

03,09

Диффузия магния в кремнии, выращенном методом Чохральского

© Л.М. Порцель, Ю.А. Астров, А.Н. Лодыгин

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

E-mail: leonid.portsel@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 23 мая 2024 г.

В окончательной редакции 23 мая 2024 г.

Принята к публикации 24 мая 2024 г.

Исследована диффузия магния в бездислокационном кремнии, выращенном методом Чохральского (Cz-Si) с концентрацией кислорода $\sim (1.2-1.6) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Проведено сравнение температурной зависимости коэффициента диффузии магния с данными, полученными ранее в Cz-Si с ббльшей концентрацией кислорода $\sim (3-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Значения коэффициента диффузии, измеренные при температурах $T = 1100-1250^\circ\text{C}$, оказались больше в кремнии с меньшей концентрацией кислорода. Обработка экспериментальных данных проводилась в рамках модели диффузии ограниченной ловушками, в которой замедление диффузии происходит в результате захвата межузельных атомов Mg центрами, связанными с кислородом. Определена энергия связи центров захвата $\sim 2.2 \text{ eV}$.

Ключевые слова: кремний, выращенный методом Чохральского, магний, диффузия, глубокие доноры.

DOI: 10.61011/FTT.2024.07.58390.133

1. Введение

Интерес к глубоким донорам в кремнии обусловлен как квантовой структурой этих центров, так и возможным их применением в качестве активных сред для лазерной генерации на внутрицентровых оптических переходах [1]. Использование глубоких примесей открывает перспективы создания источников излучения в средневолновой области спектра, и кремний легированный магнием Si:Mg является одним из таких материалов [2–5].

Электрически активные атомы магния Mg_i занимают межузельное положение в решетке кремния и образуют двойной донорный центр с уровнями энергии $E_C - 0.107 \text{ eV}$ нейтрального Mg_i^0 и $E_C - 0.256 \text{ eV}$ однократно ионизованного состояния Mg_i^+ , соответственно [6,7]. Концентрация центров N_{Mg_i} составляет $\sim (1.0-1.5) \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Вследствие взаимодействия с другими примесями магний образует в запрещенной зоне кремния различные донорные уровни. Это комплексы Mg с акцепторами замещения B, Al, Ga, In, межузельным Li, и множество других донорных центров (см. обзор [8]). Взаимодействие Mg с кислородом приводит к образованию комплекса Mg-O [9,10]. Также как Mg, этот комплекс представляет интерес для использования в ИК-фотонике.

В работе [11] было проведено исследование диффузии Mg в бездислокационном кремнии *n*-типа, выращенном методом Чохральского (Cz-Si), с концентрацией кислорода $\sim (3-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Выбор такого материала был связан с предполагаемой возможностью получения высокой концентрации комплекса Mg-O. Была определена зависимость коэффициента диффузии магния от температуры $D_{\text{Mg}}(T)$ в интервале $T = 1100-1250^\circ\text{C}$. Обнару-

жено существенное снижение $D_{\text{Mg}}(T)$ на 2–3 порядка величины в Cz-Si по сравнению с соответствующими значениями в бескислородном кремнии, выращенном методом зонной плавки (Fz-Si). Было высказано предположение, что диффузия в Cz-Si замедляется за счет захвата межузельных атомов Mg ловушками, связанными с кислородом. Экспериментальные результаты анализировались в рамках модели диффузии ограниченной ловушками (trap-limited diffusion). Определена энергия связи центров захвата $\sim 2.3 \text{ eV}$.

Настоящая работа является продолжением исследования, проведенного в [11] и направлена на дальнейшее изучение диффузии межузельных атомов магния в кремнии, содержащем центры захвата.

Для проведения диффузии Mg, в качестве исходного материала был выбран Cz-Si с концентрацией кислорода меньше, чем в цитируемой выше работе. Коэффициент диффузии определялся из профиля концентрации электрически активных центров магния N_{Mg} в образцах, полученных в результате проведения процесса при температурах $T = 1100-1250^\circ\text{C}$.

