

УДК 621.315.592

Перераспределение гольмия при твердофазной эпитаксиальной кристаллизации аморфизованных слоев кремния

© О.В. Александров*[¶], Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 3 июня 1999 г. Принята к печати 8 июня 1999 г.)

Исследовались концентрационные профили Ho после отжига при температуре 620°C слоев кремния, имплантированных ионами Ho⁺ с энергией 1 МэВ и дозами $(1-3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, превышающими порог аморфизации, а также ионами O⁺ с энергиями, обеспечивающими совпадение максимумов концентраций, и дозами, на порядок большими, чем у Ho⁺. Перекристаллизация аморфизованного слоя кремния происходит по механизму твердофазной эпитаксии. Показано, что закономерности сегрегационного перераспределения примеси Ho аналогичны ранее изученным закономерностям перераспределения примеси Er. Уменьшение концентрации Ho на начальном этапе твердофазной эпитаксиальной кристаллизации объясняется малой скоростью массопереноса примеси через межфазную границу аморфный слой–монокристалл. Получено аналитическое выражение, описывающее изменение коэффициента сегрегации в процессе твердофазной эпитаксиальной кристаллизации, включая его начальный этап, позволяющее рассчитывать концентрационные профили редкоземельных элементов.

В процессе твердофазной эпитаксиальной (ТФЭ) кристаллизации слоев кремния, аморфизованных при ионной имплантации редкоземельного элемента (РЗЭ) Er, наблюдается значительное изменение концентрационного профиля, обусловленное сегрегацией примеси на движущейся границе аморфный слой–монокристалл (α/c -границе) [1–4]. Сегрегационное перераспределение примеси, за исключением начального этапа ТФЭ кристаллизации, когда наблюдается уменьшение концентрации РЗЭ, описывается количественной моделью [5], параметрами которой являются ширина переходного слоя L и координатно-зависимый коэффициент сегрегации $K(x)$. Параметры модели зависят от условий имплантации примеси РЗЭ — температуры мишени, дозы и энергии имплантации, а также от соимплантации примеси кислорода [4]. При больших дозах ($D \geq 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), когда аморфный слой выходит на поверхность, фронт кристаллизации движется от α/c -границы к поверхности. В этом случае для зависимости $K(x)$ было найдено эмпирическое соотношение [5]

$$K(x) = K_0 K_m / [K_0 + (K_m - K_0) \exp(-(x_\alpha - x)/L)], \quad (1)$$

где x — текущая координата, отсчитываемая от поверхности образца, x_α — положение минимума на концентрационном профиле после перераспределения, $x_\alpha - x$ — текущая толщина перекристаллизованного слоя, K_0 и K_m — начальное (при $x = x_\alpha$) и максимальное значения коэффициента сегрегации соответственно. Выражение (1) описывает концентрационные профили при $x < x_\alpha$ без учета начального этапа ТФЭ кристаллизации. При дозе, близкой к пороговой ($D \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$), аморфизация происходит только

вблизи максимума радиационных нарушений, и образуется скрытый аморфный слой. Существование тонкого слоя монокристаллического кремния вблизи поверхности было подтверждено методом обратного резерфордского рассеяния протонов [6]. В процессе ТФЭ кристаллизации скрытого аморфного слоя верхняя и нижняя α/c -границы раздела двигаются к центру этого слоя, и в месте встречи фронтов кристаллизации наблюдается пик концентрации примеси [6]. На основе уравнений модели [5] в работе [6] авторами была предложена методика расчета координатной зависимости коэффициента сегрегации примеси $K_{\text{ex}}(x)$ по экспериментальным концентрационным профилям во всей области ТФЭ кристаллизации. При дозах, близких к пороговой, на зависимости $K_{\text{ex}}(x)$ наблюдается протяженный участок спада на начальном участке кристаллизации, расположенном между исходной α/c -границей $x_{\alpha 0}$ и точкой x_α . Монотонно возрастающая зависимость вида (1) описывает поведение $K_{\text{ex}}(x)$ только после прохождения фронтом кристаллизации точки минимума x_α . Можно было ожидать, что сегрегационное перераспределение других примесей РЗЭ в кремнии будет происходить аналогичным образом. Действительно, в работе [3] было установлено, что при энергии 250 кэВ и дозах $(3.5 \div 7) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, значительно превышающих пороговую дозу аморфизации, сегрегация и захват примеси РЗЭ празеодима происходят подобно примеси Er при аналогичных концентрациях и температурах отжига: наблюдается смещение профилей концентрации Pr в направлении к поверхности и образование приповерхностного сегрегационного пика, максимальная концентрация которого увеличивается с увеличением дозы имплантации.

