

УДК 546.28

ТЕРМИЧЕСКОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРЕМНИИ, ЛЕГИРОВАННОМ МАГНИЕМ

Н.В. ВАБИЩЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук **Д.И. БРИНКЕВИЧ**

Исследовано влияние примеси магния на процессы термического дефектообразования в монокристаллическом кремнии. Показано, что при выращивании из расплава по методу Чохральского Mg попадает в монокристалл кремния в виде соединений MgO и Mg_2Si и не проявляет электрической активности в кремнии. В концентрациях ниже $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ магний не оказывает заметного влияния на процессы генерации термодоноров в кремнии.

Легирование монокристаллического кремния металлическими примесями широко используется в оптоэлектронике. В частности, кремний, легированный магнием применяется для производства приборов спектрального диапазона 8 – 14 мкм. Известно [1, 2], что диффузия Mg подавляет генерацию кислород-содержащих термодоноров (ТД) в монокристаллах Si. Однако свойства кремния, легированного магнием в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского, не исследовались, что и определило необходимость проведения настоящей работы.

Ниже приведены результаты исследований монокристаллов кремния n- и p-типа проводимости, легированных Mg в процессе выращивания из расплава по методу Чохральского. В качестве контрольных использовали монокристаллы кремния, легированные бором Si:B и фосфором Si:P, выращенные в идентичных условиях. Содержание магния определялось методом спектрально-эмиссионного анализа (результаты представлены в таблице). Концентрация межзольного кислорода определялась по полосе ИК-поглощения при 1106 см^{-1} [3]. Содержание углерода во всех исследуемых образцах не превышало $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Измерения эффекта Холла и проводимости проводились по стандартной методике в интервале 4,2 – 300 К в режиме постоянных электрического и магнитного полей. Термообработка проводилась на воздухе в интервале 723 – 1373 К. Скорости охлаждения составляли $5 \cdot 10^3 \text{ К/с}$ (закалка) и 50 К/мин (медленное охлаждение).

