DOI: 10.21883/FTP.2022.09.53405.9883

### 1. Введение

Для некоторых примесей в кремнии (Zn, Cu и др.) характерно, что большой коэффициент диффузии сочетается с малой растворимостью. К их числу относится также магний, поведение которого в кремнии довольно сложное, и знание этих параметров в кремнии представляет интерес с практической и научной точек зрения. Можно было бы ожидать, что Mg в Si, как элемент второй группы, будет располагаться в узлах решетки кремния, являясь двойным акцептором (как Be, Zn), но в работе [1] было установлено, что он является двойным донором (энергии ионизации 0.1068 и 0.2534 эВ) и находится в междоузлиях, причем имеет очень низкую растворимость,  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Имеются лишь две работы [2,3], посвященные исследованию растворимости Mg в Si. Их результаты различаются почти на порядок. Методика получения образцов, содержащих Mg в Si, в этих работах практически одинакова — слой магния наносился между двумя пластинами кремния и после расплавления магния жидкая зона толщиной  $\sim 0.2 \text{ мкм}$ , находящаяся в области температурного градиента, двигалась в направлении стороны пластины кремния с более высокой температурой.

В работе [2] эксперимент проводился в интервале температур 940–1200°С. Были получены эпитаксиальные пленки твердого раствора Si:Mg толщиной  $\sim 10 \text{ мкм}$ . Исследование их проводилось путем последовательного снятия травлением слоев толщиной  $\sim 1 \text{ мкм}$  и анализа их состава методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS). Анализ показал, что предельная растворимость Mg в Si составляет  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при 1200°С, причем, как показано в статье, концентрация магния в слоях — неоднородная. Было отмечено, что при этом концентрация электрически активного магния в этих слоях не превышала  $10^{15} \text{ см}^{-3}$ , что совпадает с

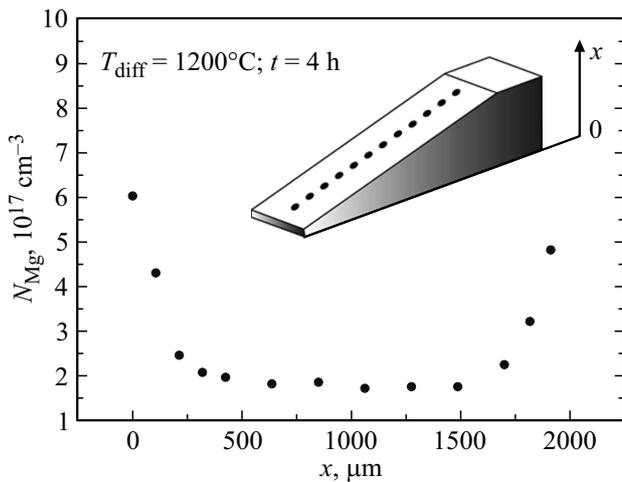
результатами работы [1]. Следует подчеркнуть, что не установлено состояние, в каком находится электрически неактивный Mg в Si.

В работе [3] в интервале температур 1100–1350°С были получены слои твердого раствора Si:Mg толщиной 165 мкм. Исследование состава слоев выполнялось методом электронно-зондового микроанализа (EPMA), который показал максимальную растворимость Mg в Si около  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ , т.е. на порядок меньшую, чем в статье [2]. Такое расхождение результатов авторы публикации [3] объяснили наличием кластеров магния в слоях твердого раствора в работе [2], которые повлияли на обнаруженное в них количество магния, завышая тем самым величину растворимости. Однако на рис. 2 статьи [3] также видны включения микронных размеров, вызванные, возможно, недостаточной чистотой Mg (99%). Это свидетельствует о возможной погрешности в полученных в работе [3] данных.

Цель настоящей работы — определить температурную зависимость растворимости Mg в Si. Аналогично работе [4] магний вводился в кремний путем диффузионного легирования с использованием сэндвич-метода [1]. Нами применялся режим длительной диффузии с последующим быстрым охлаждением образцов. Легирование таким методом исключает, как мы полагаем, возможность образования кластеров магния в образцах. Следует отметить, что растворимость примеси в кристалле в равновесии при некоторой температуре не зависит от способа приготовления твердого раствора. Поэтому технология диффузионного легирования использовалась для определения растворимости ряда примесей в кремнии.

### 2. Методика эксперимента

Время достижения равновесного распределения магния в образце зависит от коэффициента диффузии



**Рис. 1.** Распределения полной концентрации магния по глубине легированной пластины кремния. Данные получены с использованием образца в форме клина, как это поясняется на вставке.