Цель настоящей работы — исследование поведения примеси РЗЭ гольмия при ТФЭ кристаллизации слоев

[¶] E-mail: aleks_ov@mailbox.alkor.ru

кремния, аморфизованных при ионной имплантации, и развитие модели перераспределения РЗЭ, включая начальную стадию процесса.

Экспериментальные условия

В качестве подложек использовались полированные пластины кремния, выращенного по методу Чохральского, ориентации (100), легированные бором, с удельным сопротивлением $20 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Имплантация ионов Ho^+ проводилась на установке High Voltage Engineering Europe K2MV с энергией 1 МэВ и дозами $(1 \div 3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В некоторые образцы дополнительно имплантировались ионы O^+ с дозами, на порядок превышающими дозу имплантации ионов Ho^+ , и энергией, обеспечивающей тот же проецированный пробег. Отжиг проводился при температуре 620°C в течение 1 ч в хлорсодержащей атмосфере. Концентрационные профили гольмия определялись методом вторичной ионной масс-спектрометрии на установке Cameca IMS 4f.

Результаты и обсуждение

После отжига слоев кремния, имплантированных ионами Ho^+ с дозой $D_{\text{Ho}} = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, наблюдается односторонний сдвиг концентрационного профиля к поверхности (рис. 1, *a*). Вблизи начальной α/c -границы наблюдается участок спада концентрации, протяженность которого составляет 0,08 мкм. После имплантации с дозой $D_{\text{Ho}} = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, сопровождающейся образованием скрытого α -слоя, перераспределение гольмия во время отжига происходит с двух сторон с образованием концентрационного пика в месте встречи фронтов кристаллизации в середине α -слоя (рис. 2, *a*), т.е. скорость движения обеих α/c -границ одинаковая. Протяженность участка спада концентрации вблизи начального положения нижней, более удаленной от поверхности α/c -границы составляет 0,14 мкм. При совместной имплантации ионов Ho^+ ($D_{\text{Ho}} = 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и O^+ ($D_{\text{O}} = 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) перераспределение гольмия, оставаясь двусторонним, претерпевает существенно меньшие изменения (рис. 3, *a*). Имплантация кислорода приводит к смещению сегрегационного пика Ho в глубь образца от середины скрытого α -слоя в область среднего проецированного пробега ($R_p = 0,35 \text{ мкм}$), как и в случае примеси Er [6]. Это указывает на то, что скорость движения более удаленной от поверхности α/c -границы уменьшается по сравнению со скоростью α/c -границы, находящейся ближе к поверхности. А поскольку именно нижняя α/c -граница проходит через максимум распределения имплантированного O^+ , естественно связать замедление ее скорости с примесью кислорода, что ранее наблюдалось в работе [7].

На рис. 1, *b–3, b* (кривые 1) показаны координатные зависимости коэффициентов сегрегации $K_{\text{ex}}(x)$, рассчитанные из экспериментальных концентрационных профи-

