

Взаимодействие Mg с кислородом и углеродом в кремнии

© В.Б. Шуман, Ю.А. Астров, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель[¶]

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

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

Поступила в Редакцию 14 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 27 февраля 2024 г.

Принята к публикации 29 февраля 2024 г.

Предложен метод определения растворимости магния (Mg) в кремнии с содержанием кислорода больше чем $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Метод основан на измерении интенсивности полосы поглощения 1106 см^{-1} кислорода (O) при длительном диффузионном отжиге кремния. В результате образования оптически неактивного комплекса MgO поглощение и концентрация O уменьшаются. Разница между концентрацией O до и после диффузии соответствует концентрации Mg в кристалле. Определено значение растворимости Mg в бездислокационном Si при температуре 1250°C , равное $(2.5 \pm 0.19) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эта величина совпадает с результатом, полученным ранее методом вторичной ионной масс-спектрометрии в бескислородном Si.

Ключевые слова: легирование кремния, диффузия, примесные центры.

DOI: 10.61011/FTP.2024.02.57872.6028

1. Введение

Примесь магния в кремнии образует двойной донорный центр с уровнями энергии E_C — 0.107 эВ для нейтрального Mg_i^0 и E_C — 0.256 эВ для однократно ионизованного состояния Mg_i^+ соответственно [1,2]. Такие значения энергии связи электронов делают Si:Mg перспективным полупроводниковым материалом для создания источников излучения в средневолновой области спектра [3,4]. В последнее время получен также ряд новых данных о структуре возбужденных состояний Mg_i^0 и о взаимодействии атомов Mg с примесями, содержащимися в кристалле [4–6].

Электрически активные атомы магния Mg_i занимают межузельное положение в решетке кремния. Их концентрация достигает значения $\sim 1.5\text{--}2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Однако основная часть атомов „нейтральна“ [7] и до сих пор окончательно не установлено, в каком состоянии находится электрически неактивный Mg в Si.

Величина максимальной растворимости является одной из основных характеристик примеси в полупроводнике. Однако исследование растворимости магния в кремнии осложняется тем, что исключает применение электрических методов определения концентрации примеси.

Температурная зависимость растворимости Mg исследована в работе [7]. Согласно приведенным данным, максимальное значение достигалось при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$ и составляло $1.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В более поздней работе [8] значение максимальной растворимости при $T = 1287^\circ\text{C}$ было на порядок меньше — 10^{18} см^{-3} .

В работах [7,8] использовались „металлургические“ методы получения и анализа образцов Si:Mg — выращивались тонкие пленки твердого раствора методом жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ); содержание Mg опреде-

лялось методами атомно-абсорбционной спектроскопии и электронно-зондового микроанализа (ЕРМА).

Температурная зависимость растворимости магния в кремнии при введении примеси диффузионным способом изучалась в работе [9] в диапазоне $T = 1100\text{--}1300^\circ\text{C}$. Концентрация Mg определялась методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). В итоге максимальное значение растворимости составляло $2.3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 1300°C .

Обсуждение причин такого сильного (на 2 порядка величины) расхождения значений растворимости Mg в Si выходит за рамки краткого сообщения. Поэтому под „растворимостью“ мы будем понимать значение равновесной концентрации магния, которая достигается в кристалле в результате диффузии сэндвич-методом [6,9].

Химическая активность магния и высокая подвижность межузельных атомов Mg предполагают его способность связываться с различными химическими элементами и дефектами в решетке кремния [6]. В частности, взаимодействие Mg с кислородом приводит к образованию комплекса MgO. При этом, как показывает эксперимент [10], введение диффузионным методом магния в кремний, содержащий $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ кислорода, при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 20 ч, приводит к исчезновению характерной полосы поглощения 1106 см^{-1} , которая соответствует поглощению атомарного кислорода, растворенного в решетке Si.

Можно полагать, что взаимодействие магния с кислородом описывается реакцией образования оптически неактивного комплекса MgO:



Таким образом, если для диффузии Mg использовать кремний с концентрацией кислорода, большей, чем равновесная концентрация магния при заданной температуре, то по разнице начальной (N_{ini}) и остаточной концен-

трации кислорода (N_{fin}) можно судить о концентрации прореагировавшего магния N_{Mg}

$$N_{\text{Mg}} = N_{\text{ini}} - N_{\text{fin}}. \quad (2)$$

Этот эффект может быть положен в основу метода определения содержания магния в кристалле. Насколько нам известно, до настоящего времени не проводилось исследований, связанных с изучением условий образования MgO, и нет данных относительно температурной зависимости скорости реакции (1).