примеси при температуре эксперимента. Основная часть опытов проводилась (аналогично работе [4]) с использованием бестигельного бездислокационного кремния *n*- и *p*-типов с удельным сопротивлением  $(8-10) \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  и содержанием кислорода и углерода  $\leq 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . В работе [5] было отмечено, что в дислокационном кремнии коэффициент диффузии электрически активного магния значительно выше, чем в бездислокационном. Поэтому в настоящем исследовании также использовался бестигельный кремний с плотностью дислокаций  $(3-4) \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ .

Магний чистоты 99.99–99.995% вводился в пластины кремния диаметром 30 мм, толщиной 1.6–2 мм. Пластины с напыленным магнием зажимались между двумя вспомогательными пластинами кремния и подвергались термообработке в запаянных кварцевых ампулах, заполненных инертным газом. Термообработка проводилась в интервале температур 1100–1300°C в течение длительного времени, после чего ампулы вынимались из печи и охлаждались потоком сжатого воздуха. В дальнейшем вспомогательные пластины кремния удалялись шлифованием.

Для измерения распределений концентрации магния по глубине образцов  $N_{\text{Mg}}(x)$  из легированных пластин вырезались прямоугольные образцы, которым придавали форму клина с углом наклона 12° по отношению к начальной плоскости. Поверхность клина полировалась. Суммарная концентрация электрически активного и неактивного магния  $N_{\text{Mg}}$  в образцах определялась методом масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС). Для получения зависимостей  $N_{\text{Mg}}(x)$  измерения концентрации проводились последовательно — с пространственным интервалом  $\Delta d \sim 1 \text{ мм}$  — в разных точках поверхности клина (см. вставку на рис. 1, где показана схема экспериментов).

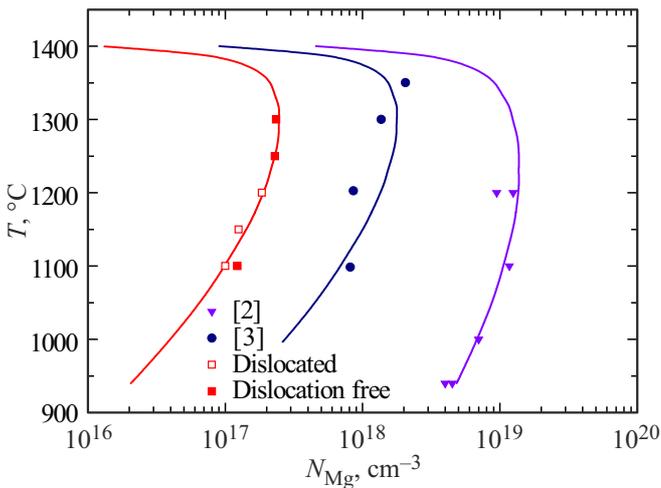
Зондирующий пучок формировался ионами  $\text{O}_2^+$  с энергией 9.5 кэВ; ток пучка 600 нА. Поток первичных ионов разворачивался в растр размером  $500 \times 500 \text{ мкм}^2$  на поверхности образца. Вторичные ионы поступали в анализатор из центра распыляемого кратера, ограниченного областью диаметром 120 мкм. Регистрировалась интенсивность сигнала положительно заряженных ионов Mg. Концентрация магния определялась путем сравнения с эталонным образцом, полученным методом имплантации и являющимся стандартом. Минимальная концентрация магния в кремнии, которая регистрировалась установкой, составляла  $\leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их анализ

На рис. 1 приведено типичное распределение концентрации магния по толщине образца, полученного диффузионным легированием магнием дислокационного Si в течение 4 ч при 1200°C. Согласно полученным данным, профили полной концентрации магния в исследованных образцах имеют U-образный вид (характерный, в частности, для Au и Zn в кремнии, см., например, [6,7]). Профили же электрически активного межзельного магния, измеренные методом дифференциальной проводимости, описываются *erfc*-функцией. Это позволило в работах [4,5,8] определить коэффициент диффузии электрически активного магния в интервале температур 600–1200°C.

В слоях, прилегающих к поверхности пластин, концентрация магния  $\geq 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и быстро спадает, образуя равномерное по глубине образца распределение примеси (плато) в центральной части профиля. В ходе настоящей работы было исследовано распределение магния по глубине более чем на 50 образцах, т.е. суммарная обследованная площадь была  $\geq 5 \text{ мм}^2$ . При этом ни в одном случае не были замечены неоднородности в распределении магния на „плато“ (например, выброс концентрации магния хотя бы на 10%), что позволяет говорить об отсутствии заметных выделений (кластеров) магния даже в дислокационном кремнии. Тот факт, что U-образный профиль устанавливается за время меньше одного часа даже при относительно низкой температуре 1000°C, свидетельствует, что с учетом электрически неактивной компоненты коэффициент диффузии магния в кремнии намного больше „эффективного“ коэффициента диффузии электрически активного межзельного магния [4,5,8] и, возможно, близок к коэффициенту диффузии лития в кремнии. Магний диффундирует с поверхности по междоузлиям вглубь пластины, одновременно образуя электрически неактивные комплексы.