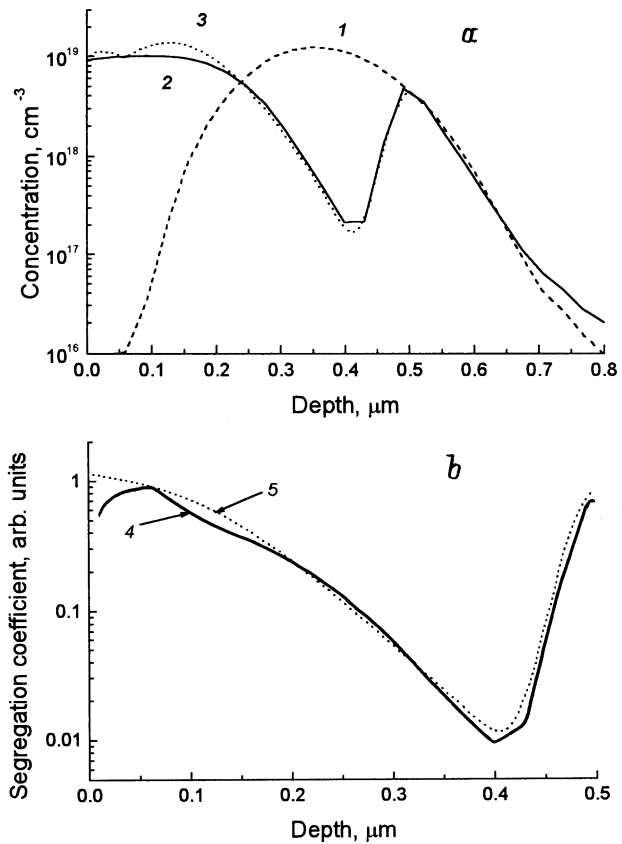


Рис. 1. Зависимости концентрации Ho (*a*) и коэффициента сегрегации (*b*) от глубины: 1 — после имплантации ионов Ho^+ (1 МэВ, $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$); 2 — после отжига (620°C , 1 ч); 3 — расчет по формуле (8) при $L = 60 \text{ нм}$, $l = 12 \text{ нм}$, $K_m = 1,3$; 4 — расчет по методике [6]; 5 — расчет по формуле (8).

лей гольмия по методике, предложенной нами в работе [6]. Падение коэффициента сегрегации от $K_{\text{ex}} \sim 1$ в начале ТФЭ кристаллизации до $K_{\text{ex}} \sim 0,03$ при x_α сменяется в дальнейшем монотонным ростом K_{ex} как для односторонней (рис. 1, *b*), так и для двусторонней (рис. 2, *b* и 3, *b*) кристаллизации. Участок нарастания коэффициента сегрегации описывается уравнением (1), в котором, чтобы учесть разные направления движения нижнего и верхнего фронтов кристаллизации, берется разность $x_\alpha - x$ по абсолютной величине. С уменьшением дозы имплантации гольмия протяженность участка спада K_{ex} увеличивается. Имплантация ионов O^+ приводит к уменьшению участка спада K_{ex} и потере симметричности зависимости $K_{\text{ex}}(x)$ относительно точки встречи фронтов кристаллизации (рис. 2, *b* и 3, *b*, кривые 1). Из сравнения концентрационных профилей для Ho с соответствующими профилями для Er [6] при одинаковых условиях имплантации и отжига можно сделать вывод об одинаковом характере процесса сегрегации этих примесей РЗЭ с близкими атомными массами при ТФЭ кристаллизации аморфизованных слоев кремния. Общим для поведения Ho и Er является, в частности, на-