Цель настоящего исследования заключается в изучении изменения концентрации оптически активного кислорода в процессе диффузии Mg в Si, содержащий кислород. Такие данные позволят оценить возможность использования предложенного метода для определения растворимости магния в Si при данной температуре.

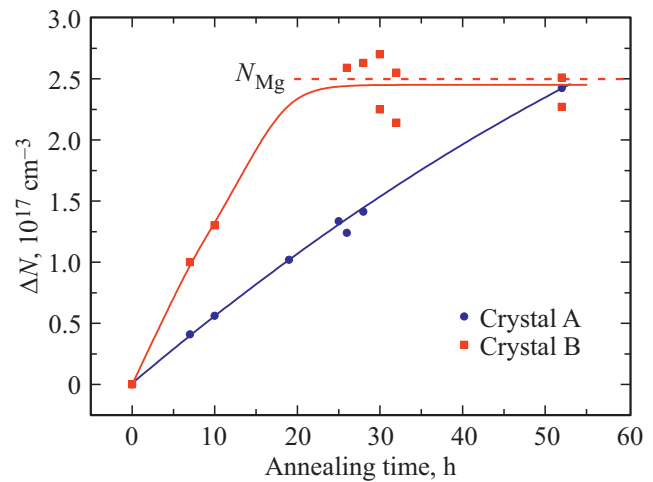
2. Методика экспериментов и результаты измерений

В экспериментах использовались кристаллы бездислокационного Si с разным содержанием кислорода и углерода. Кристалл А был p -типа с удельным сопротивлением $\rho \approx 20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, содержанием кислорода $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и углерода $\sim 5.7\text{--}7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Этот кристалл имел высокую однородность концентрации кислорода по площади пластин. Кристалл В был n -типа, $\rho \approx 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, с содержанием кислорода $5.5\text{--}6.4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (примерно вдвое больше, чем в кристалле А) и углерода $\sim 1.6\text{--}3.3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Магний чистоты 99.995% вводился в пластины кремния диаметром 30 мм, толщиной 2 мм sandwich-методом [6,9]. Термообработка проводилась при $T = 1250^\circ\text{C}$ длительностью 3–52 ч. После окончания диффузионного процесса ампулы быстро охлаждались в потоке сжатого воздуха. Контрольные образцы Si (А и В) без напыления Mg проходили термообработку при той же температуре в отдельной ампуле в течение 26 ч. Температура экспериментов была выбрана в соответствии со значениями, при которых в исследованиях [7–9] наблюдалась максимальная растворимость Mg в Si.

Концентрация кислорода и углерода определялась при комнатной температуре по пикам поглощения атомарного кислорода 1106 см^{-1} и углерода 605 см^{-1} с помощью фурье-спектрофотометра FSM2201. Спектральное разрешение прибора составляло 1 см^{-1} . Концентрация кислорода и углерода в пластинах Si до и после термообработки измерялась в пяти участках на каждой пластине. Концентрация оптически активных кислорода и углерода в контрольных образцах после термообработки не изменялась.

Результаты измерений разностной концентрации оптически активного кислорода $\Delta N = N_{\text{ini}} - N_{\text{fin}}$ по мере увеличения времени отжига представлены на рисунке. Величина ΔN определяет концентрации магния и кислорода, которые приняли участие в образовании комплекса



Изменения разностной концентрации оптически активного кислорода $\Delta N = N_{\text{ini}} - N_{\text{fin}}$ в зависимости от времени диффузионного отжига.

MgO в соответствии с реакцией (1). На начальном участке скорость реакции для кристалла В примерно вдвое выше, чем для кристалла А, в котором концентрация кислорода вдвое меньше, т.е. скорость реакции линейно зависит от концентрации кислорода, в соответствии с формулой (1). С увеличением длительности отжигов один из компонентов (Mg) в реакции (1) истощается, и величина ΔN стремится к насыщению. Для кристалла В это происходит примерно через 20–25 ч, для кристалла А — ≥ 50 ч. Наблюдаемое насыщение наступает, когда практически весь Mg, введенный в кристалл, прореагировал с кислородом. Это говорит о том, что в реакцию (1) вовлекается весь Mg, содержащийся в кристалле, и присутствие кислорода не влияет на растворимость Mg в Si.

