

УДК 621.315.592

## Диффузия межузельного магния в бездислокационном кремнии

© В.Б. Шуман, А.А. Лаврентьев, 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: Shuman@mail.ioffe.ru

(Получена 10 мая 2016 г. Принята к печати 18 мая 2016 г.)

Исследовалась диффузия примеси магния в пластины монокристаллического бездислокационного дырочного кремния в диапазоне температур  $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$ . Источником диффузии служил слой, имплантированный магнием с энергией ионов 150 кэВ при дозах  $5 \cdot 10^{14}$  и  $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ . Коэффициент диффузии межузельных донорных центров магния  $D_i$  при некоторой заданной  $T$  определялся путем измерения глубины  $p$ - $n$ -перехода, который формировался в образцах, прошедших термообработку в течение времени  $t$ . В результате исследований впервые определена зависимость  $D_i(T)$ . Данные свидетельствуют, что диффузия осуществляется преимущественно по межузельному механизму.

DOI: 10.21883/FTP.2017.01.43986.8313

Легированный глубокой донорной примесью магния монокристаллический кремний (Si : Mg) изучался в связи с разработками детекторов для инфракрасной области спектра [1]. Известно, что кремний, содержащий мелкие доноры, может служить источником излучения в длинноволновой области спектра [2]. Поэтому интересна перспектива использовать для этих целей также и примесь магния [3]. Для получения Si : Mg применялись различные методы: выращивание кристаллов из расплава [4], диффузия из газовой фазы в запаянной ампуле [5], жидкофазная эпитаксия [6], так называемый „сэндвич-метод“ (sandwich diffusion technique) [7–9], а также ионная имплантация [10]. В работе [11] легирование кремния осуществлялось путем напыления пленки магния на поверхность образца с последующей обработкой образца импульсным лазерным излучением и высокотемпературным прогревом. Вместе с тем данные о некоторых важных для технологии Si : Mg параметрах отсутствуют. В частности, до настоящего времени не определен коэффициент диффузии магния в кремнии.

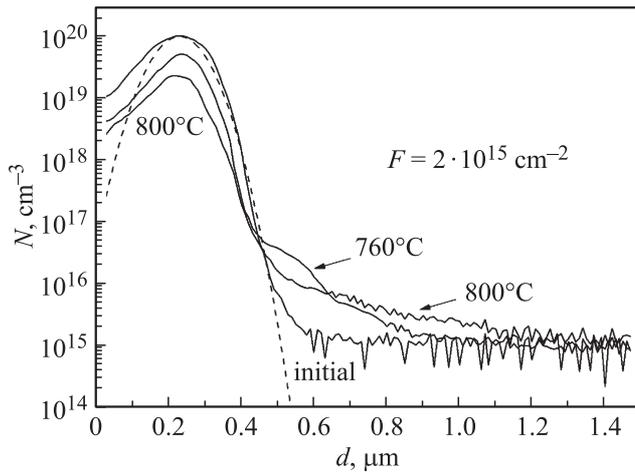
Исследования электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) Si : Mg и результаты спектроскопии поглощения в инфракрасной (ИК) области [7,8] показали, что в межузельных положениях (состояния  $Mg_i$ ) примесь является двойным донором с уровнями энергии  $E_c - 0.11$  и  $E_c - 0.25$  эВ. При этом, как следует из измерений проводимости,  $Mg_i$  имеет очень низкую растворимость ( $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ). В то же время полная концентрация Mg в кристаллах кремния, определенная атомно-абсорбционным методом, может достигать  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $1200^\circ\text{C}$  [6]. Большую разницу между полной концентрацией и концентрацией электрически активного  $Mg_i$  авторы [6,10] предложили объяснить следующим образом: находящийся в узле атом магния ( $Mg_s$ ) должен быть двойным акцептором (по аналогии с Zn в Si), поэтому возможно образование изоэлектронных пар  $Mg_i + Mg_s$ , которые не вносят вклад в проводимость.

В [10] проводились изотермические отжиги Si с имплантированным Mg в интервале температур