Сравнение результатов настоящей работы с параметрами центров захвата, определенными в [11], позволило проверить концепцию диффузии Mg в присутствии центров захвата и применимость используемой модели для обработки данных.

2. Методика эксперимента

Легирование кремния проводилось „сэндвич“-методом диффузии [8,12]. В качестве исходного материала использовались пластины Cz-Si *n*-типа (КЭФ) с удельным сопротивлением $\rho \sim 100-120 \Omega \cdot \text{cm}$. Концентрации кислорода и углерода в исходном кремнии определя-

лись при комнатной температуре по пикам поглощения атомарного кислорода 1106 см^{-1} и углерода 605 см^{-1} с помощью Фурье-спектрометра FSM2201. Концентрация кислорода составляла $\sim (1.2-1.6) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ и $\sim (1.2-1.5) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ углерода, соответственно.

Введение примеси в Si осуществлялось в два этапа. На первом этапе проводились все подготовительные операции, необходимые для „сэндвич“ метода диффузии [12]. На одну сторону пластины исходного кремния диаметром $\sim 30\text{ мм}$ и толщиной $d \approx 1.2-2.0\text{ мм}$ напылялась пленка магния чистотой $\sim 99.995\%$. Затем плоскость образца с нанесенным магнием накрывалась вспомогательной пластинкой кремния толщиной $\sim 0.4-0.5\text{ мм}$. Такой „сэндвич“ помещался в кварцевую ампулу, которая заполнялась аргоном и отплавлялась. Прогрев ампулы осуществлялся в течение 30 min при температуре 1100°C , что приводило к свариванию материала образца и вспомогательной пластинки через слой магния.

Затем „сэндвич“ доставался из ампулы, и из него вырезались образцы размером $10 \times 10\text{ мм}$. Такие образцы помещались в тонкостенные кварцевые ампулы малого диаметра $15-16\text{ мм}$, которые заполнялись аргоном и отплавлялись. Диффузия магния проводилась при температурах $T = 1100-1250^\circ\text{C}$ в течение 7.5 h. По окончании процесса, легируемый образец закаливался сбрасыванием ампулы в минеральное масло. Высокая скорость охлаждения обеспечивалась использованием тонкостенных ампул и малыми размерами образцов. После закалки вспомогательная пластинка кремния удалялась шлифованием.

Коэффициент диффузии межузельного магния D_{Mg} определялся путем измерения профиля концентрации электронов методом дифференциальной проводимости [12]. Для этого находилось распределение удельной проводимости по толщине образца с помощью последовательного удаления слоев кремния $\sim 20\text{ }\mu\text{м}$. Поверхностная проводимость образца измерялась четырехзондовым методом до и после удаления слоя. Распределение удельной проводимости аппроксимировалось аналитической функцией, которая использовалась для расчета профиля концентрации электронов n .

На рис. 1 приведен пример профиля n в образце Si:Mg, легированного при $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 7.5 h. Концентрация электронов уменьшается с глубиной образца и при $d > 300\text{ }\mu\text{м}$ наблюдается почти постоянное значение $n_p \approx 4.9 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$. Эта величина соответствует концентрации электронов полностью ионизированной примеси фосфора в исходном кремнии с $\rho \approx 100\text{ }\Omega \cdot \text{см}$ и отмечена на графике пунктирной линией.