Следует отметить, что концентрация углерода после термообработки не изменилась ни в одном из образцов, в то время как, по данным [10], полоса поглощения углерода после отжига при $T = 1200^\circ\text{C}$ исчезала.

Таким образом, усредненное значение разностной концентрации кислорода в области насыщения $\Delta N = (2.5 \pm 0.19) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, в соответствии с методикой, предложенной в данной работе, можно считать растворимостью магния в кремнии при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$. Эта величина хорошо согласуется с данными по растворимости Mg в Si, которые получены в работе [9]. Значение растворимости N_{Mg} отмечено на графике пунктирной линией.

3. Заключение

Отметим, что использованный в работе способ определения содержания магния в кремнии при его взаимодействии с другой оптически активной примесью (в данном случае это кислород) методически подобен исследованию [11], где малая концентрация фосфора

находилась как результат влияния диффузии магния на оптическое поглощение образцов.

В настоящей работе исследована кинетика взаимодействия кислорода с магнием при длительном диффузионном отжиге образцов и определена растворимость Mg в бездислокационном кремнии $N_{\text{Mg}} = (2.5 \pm 0.19) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при температуре $T = 1250^\circ\text{C}$. Это значение хорошо согласуется с результатами, которые получены при введении Mg диффузионным способом в бескислородный Si. Тот факт, что значения растворимости, измеренные в бескислородном кремнии и в Si, содержащем $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ кислорода, совпадают, свидетельствует о том, что кислород не влияет на растворимость Mg. Также показано, что Mg не взаимодействует с углеродом в кристалле.

Благодарности

Авторы благодарят Л.М. Голованову за помощь в проведении экспериментов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания 0040-2019-0016.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.K. Franks, J.B. Robertson. *Solid State Commun.*, **5** (6), 479 (1967).
- [2] L.T. Ho, A.K. Ramdas. *Phys. Rev. B*, **5** (2), 462 (1972).
- [3] N.V. Abrosimov, N. Nötzel, H. Riemann, K. Irmscher, S.G. Pavlov, H.-W. Hübers, U. Böttger, P.M. Haas, N. Driehko, M. Dresse. *Solid State Phenomena*, **131–133**, 589 (2008).
- [4] В.Н. Шагин, Р.Х. Жукавин, К.А. Ковалевский, В.В. Цыпленков, В.В. Румянцев, Д.В. Шенгуров, С.Г. Павлов, В.Б. Шуман, Л.М. Порцель, А.Н. Лодыгин, Ю.А. Астров, Н.В. Абросимов, J.M. Klopff, H.W. Hübers. *ФТП*, **53** (9), 1263 (2019).
- [5] 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**, 045202 (2018).
- [6] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, V.B. Shuman, A.N. Lodygin, N.V. Abrosimov. *Phys. Status Solidi A-Appl. Mat.*, **219**, 2200463 (2022).
- [7] H. Sigmund. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2809 (1982).
- [8] S. Kawanishi, T. Yoshikawa. *Mater. Transactions*, **58** (3), 450 (2017).
- [9] В.Б. Шуман, А.А. Лаврентьев, А.А. Яковлева, N.V. Abrosimov, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель, Ю.А. Астров. *ФТП*, **56** (9), 858 (2022).
- [10] Б.Н. Рыгалин, А.Р. Салманов, В.П. Пелипас, В.К. Прокофьева, В.В. Батавин, Е.В. Соколов. *Неорг. матер.*, **17** (7), 1141 (1981).

- [11] B. Pajot, G. Taravella, J.P. Bouchaud. *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 189 (1973).

Редактор Г.А. Оганесян

Interaction of Mg with oxygen and carbon in silicon

V.B. Shuman, Yu.A. Astrov, A.N. Lodygin, L.M. Portsel

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A method for determining the solubility of magnesium (Mg) in silicon with oxygen content greater than $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ is proposed. The method is based on the study the intensity of oxygen absorption band 1106 cm^{-1} during long-time diffusion annealing of silicon. As a result of optically inactive complex MgO formation, absorption and concentration of O decreases. The difference between O concentration before and after diffusion corresponds to concentration of Mg in the crystal. The Mg solubility in dislocation-free Si at 1250°C equal to $(2.5 \pm 0.19) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ is determined. This value coincides with the result obtained earlier by secondary ion mass spectrometry in oxygen-free Si.