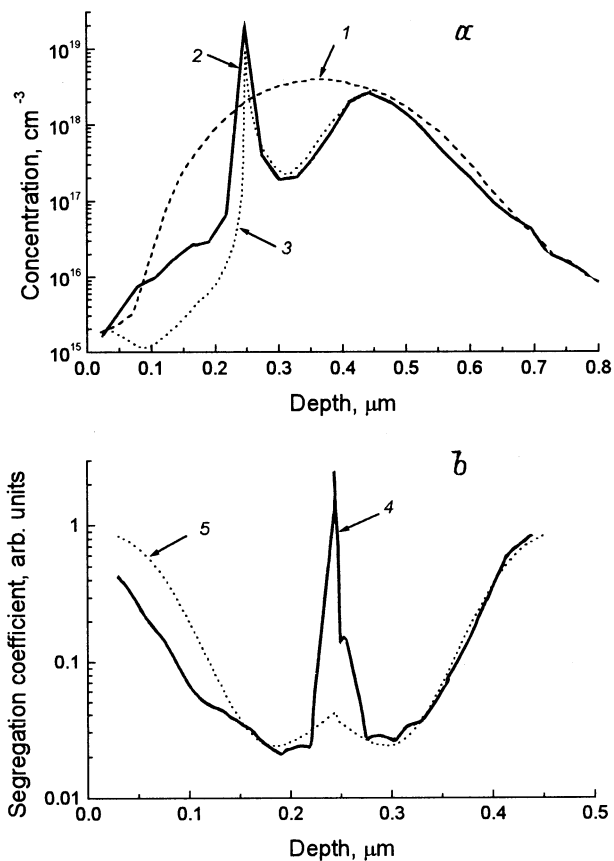


Рис. 2. Зависимости концентрации Ho (a) и коэффициента сегрегации (b) от глубины: 1 — после имплантации ионов Ho⁺ (1 МэВ, 1 · 10¹⁴ см⁻²); 2 — после отжига (620°С, 1 ч); 3 — расчет по формуле (8) при L1 = L2 = 70 нм, l1 = l2 = 23 нм, K_m = 1.3; 4 — расчет по методике [6]; 5 — расчет по формуле (8).

личие протяженных участков спада концентрации вблизи начальных α/с-границ. Ранее в [6] нами было сделано предположение, что этот спад коэффициента сегрегации связан с неравновесностью процесса сегрегации на начальной стадии ТФЭ кристаллизации. Неравновесность обусловлена тем обстоятельством, что при относительно больших скоростях продвижения α/с-границы сегрегационный переход примеси через нее определяется не разностью химических потенциалов фаз, а скоростью массопереноса [8–10].

Получим выражение, описывающее изменение коэффициента сегрегации во время всего процесса ТФЭ кристаллизации. Сегрегационный поток примеси через α/с-границу в этих условиях обычно описывается кинетическим уравнением 1-го порядка [8]:

$$F_s = h(C - K_{eq}C_a), \quad (2)$$

где h — коэффициент массопереноса, C и C_a — текущие концентрации примеси на α/с-границе со стороны монокристаллической и аморфной фаз соответственно, K_{eq} — термодинамически равновесный коэф-

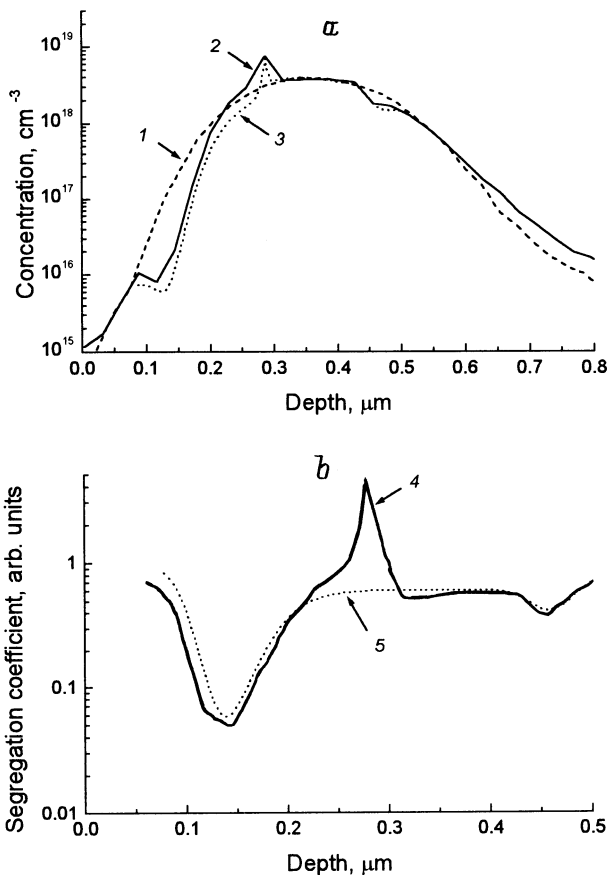


Рис. 3. Зависимости концентрации Ho (a) и коэффициента сегрегации (b) от глубины: 1 — после соимплантации ионов Ho⁺ (1 МэВ, 1 · 10¹⁴ см⁻²) и O⁺ (0.14 МэВ, 1 · 10¹⁵ см⁻²); 2 — после отжига (620°С, 1 ч); 3 — расчет по формуле (8) при L1 = 20 нм, L2 = 13 нм, l1 = 11 нм, l2 = 20 нм, K_m = 0.6; 4 — расчет по методике [6]; 5 — расчет по формуле (8).