Концентрация электронов, обусловленная ионизацией донорных центров Mg, может быть получена вычитанием значения n_p из n . Распределение концентрации атомов магния N_{Mg} по глубине образца определялось из профиля скорректированного значения concentra-

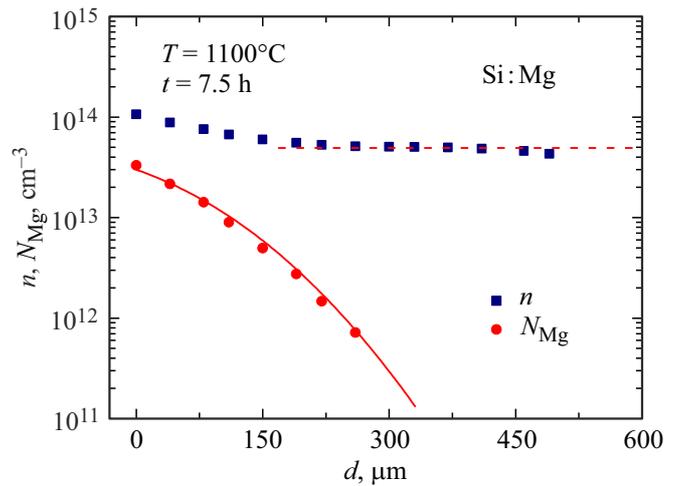


Рис. 1. Профили концентрации электронов n и центров магния N_{Mg} в образце, полученном диффузией при температуре $T = 1100^\circ\text{C}$ в течение 7.5 h. Горизонтальная пунктирная линия соответствует концентрации электронов в исходном n -Si с удельным сопротивлением $\rho \approx 100\text{ }\Omega \cdot \text{см}$. Сплошная кривая показывает профиль теоретической зависимости диффузии N_{Mg} с коэффициентом $D_{\text{Mg}} = 2.5 \cdot 10^9\text{ см}^2\text{с}^{-1}$.

ции электронов с помощью калибровочной зависимости $N_{\text{Mg}}(n)$.

Эта зависимость определялась путем численного решения уравнения электронейтральности для кремния, содержащего двойной донорный центр Mg, компенсированный мелким акцептором. Энергии $\text{Mg}^{0/+}$ состояний соответствовали значениям, указанным во введении, а заряд примеси определялся статистикой заполнения электронами состояний центра при комнатной температуре (см. Suppl. Material к статье [13]). Значения N_{Mg} отмечены на графике символами. Сплошная кривая на рисунке — результат подгонки теоретической зависимости диффузии примеси из неограниченного источника, к совокупности экспериментальных точек. Такая процедура позволила оценить значение коэффициента диффузии — $D_{\text{Mg}} = 2.5 \cdot 10^{-9}\text{ см}^2\text{с}^{-1}$.

3. Результаты измерений и обсуждение

Для определения температурной зависимости коэффициента диффузии магния $D_{\text{Mg}}(T)$ были проведены процессы при температурах 1100, 1150, 1200 и 1250°C . На графике рис. 2 представлены значения $D_{\text{Mg}}(T)$, полученные в результате обработки экспериментальных данных по вышеизложенной методике. Как было отмечено, концентрация кислорода в исходном Cz-Si составляла $\sim (1.2-1.6) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$. Для сравнения на графике показана температурная зависимость коэффициента диффузии магния $D_{\text{Cz}}(T)$ в Cz-Si с концентрацией кислорода $\sim (3-4) \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ [11]. Построена также температур-