С учетом большого коэффициента диффузии магния длительность термообработки образцов выбрана для бездислокационного кремния — 22 ч, для дислокационного — от 1 до 7 ч. При этом в пределах погрешности измерений значение концентрации на „плато“ внутри



**Рис. 2.** Растворимость магния в дислокационном и бездислокационном кремнии (данные настоящей работы) и результаты исследований [2,3]. Точками представлены данные экспериментов. Сплошными кривыми показаны температурные зависимости растворимости Mg в Si, которые получены путем обработки данных экспериментов (см. текст).

образца (см. рис. 1) не меняется при дальнейшем увеличении времени термообработки. Поэтому эта величина принята за растворимость при соответствующей температуре.

Данные растворимости магния, полученные нами для ряда температур легирования кремния, показаны точками на рис. 2. Здесь же представлены экспериментальные результаты работ [2,3]. Видно, что найденные в настоящем исследовании значения растворимости примерно на 1–2 порядка ниже величин, приведенных в работах [2,3]. По нашему мнению, это связано с использованием нами технологии легирования, которая не приводит к заметному возникновению в объеме образцов кластеров магния (или силицида магния). На отсутствие в объеме образцов включений, которые потенциально могли бы исказить результаты определения растворимости магния, указывает отсутствие значительных отклонений сигнала ВИМС от гладких пространственных распределений, которые наблюдались при исследовании десятков образцов. Отметим также, что значения растворимости примеси, которые регистрируются в дислокационном и бездислокационном кремнии, согласуются между собой.

Для бинарной системы кривая растворимости примеси в широком диапазоне температур может быть получена из экспериментально определенных величин растворимости в некоторой области  $T$  и данных о фазовой диаграмме системы. Равновесное содержание примеси в кристалле при данной  $T$  можно охарактеризовать коэффициентом распределения  $k$ , который представляет собой отношение концентрации примеси  $N_S$  в твердой фазе к концентрации этого элемента  $N_L$  в жидкой фазе при той же температуре.

Впервые экспериментальные данные о концентрации магния в кремнии  $N_{Mg}$  при разных  $T$  были получены в работе [2]. Автор этой работы, используя известную фазовую диаграмму системы Mg–Si и экспериментальные величины  $N_{Mg}$ , рассчитал величину  $k$  для температур (900–1200°C). В работах [9,10] показано, что температурную зависимость коэффициента распределения можно выразить в виде

$$\ln k = \Delta S^{ex}/k_B - \Delta H/k_B T,$$

где  $\Delta H$  (enthalpy of solution) — энтальпия (теплота) смешения (растворения),  $\Delta S^{ex}$  — энтропия смешения (the entropy of mixing),  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

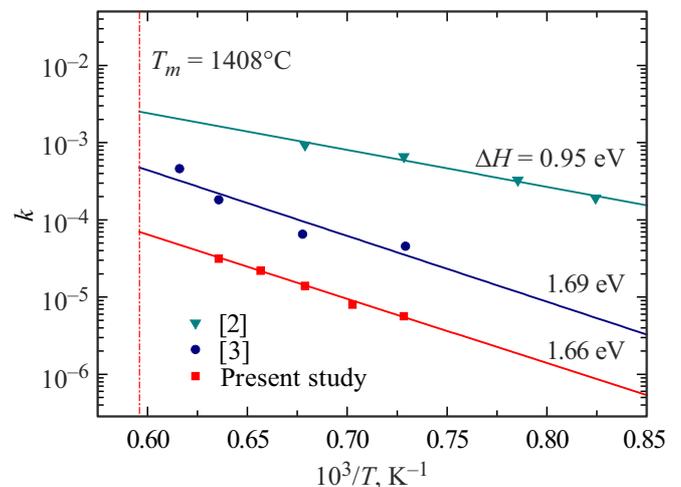
Таким образом,

$$k = \frac{N_S}{N_L} = C \exp(-\Delta H/k_B T), \quad (1)$$

где  $C = \exp(\Delta S^{ex}/k_B)$ .

На рис. 3 показаны температурные зависимости коэффициента распределения  $k$  ( $1000/T$ ), рассчитанные с использованием экспериментальных значений  $N_{Mg}$  из работ [2,3], и данных настоящего исследования. Для определения концентрации атомов магния в жидкой фазе  $N_L$  использовалась фазовая диаграмма Mg–Si системы [11].