фициент сегрегации. В случае ТФЭ кристаллизации, по-видимому, происходит нарушение термодинамического равновесия вследствие накопления дефектов и примесей на движущейся α/с-границе. Поэтому под K_{eq} в (2) будем принимать при расчете коэффициент сегрегации, не ограниченный скоростью массопереноса, т.е. $K(x)$, подчиняющийся зависимости (1).

Пусть за время Δt фронт кристаллизации в Si продвинулся на расстояние Δx , что соответствует кристаллизации α-слоя толщиной $b\Delta x$, где b — отношение атомных объемов α- и с-Si (согласно данным работы [11] $b = 1.0174$). До кристаллизации в α-слое количество примеси было

$$\Delta Q_a = C_a b \Delta x. \quad (3)$$

После кристаллизации в слое с-Si количество примеси стало

$$\Delta Q_c = C \Delta x, \quad (4)$$

так что результирующее изменение количества примеси в перекристаллизованном слое составило

$$\Delta Q = (bC_a - C) \Delta x. \quad (5)$$

Полагая, что из перекристаллизованного слоя примесь уносится исключительно сегрегационным потоком вида (2), имеем следующее уравнение баланса примеси на α/c -границе:

$$\Delta Q = F_s \Delta t \quad (6)$$

или

$$(bC_a - C)\Delta x = h(C - K_{eq}C_a)\Delta t. \quad (7)$$

Из уравнения (7) выводится выражение для эффективного коэффициента сегрегации

$$K_{ef} = C/C_a = (b + K_{eq}h/u)/(1 + h/u), \quad (8)$$

где $u = |\Delta x/\Delta t|$ — скорость ТФЭ кристаллизации.

Рассмотрим предельные случаи. В самом начале ТФЭ кристаллизации, пока коэффициент массопереноса мал, $h \ll u$, имеет место кинетический захват примеси растущей c -фазой $K_{ef} = b$. В дальнейшем, при $h \gg u$, процесс сегрегации перестает лимитироваться массопереносом и вид зависимости $K_{ef}(x)$ определяется зависимостью $K(x)$ в соответствии с формулой (1). Зависимость $K_{ef}(x)$ при $h < u$ определяется зависимостью h от толщины перекристаллизованного слоя. Полагаем, что на начальном этапе ТФЭ кристаллизации коэффициент массопереноса экспоненциально растет с толщиной перекристаллизованного слоя, таким же образом, как и равновесный коэффициент сегрегации $K_{eq}(x)$, т.е. в соответствии с выражением (1)

$$h(x) = h_0 \exp(|x_{\alpha 0} - x|/l), \quad (9)$$

где h_0 — начальное значение коэффициента массопереноса на исходной α/c -границе $x_{\alpha 0}$, l — характеристическая длина нарастания h .

Расчет перераспределения примеси гольмия проводился по модели [5] с коэффициентом сегрегации $K_{ef}(x)$, определяемым выражением (8), с K_{eq} , определяемым по (1), и h , определяемым по (9). Результаты соответствующего расчета концентрационных профилей приведены на рис. 1, $a-3, a$ (кривые 3), а зависимости $K_{ef}(x)$, дающие наилучшее соответствие расчетных профилей с экспериментальными, — на рис. 1, $b-3, b$. Сравнение расчетных и экспериментальных зависимостей показывает их удовлетворительное соответствие. Увеличение дозы имплантации ионов Ho^+ от $1 \cdot 10^{14}$ до $3 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, а также имплантация ионов O^+ приводят к уменьшению параметров L и K_m в соответствии с найденными ранее в [4] закономерностями для эрбия. Аналогичным образом ведет себя и параметр l , уменьшаясь при увеличении дозы имплантации гольмия и при имплантации кислорода. Начальное значение коэффициента сегрегации K_0 и отношение h_0/u при расчетах оставались постоянными ($K_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $h_0/u = 0.2$). Отметим, что зависимость $K_{ef}(x)$ достаточно хорошо соответствует зависимости $K_{ex}(x)$ во всем диапазоне изменения глубины, за исключением области сегрегационного пика, где K_{ex} значительно больше K_{ef} (см. рис. 2, b и 3, b), и области вблизи поверхности, где происходит падение K_{ex} , так что K_{ex}

становится меньше K_{ef} (см. рис. 1, b). Соответственно, концентрационные профили гольмия, рассчитанные с $K_{ef}(x)$, несколько отличаются от экспериментальных в этих областях.