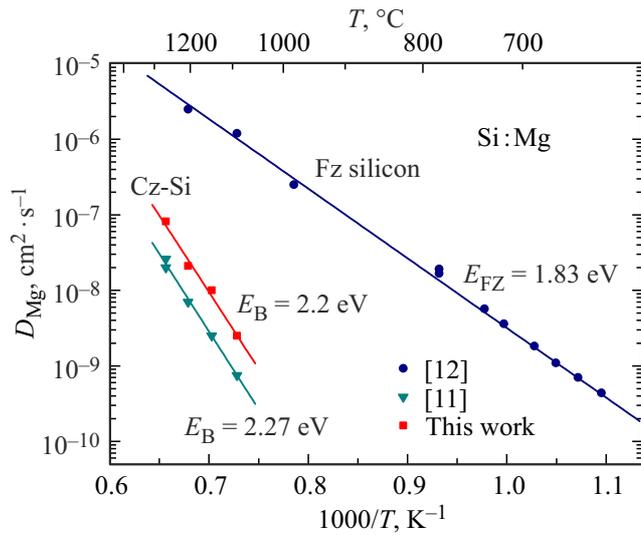


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента диффузии магния в кремнии. Символы соответствуют экспериментальным значениям $D_{\text{Mg}}(T)$ в Fz-Si [12], в Cz-Si с концентрацией кислорода $\sim (3-4) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [11] и $\sim 1.4 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ — данные настоящей работы. Сплошные линии — результат расчета $D_{\text{Mg}}(T)$ в Fz-Si по формуле (1), в Cz-Si по формуле (3) с параметрами, указанными в тексте.

ная зависимость коэффициента диффузии Mg $D_{\text{FZ}}(T)$ в бескислородном кремнии, выращенном методом зонной плавки (Fz-Si) [12]. Как видно из сопоставления экспериментальных данных, значения коэффициентов диффузии в Cz-Si на несколько порядков меньше, чем в бескислородном Fz-кремнии. Уменьшение концентрации кислорода в исходном кремнии приводит к увеличению коэффициента диффузии Mg.

Температурная зависимость $D_{\text{FZ}}(T)$ в Fz-Si была определена в [12] как

$$D_{\text{FZ}}(T) = D_{0\text{FZ}} \exp(-E_{\text{FZ}}/k_{\text{B}}T), \quad (1)$$

где $D_{0\text{FZ}} = 5.3 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ — предэкспоненциальный множитель, $E_{\text{FZ}} = 1.83 \text{ eV}$ — энергия активации диффузии, k_{B} — постоянная Больцмана. В работе [11] были получены параметры зависимости Аррениуса $D_{\text{CZ}}(T)$ в Cz-Si: $D_{0\text{CZ}} = 7.7 \cdot 10^5 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, и $E_{\text{CZ}} = 4.1 \text{ eV}$. Обработка экспериментальных данных $D_{\text{Mg}}(T)$ настоящей работы, дала следующие значения предэкспоненциального множителя: $D_0 = 1.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ и энергии активации диффузии $E_m = 4.03 \text{ eV}$.

Как было отмечено во введении, экспериментальные результаты работы [11] анализировались в рамках модели диффузии ограниченной ловушками. Термины „центр захвата“ или „ловушка“ используются для обозначения области в кристалле, в которой потенциальная энергия атомов меньше по сравнению с энергией в междоузлиях решетки. Понижение потенциальной энергии в этой области может быть вызвано искажением решетки структурными дефектами или взаимодействием с примесями,

имеющими высокое сродство к междоузельным атомам. Для движения в кристалле, атомы должны преодолеть энергетический барьер E_m — энергия активации диффузии. Для попадания в ловушку — барьер такой же, как для движения, но, чтобы освободиться, атомы должны преодолеть энергетический барьер $E_m + E_{\text{B}}$, где E_{B} — энергия связи, дополнительная энергия необходимая для выхода из ловушки.

Традиционный подход к описанию диффузии междоузельных атомов примеси в кристалле, содержащем центры захвата, основан на решении системы уравнений реакции–диффузии. В условиях термодинамического равновесия между захваченными и диффундирующими атомами система уравнений может быть сведена к классической форме уравнения диффузии с эффективным коэффициентом D^* [14–16]. Атомистическая модель диффузии междоузельных атомов при наличии ловушек (atomic model of trapping) была развита в [17]. Обе эти модели дают формально одинаковое выражение для эффективного коэффициента диффузии. В обозначениях [17] температурная зависимость $D^*(T)$ может быть представлена как

$$D^*(T) = \frac{D(T)}{1 + \alpha C \exp(E_{\text{B}}/k_{\text{B}}T)}, \quad (2)$$

где $D(T)$ — коэффициент диффузии, в кристалле без ловушек. α — конфигурационный фактор. C — атомная доля центров захвата (atomic fraction of trapping centers). В ряде работ, которые использовали зависимость (2) для определения $D^*(T)$, значение $\alpha \approx 1$ принималось близким к единице [18,19].