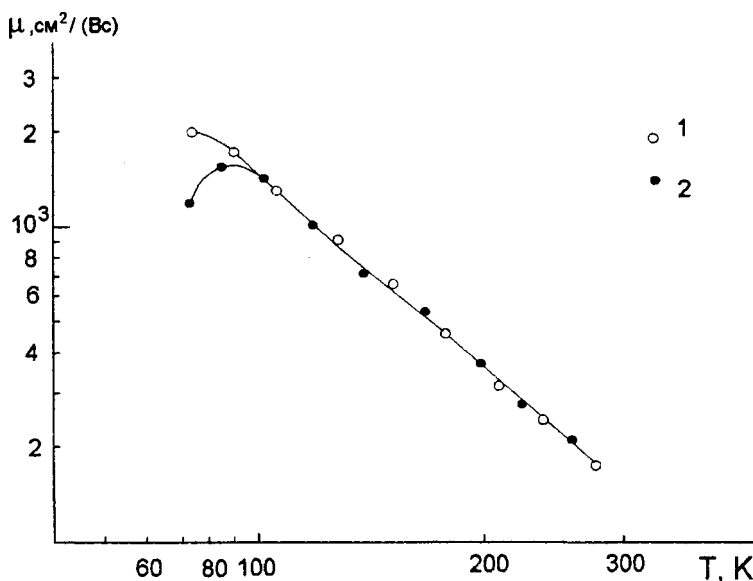
Параметры исследовавшихся образцов

№ образца	Положение образца в слитке	Тип проводимости	$N_{Mg} \cdot 10^{-16}, \text{ см}^{-3}$	$n \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-3}$	$N_o \cdot 10^{-17}, \text{ см}^{-3}$	$N_{TD}^{max} \cdot 10^{-14}, \text{ см}^{-3}$
1	В	n	–	0,91	9,9	69,9
	Н	n	–	0,12	7,2	5,37
2	В	n	<4	8,8	10,0	42,3
	Н	n	<4	11,7	8,9	29,7
3	В	n	<4	8,1	10,8	47,2
	Н	n	<4	11,7	8,9	29,7
4	В	n	55,0	3,3	10,1	42,0
	С	n	80,0	4,3	9,5	39,9
5	В	n	5,0	1,9	11,1	98,6
	Н	n	5,0	0,42	8,3	27,3
6	В	n	60,0	12,0	10,6	50,4
	Н	n	80,0	10,0	6,8	6,9
7	В	n	4,5	2,5	9,8	48,3
	Н	n	6,0	0,45	7,4	9,9
8	В	n	5,0	0,42	10,4	50,6
	Н	p	6,0	0,43	9,1	24,8
9	В	p	5,0	0,7	7,5	6,85
	Н	p	6,0	2,5	7,3	4,79

Анализ спектров фотолуминесценции и температурных зависимостей концентрации носителей заряда (n) выявил наличие в материале «ростовых» термодоноров и мелких примесей бора и фосфора. В то же время электрически активных центров, включающих в себя атомы магния, обнаружено не было. Увеличение в ряде образцов (образцы № 2, 3, 6) концентрации носителей заряда обусловлено, вероятнее всего, загрязнением этих слитков фосфором при выращивании. Действительно, в навеске магния, использовавшейся для легирования, методом спектрально-эмиссионного анализа была обнаружена примесь фосфора в концентрациях $\sim 10^{-2}$ масс. %. В слитках (образцы № 5, 7 – 9), выращенных с использованием

особо чистого магния марки «ос. ч.» ($N_p < 10^{-4}$ масс. %), концентрация носителей заряда была близка к соответствующей величине, характерной для контрольного материала.

При анализе температурной зависимости холловской подвижности (μ_H) для Si:Mg (рисунок) установлено, что вблизи температуры, равной 100 К, наблюдается максимум, характерный для материалов, содержащих скопления дефектов, окруженных областями пространственного заряда (ОПЗ). Отсутствие подобного изменения подвижности для контрольного материала может свидетельствовать о неомогенности распределения магния по образцу и связанным с этим формированием ОПЗ в легированном магнии кремнии.



Зависимость холловской подвижности от температуры:
1 — контрольный образец; 2 — кремний, легированный магнием

Для подтверждения данного предположения был проведен дополнительный анализ данных, полученных методом локального зондового микроанализа на растровом электронном микроскопе Nanolab-7. Было установлено, что примесь магния действительно распределена в монокристалле неравномерно. Наблюдались локальные области размером около 10 мкм, в которых концентрация Mg достигала $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Известно [4], что магний эффективно реагирует с кислородом, кремнием и SiO_2 , с образованием соединений MgO и Mg_2Si . Захваченные фронтом кристаллизации эти молекулы в процессе выращивания попадают в монокристалл.

На основании приведенных выше экспериментальных данных можно заключить, что практически вся примесь магния в монокристалле, выращенном методом Чохральского, находится в составе комплексов MgO и (или) Mg_2Si , образующих включения второй фазы. Как отмечалось авторами [2, 5, 6], атомарный магний в монокристаллах Si эффективно взаимодействует с кислородом в процессе высокотемпературной термообработки, уменьшая его концентрацию. В нашем случае в процессе термообработки при 450 – 800 °C Si:Mg существенного ускорения удаления кислорода из междоузельного положения не наблюдалось, что является еще одним подтверждением приведенного выше вывода о том, что Mg находится в кристаллах преимущественно во включениях второй фазы. Концентрация дисперсно распределенного атомарного магния пренебрежимо мала.

Анализ кинетики накопления термодоноров в Si:Mg, генерируемых в процессе термообработки при 450 °C, показывает, что различия в эффективности их введения обусловлены не присутствием примеси Mg, а определяются только величиной N_0 в исходных кристаллах (см. таблицу). Кроме того, концентрации «ростовых» термодоноров как в Si:Mg, так и контрольных кристаллах также коррелировали только с содержанием кислорода и не зависели от N_{Mg} . Учитывая полученные экспериментальные данные и результаты [1], можно заключить, что примесь магния в концентрациях $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не оказывает заметного влияния на процессы формирования термодоноров, а эффект подавления их генерации в диффузионно-легированном Si:Mg связан с уменьшением содержания междоузельного кислорода в процессе диффузии Mg.