Заключение

Таким образом, установлено, что закономерности перераспределения примеси РЗЭ гольмия после ТФЭ кристаллизации в кремнии аналогичны соответствующим закономерностям перераспределения эрбия. Спад концентрации примесей РЗЭ на начальном этапе ТФЭ кристаллизации обусловлен уменьшением коэффициента сегрегации вследствие пониженной скорости массопереноса примеси через межфазную границу. Получено аналитическое выражение для зависимости эффективного коэффициента сегрегации от толщины перекристаллизованного слоя, позволяющее описать перераспределение примеси РЗЭ при ТФЭ кристаллизации, включая ее начальный этап.

Авторы выражают благодарность Е.О. Паршину за проведение имплантации и Ю.А. Кудрявцеву за измерение концентрационных профилей.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 99-02-17750).

Список литературы

- [1] D. Moutonnet, H. L'Haridon, P.N. Favennec, M. Salvi, M. Gauneau, F.A. D'Avitaya, J. Chroboczek. *Mater. Sci. Eng. B*, **4**, 75 (1989).
- [2] W.P. Gillin, Z. Jingping, B.J. Sealy. *Sol. St. Commun.*, **77**, 907 (1991).
- [3] J.S. Custer, A. Polman, H.M. Pinxteren. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2809 (1994).
- [4] О.В. Александров, Ю.В. Николаев, Н.Н. Соболев. *ФТП*, **33**, 114 (1999).
- [5] О.В. Александров, Ю.В. Николаев, Н.Н. Соболев. *ФТП*, **32**, 1420 (1998).
- [6] О.В. Александров, Ю.В. Николаев, Н.Н. Соболев, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Ю.А. Кудрявцев. *ФТП*, **33**, 652 (1999).
- [7] E.F. Kennedy, L. Csepregi, J.M. Mayer. *J. Appl. Phys.*, **48**, 4241 (1977).
- [8] D.A. Antoniadis, M. Rodoni, R.W. Dutton. *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1939 (1979).
- [9] В.И. Кольдяев, В.А. Мороз, С.А. Назаров. *Автоматрия*, № 3, 46 (1988).
- [10] О.В. Александров, Н.Н. Афонин. *ФТП*, **32**, 19 (1998).
- [11] S. Roorda, J.S. Custer, W.C. Sinke, J.M. Poate, D.C. Jacobson, A. Polman, F. Spaepen. *Nucl. Instr. Meth. B*, **59/60**, 344 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

The holmium redistribution during solid phase epitaxial crystallization in amorphized silicon layers

O.V. Aleksandrov*, Yu.A. Nikolaev, N.A. Sobolev

*State Electrotechnical University,
197376 St. Petersburg, Russia
Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The concentration profiles of holmium were studied after annealing of silicon layers at 620°C. Silicon was implanted with Ho⁺ ions at 1 MeV energy and $(1-3) \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ doses exceeding the amorphization threshold and with O⁺ ions at energies providing a coincidence of the positions of the maxima of Ho and O concentrations and doses higher by one order of magnitude with respect to Ho doses. Recrystallization of amorphized silicon layer occurs by the mechanism of the solid phase epitaxy. The regularities of segregation redistribution of Ho impurity are similar to the Er redistribution regularities studied earlier. A decrease of Ho concentration at the initial stage of solid phase epitaxial (SPE) recrystallization is due to a low velocity of mass transport through the crystal-amorphous interface. An analytical expression has been derived which makes it possible to describe variations of the segregation coefficient, including its initial stage, during SPE recrystallization and to calculate the concentration profiles of rare earth elements.