Экспоненциальное выражение в знаменателе формулы (2) в модели реакции-диффузии соответствует отношению концентрации атомов, захваченных на ловушки, к равновесной концентрации междоузельных атомов. В атомистической модели — отношению усредненного времени нахождения атомов на ловушках к времени свободного движения в кристалле.

Как видно из графика рис. 2, отношение коэффициентов диффузии Mg в Fz and Cz-Si составляет несколько порядков величины. Поэтому можно пренебречь единицей в знаменателе (2). Тогда, после подстановки (1) в (2) температурная зависимость коэффициента диффузии Mg в Cz-Si выражается как

$$D_{\text{Mg}}(T) = \frac{D_{0\text{FZ}}}{\alpha C} \exp\left(-\frac{E_{\text{FZ}} + E_{\text{B}}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (3)$$

Энергия связи центров захвата E_{B} , таким образом, равна разности энергий активации диффузии магния в Cz-Si (E_m) и в кремнии без ловушек Fz-Si (E_{FZ}): $E_{\text{B}} = E_m - E_{\text{FZ}} = 2.2 \text{ eV}$. Значение атомной доли центров захвата равно $\alpha C = D_{0\text{FZ}}/D_0 = 3.1 \cdot 10^{-6}$. В кремнии с высокой концентрацией кислорода, который использовался в экспериментах [11] — $\alpha \cdot C = 6.9 \cdot 10^{-6}$. Сплошные линии на графике рис. 2, проходящие через точки

экспериментальных данных, соответствуют рассчитанной по формуле (3) зависимости $D_{Mg}(T)$ с указанными выше параметрами.

Концентрацию центров захвата в кристалле N_{TR} можно оценить, умножив значение атомной доли на число атомов кремния $N_{TR} = \alpha \cdot C \times 5.0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Так для кремния, который использовался в [11], $N_{TR} \approx 3.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а для КЭФ кремния данной работы $N_{TR} \approx 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Эти значения по порядку величины соответствуют концентрациям кислорода, определенным по спектрам поглощения в разных кристаллах.

Как отмечалось в [11], значение энергии связи $\sim 2.2 \text{ eV}$ значительно больше соответствующих энергий, наблюдаемых в экспериментах по замедлению диффузии межузельных атомов других примесей в кремнии. Так, при образовании донорно-акцепторных пар (В-Сu) энергия связи составляет порядка $\sim 0.5 \text{ eV}$ [20]. Значение $E_B \approx 0.9 \text{ eV}$ соответствует захвату диффундирующих междоузельных атомов Pb структурными дефектами в аморфном Si [18].

Центры захвата с энергией связи $\sim 2.3 \text{ eV}$ и концентрацией $\sim 1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ были обнаружены при исследовании диффузии межузельных атомов Si в легированных бором сверхрешетках, выращенных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [19]. По мнению авторов, такие ловушки могут быть связаны с примесями кислорода O или углерода C, растворенными в кристалле.