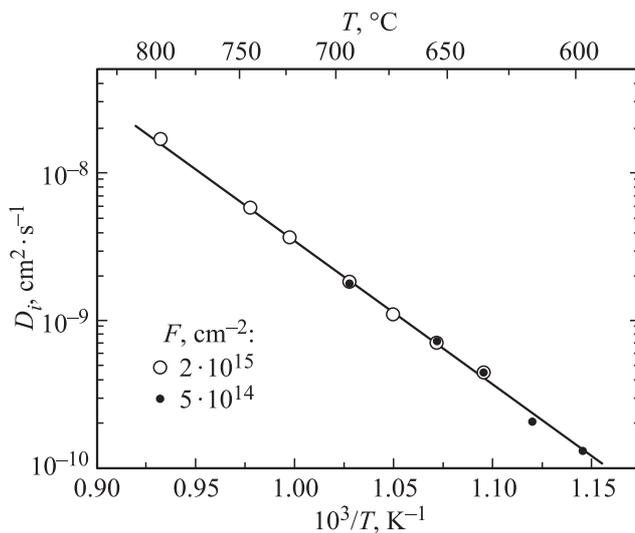
450–950°C. Имплантированные слои исследовались методом дифференциальной проводимости [12] и методом масс-спектропии вторичных ионов (ВИМС). Первый позволял определить пространственное распределение электрически активных центров  $Mg_i$ , а второй — полную концентрацию элемента. Было показано, что с ростом времени и температуры отжига количество электронов проводимости на  $\text{см}^2$  в имплантированном слое быстро убывает (тогда как для имплантированных примесей III и V групп эта величина, как известно, растет [13]). Исследование [10] касалось лишь имплантированного слоя полупроводника. Диффузия из этого слоя не изучалась — по-видимому, вследствие того что установка ВИМС не позволяла регистрировать концентрации магния  $\lesssim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Целью данной работы являлось исследование диффузии Mg из имплантированного слоя и определение коэффициента диффузии  $Mg_i$  в области температур  $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$ . В опытах использовались пластины толщиной 0.8 мм с ориентацией (100), вырезанные из бездислокационного  $p$ -Si с удельным сопротивлением 450 Ом·см (концентрация бора  $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), который был выращен методом зонной плавки. В пластины проводилась имплантация ионов Mg с энергией 150 кэВ при комнатной температуре. Были изготовлены две серии образцов с дозами облучения  $F = 5.0 \cdot 10^{14}$  и  $2.0 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ , достаточными для аморфизации имплантированного слоя. Образцы отжигались в аргоне либо на воздухе в интервале температур 600–800°C при продолжительности термообработки от 5 мин до 5 ч.

На рис. 1 показаны профили распределения концентрации Mg  $N(d)$  в ионно-имплантированных образцах. Измерения проводились методом масс-спектропии вторичных ионов. В качестве зондирующих использовались ионы  $\text{O}_2^+$  с энергией 9.5 кэВ при токе пучка 600 нА. Первичный пучок разворачивался в растр размером  $500 \times 500$  мкм, в анализатор ионы поступали из центра распыляемого кратера, ограниченного областью диаметром 120 мкм для устранения вклада ионов, распылен-



**Рис. 1.** Профили распределения Mg по глубине образца при длительности отжига 1 ч для температур отжига 760 и 800°. Штриховая линия — распределение Гаусса, наилучшим образом описывающее начальное распределение примеси.



**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициента диффузии  $Mg_i$  в бездислокационном Si. Точки — эксперимент, сплошная линия — зависимость (2), полученная подгонкой уравнения Аррениуса к данным экспериментов.

ных со стенок кратера. Регистрировалась интенсивность сигналов положительных атомарных ионов. Измерения проводились в режиме послыонного анализа, т. е. во время распыления образца записывалось изменение интенсивности ионного тока, соответствующего заданной массе элемента. Концентрация магния определялась путем сравнения с эталонным имплантированным стандартом. Минимальное значение концентрации Mg, которое регистрировалось установкой, составляло  $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Профиль распределения Mg в имплантированном образце, измеренный до термообработки, характеризуется средним проецированным пробегом  $R_p \approx 230 \text{ нм}$  и хорошо описывается распределением Гаусса (рис. 1). На этом

же рисунке представлены распределения Mg в образцах, которые отжигались в течение 1 ч в атмосфере аргона при температурах  $T = 760$  и  $800^\circ \text{C}$ .

В процессе отжига происходит рекристаллизация (solid phase epitaxial regrowth) аморфизованной области кремния и активация примеси Mg. Это приводит к тому, что атомы Mg диффундируют из приповерхностной области в глубь кристалла. Как видно из рис. 1, максимальная концентрация примеси в области диффузионного профиля составляет  $N \approx (6-8) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Как известно, при рекристаллизации аморфного слоя на границе аморфного и кристаллического кремния образуется область с повышенным содержанием структурных дефектов: кластеров межузельных атомов кремния (interstitial clusters), дислокационных петель (dislocation loops) и других типов дефектов [13]. Эти дефекты могут служить центрами преципитации Mg. Кроме того, диффузия магния происходит в условиях повышенной концентрации собственных дефектов кремния. Поэтому величина коэффициента диффузии магния в этой области может значительно отличаться от тех значений, которые этот параметр принимает в глубине кристалла.

Учитывая это обстоятельство, мы исследовали в настоящей работе коэффициент диффузии примеси  $Mg_i$  в глубине кристалла. Это было возможно благодаря тому, что имплантированный слой и лежащая ниже область образца после отжига имели  $n$ -тип проводимости, а проводимость более глубокой области оставалась  $p$ -типа. Глубина залегания  $p$ - $n$ -переходов определялась с помощью метода фотозонда. При этом использовались образцы, изготовленные в виде клина с углом  $4^\circ$  к имплантированной поверхности. Глубина перехода, измеренная таким способом, составляла от 45 до 220 мкм, в зависимости от режима отжига.