Прямые линии на графике соответствуют зависимостям  $k$  ( $1000/T$ ), рассчитанным по формуле (1). Величины  $C$  и  $\Delta H$ , которые использовались для описания экспериментов [3] и наших результатов, были определены путем линейной аппроксимации экспериментальных значений  $\ln k$  как функции  $(k_B T)^{-1}$ . Для экспериментов [2] аппроксимация осуществлялась с использовалась величины  $\Delta H$ , указанной в статье, а значение  $C$  определялось в соответствии с наилучшим совпадением экспериментальных данных и расчетной зависимости для коэффициента  $k$ . Величины соответствующих параметров, которые использовались для аппроксимации температурной



**Рис. 3.** Температурные зависимости коэффициента распределения Mg в Si по данным настоящей работы, а также исследований из работ [2,3].

Параметры температурных зависимостей (1) для коэффициента распределения магния в кремнии  $k$ , полученные путем линейной аппроксимации величин  $\ln k$  как функций обратной температуры

По данным работ	$C$	$\Delta H$ , эВ	$k_m$	$N_{\max}$ , см <sup>-3</sup>
[2]	1.16	0.9	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{19}$
[3]	$56.8 \pm 15$	$1.69 \pm 0.05$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{18}$
Данная работа	$6.3 \pm 0.6$	$1.66 \pm 0.01$	$6.9 \cdot 10^{-5}$	$2.35 \cdot 10^{17}$

зависимости коэффициента распределения, приведены в таблице. В таблице также указаны коэффициенты распределения  $k_m$ , соответствующие температуре плавления кремния  $T_m = 1408^\circ\text{C}$ , и максимальные значения концентрации примеси  $N_{\max}$ .

Температурную зависимость растворимости (solid solubility) магния в кремнии можно рассчитать, используя формулу (1) с соответствующими параметрами  $C$ ,  $\Delta H$  и фазовую диаграмму системы Mg–Si [11]. Соответственно, для концентрации растворенного магния получаем соотношение  $N_{\text{Mg}}(T) = N_L(T)k(T)$ . Результат таких расчетов для всех трех наборов данных представлен на рис. 2 сплошными кривыми.

Исходя из результатов настоящего исследования можно предположить, что в работах [2,3] существенно завышены также данные о температурной зависимости растворимости кальция в кремнии, которые получены при использовании того же метода легирования, что и для примеси магния.

## 4. Заключение

1. Экспериментально найдена температурная зависимость растворимости магния в кремнии, вводимом в кремниевый образец методом, исключая образование кластеров магния. Полученные значения растворимости на  $\sim 1$ – $2$  порядка величины ниже имеющихся в литературе данных.

2. Коэффициент диффузии магния в кремнии с учетом электрически неактивной составляющей на порядок больше, чем „эффективный“ коэффициент диффузии электрически активной компоненты.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания 0040-2014-0015.

## 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] H. Sigmund. J. Electrochem. Soc., **129**, 2809 (1982).
- [3] S. Kawanishi, T. Yoshikawa. Mater. Transactions, **58** (3), 450 (2017).
- [4] В.Б. Шуман, Ю.А. Астров, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель. ФТП, **51** (8), 1075 (2017).
- [5] 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).
- [6] U. Gösele, W. Frank, A. Seeger. Appl. Phys., **23**, 361 (1980).
- [7] H. Bracht, N.A. Stolwijk, H. Mehrer. Phys. Rev. B, **52** (23), 16542 (1995).
- [8] Л.М. Порцель, В.Б. Шуман, А.А. Лаврентьев, А.Н. Лодыгин, Н.В. Абросимов, Ю.А. Астров. ФТП, **54** (4), 331 (2020).
- [9] C.D. Thurmond, J.D. Struthers. J. Phys. Chem., **57**, 831 (1953).
- [10] Р.А. Свелин. Термодинамика твердого состояния (М., Металлургия, 1960). [Пер. с англ.: R.A. Swalin. Thermodynamics of Solids (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1962)].
- [11] Xin-Yan Yan, F. Zhang, Y.A. Chang. J. Phase Equilib., **21** (4), 379 (2000).

Редактор А.Н. Смирнов

## Solubility of magnesium in silicon

V.B. Shuman<sup>1</sup>, A.A. Lavrentiev<sup>1</sup>, A.A. Yakovleva<sup>1</sup>,  
N.V. Abrosimov<sup>2</sup>, A.N. Lodygin<sup>1</sup>, L.M. Portsel<sup>1</sup>,  
Yu.A. Astrov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Leibniz-Institut für Kristallzüchtung (IKZ),  
Berlin, Germany,  
12489 Berlin, Germany

**Abstract** The solubility in silicon of an impurity of magnesium introduced by diffusion in the temperature range of 1100–1300°C was studied by the method of mass spectroscopy of secondary ions. It is shown that, taking into account the electrically inactive impurity component, the maximum solubility of magnesium in silicon is 1–2 orders of magnitude lower, and the diffusion coefficient is higher than previously published data.