4. Заключение

В ходе экспериментов определена температурная зависимость коэффициента диффузии магния $D_{Mg}(T)$ в Cz-Si с концентрацией кислорода $\sim (1.2-1.6) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и углерода $\sim (1.2-1.5) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Проведено сравнение результатов настоящего исследования с результатами работы [11], в которой изучалась диффузия Mg в Cz-Si с большей, чем в данной работе концентрацией кислорода $\sim (3-4) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Показано, что уменьшение концентрации кислорода в исходном кремнии приводит к увеличению значения $D_{Mg}(T)$. Концентрация центров захвата, определенная из экспериментальных значений предэкспоненциальных множителей функции Аррениуса для Cz-Si и Fz-Si, незначительно отличается от концентрации кислорода в исходных для диффузии материалах. Энергия связи центров захвата составила $\sim 2.2 \text{ eV}$ и совпадает в пределах погрешности измерений со значением, определенном в работе [11]. Эти факты подтверждают предположение, что центры захвата атомов Mg связаны с растворенным в кристалле кислородом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.G. Pavlov, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, H.-W. Hübers. Phys. Status Solidi B **250**, 1, 9 (2013).
- [2] N.V. Abrosimov, N. Nötzel, H. Riemann, K. Irmscher, S.G. Pavlov, H.-W. Hübers, U. Böttger, P.M. Haas, N. Drichko, M. Dressel. Solid State Phenomena **131–133**, 589 (2008).
- [3] S.G. Pavlov, N. Deßmann, A. Pohl, V.B. Shuman, L.M. Portsel, A.N. Lodygin, Yu.A. Astrov, S. Winnerl, H. Schneider, N. Stavrias, A.F.G. van der Meer, V.V. Tsyplenkov, K.A. Kovalevsky, R.Kh. Zhukavin, V.N. Shastin, N.V. Abrosimov, H.-W. Hübers. Phys. Rev. B **94**, 075208 (2016).
- [4] В.Н. Шастин, 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] Н.А. Бекин, Р.Х. Жукавин, В.В. Цыпленков, В.Н. Шастин. ФТП **58**, 1, 7 (2024).
- [6] R.K. Franks, J.B. Robertson. Solid State Commun. **5**, 6, 479 (1967).
- [7] L.T. Ho, A.K. Ramdas. Phys. Rev. B **5**, 2, 462 (1972).
- [8] Yu.A. Astrov, L.M. Portsel, V.B. Shuman, A.N. Lodygin, N.V. Abrosimov. Phys. Status Solidi A **219**, 2200463 (2022).
- [9] A. Thilderkvist, M. Kleverman, H.G. Grimmeiss, Phys. Rev. B **49**, 16338 (1994).
- [10] L.T. Ho. Phys. Status Solidi B **210**, 313 (1998).
- [11] L.M. Portsel, A.N. Lodygin, N.V. Abrosimov, Yu.A. Astrov. Phys. Status Solidi A **220**, 2300130 (7p) (2023).
- [12] В.Б. Шуман, Ю.А. Астров, А.Н. Лодыгин, Л.М. Порцель. ФТП **51**, 8 1075 (2017).
- [13] S.G. Pavlov, L.M. Portsel, V.B. Shuman, A.N. Lodygin, Yu.A. Astrov, N.V. Abrosimov, S.A. Lynch, V.V. Tsyplenkov, H.-W. Hübers. Phys. Rev. Mater. **5**, 114607 (2021).
- [14] C.A. Wert, R.C. Frank. Ann. Rev. Mater. Sci., **13**, 139 (1983).
- [15] P.M. Fahey, P.B. Griffin, J.D. Plummer. Rev. Mod. Phys. **61**, 289 (1989).
- [16] V.V. Voronkov. Phys. Status Solidi A **216**, 20 1900130(7) (2019).
- [17] M. Koiwa, Acta Met. **22**, 1259 (1974).
- [18] S. Coffa, J.M. Poate, D.C. Jacobson. Phys. Rev. B **45**, 8355 (1992).
- [19] P.A. Stolk, H.-J. Gossmann, D.J. Eaglesham, D.C. Jacobson, J.M. Poate, H.S. Luftman. Appl. Phys. Lett. **66**, 568 (1995).
- [20] R. Keller, M. Deicher, W. Pfeiffer, H. Skudlik, D. Steiner, Phys. Rev. Lett., **65**, 2023 (1990).

Редактор К.В. Емцев