После отжига, согласно [10], распределение концентрации электронов внутри имплантированной области имеет колоколообразный вид с максимумом, который на 3–4 порядка ниже полной концентрации Mg. Кроме того, как упоминалось выше, в [10] количество электронов в имплантированной области убывает с ростом температуры и времени отжига. Это качественно совпадает с нашими измерениями слоевого сопротивления, сделанными четырехзондовым методом на образовавшемся  $n$ -слое. В соответствии с этими данными проводимость слоя в результате термообработки образцов уменьшается. Поверхностная концентрация в источнике диффузии падает при этом до величин  $N_0 \leq 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Будем полагать, что распределение  $Mg_i$  в диффузионном слое близко к гауссовому [12]. Коэффициент диффузии будем определять из выражения [12]

$$D_i = \frac{x_{p-n}^2}{4t \ln[N_0(t)/N_{p-n}]}, \quad (1)$$

где  $t$  — время диффузии,  $x_{p-n}$  — глубина залегания  $p$ - $n$ -перехода,  $N_{p-n} = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  — концентрация межузельного Mg; на границе  $p$ - $n$ -перехода.

На рис. 2 представлены значения коэффициента диффузии  $Mg_i$ , найденные для различных температур отжига в диапазоне  $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$ ; данные для образцов, полученных при дозах  $F = 2.0 \cdot 10^{15}$  и  $5.0 \cdot 10^{14}$   $\text{cm}^{-2}$ . Прямая линия соответствует аналитической зависимости, которая получена путем подгонки уравнения Аррениуса к экспериментальным данным:

$$D_i = 32.0 \exp(-1.98/k_B T), \quad (2)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура (в К).

Таким образом, в настоящем исследовании определена зависимость коэффициента диффузии электрически активной примеси магния в кремнии в области температур  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ . Высокая скорость диффузии примеси указывает на то, что процесс осуществляется в основном по межзельному механизму. Отметим, что полученные данные относятся к распространению примеси в объеме бездислокационного кристалла. В приповерхностной области полупроводника скорость диффузии существенно понижена.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 14-02-00638. Авторы благодарят Г.Я. Москалева (ОКБ-Планета, г. Великий Новгород) за проведение операции ионного легирования.

## Список литературы

- [1] N. Sclar. Prog. Quant. Electron., **8**, 149 (1984).
- [2] H.-W. Hübers, S.G. Pavlov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin. Int. J. Terahertz Sci. Technol., **7**, 172 (2014).
- [3] V.N. Shastin, V.V. Tsyplenkov, R.Kh. Zhukavin, K.A. Kovalevskii, Yu.A. Astrov, H.-W. Hübers, S.G. Pavlov. Proc. XVIII Symp. "Nanophysics & Nanoelectronics" (Nizhny Novgorod, 2014) p. 678.
- [4] N.V. Abrosimov, N. Nötzel, H. Riemann, K. Irmscher, S.G. Pavlov, H.-W. Hüblers, U. Böttger, P.M. Haas, N. Drichko, M. Dressel. Sol. St. Phenomena, **131-133**, 589 (2008).
- [5] E. Ohta, M. Sakata. Solid-State Electron., **22**, 677 (1979).
- [6] H. Sigmund. J. Electrochem. Soc., **129**, 2809 (1982).
- [7] R.K. Franks, J.B. Robertson. Sol. St. Commun., **5**, 479 (1967).
- [8] L.T. Ho, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B, **5**, 462 (1972).
- [9] A. Thilderkvist, M. Kleverman, H.G. Grimmeiss. Phys. Rev. B, **49**, 16338 (1994).
- [10] H. Sigmund, D. Weiß. In: *Ion Implantation: Equipment and Techniques* [Springer Series in Electrophysics, **11**, (1983)] p. 473.
- [11] В.М. Арутюнян, А.П. Акоюн, З.Н. Адамян, Р.С. Барсегян. ЖТФ, **71**, 67 (2001).
- [12] *Технология СБИС*, под ред. С. Зи (М., Мир, 1986) т. 1.
- [13] K.S. Jones, S. Prussin, E.R. Weber. Appl. Phys. A, **45**, 1 (1988).

Редактор Л.В. Шаронова

## Diffusion of interstitial magnesium in dislocation-free silicon

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

Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The diffusion of magnesium impurity in the temperature range  $T = 600\text{--}800^\circ\text{C}$  in a dislocation-free single-crystal silicon wafers of  $p$ -type was studied. As a source for diffusion, served the surface layer of a wafer doped by the ion implantation technique. The implantation was carried out at the ion energy 150 keV, fluences  $5 \cdot 10^{14}$  and  $2 \cdot 10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$ . The diffusion coefficient of interstitial magnesium donor centers ( $D_i$ ) was determined by measuring the depth of  $p$ - $n$ -junction, which was formed in a sample due to annealing for time  $t$  at a given  $T$ . As a result of investigation, the dependence  $D_i(T)$  was found for the first time. The data showed that the diffusion process proceeds mainly via the interstitial mechanism.