С целью выявления влияния высокотемпературной термообработки на эффективность формирования магнийсодержащих электрически активных центров был проведен отжиг в диапазоне 1173 – 1373 К с последующим охлаждением материала в двух режимах. Установлено, что после проведения

указанной термообработки, сопровождавшейся медленным охлаждением образцов, указанные центры обнаружены не были.

Однако в закаленном n-Si:Mg были обнаружены дефекты с уровнем $E_c - 0,12$ эВ, а в p-Si:Mg – центры с энергией ионизации порядка 0,25 эВ, что согласуется с данными [1, 6, 7] для междоузельных атомов магния в диффузионно-легированном Si:Mg. В контрольном материале указанные центры не вводились. Полученные экспериментальные результаты позволяют заключить, что при закалке наблюдаются электрически активные магнийсодержащие центры, являющиеся, согласно [1], междоузельными атомами Mg. Появление указанных центров обусловлено активизацией атомов магния из скоплений. Концентрация активированной компоненты незначительна (1 масс. %). Указанные центры нестабильны – они полностью отжигались при комнатной температуре примерно за 20 ч. Это обусловлено тем, что двукратно ионизированный ион (Mg^{2+}) весьма подвижен [7] и при температурах, близких к комнатной, может диффундировать по кристаллу, связываясь в нейтральные примесно-дефектные комплексы.

Анализ температурной зависимости холловской подвижности (см. рисунок) также позволяет предположить, что при закалке имеет место высвобождение и активизация атомов магния из скоплений. Наблюдавшийся для Si:Mg максимум при 100 К, обусловленный областью пространственного заряда вокруг кластеров магния, после закалки исчезает, а величина μ становится сравнимой с ее значением в контрольном кристалле.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют утверждать, что при выращивании из расплава по методу Чохральского Mg попадает в монокристалл кремния в виде соединений MgO и (или) Mg_2Si с образованием включений второй фазы, в связи с чем не проявляет электрической активности в кремнии и в концентрациях ниже $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ не оказывает заметного влияния на процессы генерации термодоноров. Закалка Si:Mg, выращенного по методу Чохральского, приводит к рассасыванию кластеров и образованию нестабильных электрически активных дефектов, включающих в свой состав атомы магния.

Полученные результаты позволяют утверждать, что монокристаллы кремния, легированные Mg в процессе вытягивания из расплава по методу Чохральского, не подходят для производства приемников и источников ИК-излучения. Более перспективным является использование в практических целях кремния, диффузионно-легированного либо ионно-имплантированного магнием.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эффект подавления кислородных термодоноров в кремнии диффузией магния / А.Р. Салманов, Б.Н. Рыгалин, В.В. Батавин, В.К. Прокофьева // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1983. – Т. 19. – № 10. – С. 1605 – 1608.
2. Рыгалин Б.Н., Лысенко Л.Н. Взаимодействие Mg-O при диффузии магния в монокристаллах кремния // Изв. вузов. Электроника. – 2001. – № 6. – С. 14 – 19.
3. Ильин М.А., Коварский В.Я., Орлов А.Ф. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии // Заводская лаборатория. – 1984. – Т. 50. – № 1. – С. 24 – 32.
4. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1. – Л.: Химия, 1973. – С. 329 – 340.
5. Lee Y.H., Kleinheus R.L., Corbett J.W. EPR of a Thermally Induced Defect in Silicon // Appl. Phys. Lett. – 1977. – V. 31, № 3. – P. 142 – 144.
6. Влияние магния на свойства кремния, содержащего кислород / Б.Н. Рыгалин, А.Р. Салманов, В.П. Пелипас и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1981. – Т. 17. – № 7. – С. 1141 – 1145.
7. Ho L.T. Magnesium-oxygen complex impurities in silicon // Phys. Status Solidi B. – 1998. – V. 210, № 2. – P. 313 – 316.