

## Модель перераспределения эрбия в процессе твердофазной эпитаксиальной кристаллизации кремния

© О.В. Александров, Ю.А. Николаев, Н.А. Соболев

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

(Получена 22 апреля 1998 г. Принята к печати 27 апреля 1998 г.)

Развита количественная модель перераспределения примесей редкоземельных элементов в процессе твердофазной эпитаксиальной кристаллизации аморфизованных имплантацией слоев кремния. Параметрами модели являются коэффициент сегрегации примеси  $k$  и ширина переходного слоя. Перемещение фронта кристаллизации к поверхности сопровождается увеличением коэффициента сегрегации со скоростью, характеризующейся отношением толщины перекристаллизованного слоя к ширине переходного слоя. Увеличение  $k$  связывается с накоплением дефектов в переходном слое. В случае тонкого Er-содержащего аморфного слоя коэффициент сегрегации не достигает значений  $k = 1$ , вследствие чего примесь оттесняется к поверхности. В случае более толстого Er-содержащего слоя коэффициент сегрегации превосходит значение  $k = 1$ , препятствуя накоплению примеси вблизи поверхности.

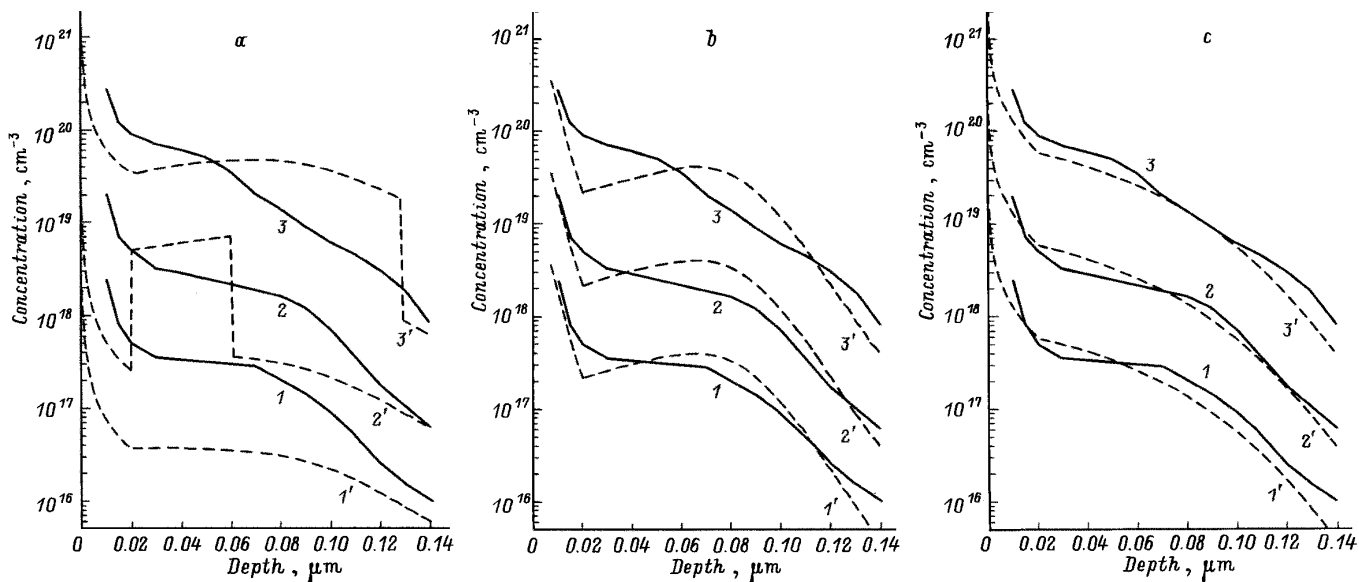
В настоящее время актуальной является задача получения светоизлучающих структур на кремнии, легированном примесями редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. При этом для повышения концентрации оптически активных центров используется имплантация ионов РЗЭ с дозами, превосходящими дозу аморфизации, и последующий отжиг, когда процесс восстановления кристаллической структуры происходит по механизму твердофазной эпитаксии (ТФЭ) [2,3]. Процесс ТФЭ сопровождается перераспределением имплантированной примеси в следствии процессов сегрегации и захвата, происходящих на движущейся границе монокристалл ( $c$ )–аморфный слой ( $\alpha$ ). Характер перераспределения зависит от условий имплантации (энергии, дозы, температуры и ориентации мишени) и отжига (способа подвода энергии, температуры, длительности), но в первую очередь определяется видом примеси [3,4]. Для медленно диффундирующих легирующих примесей с высокой растворимостью в монокристаллическом кремнии типа В, Р, As и Sb перераспределения примеси практически не происходит, коэффициент сегрегации примеси  $k \approx 1$ . Для быстродиффундирующих примесей переходных металлов с малой растворимостью в  $c$ -Si типа Au, Ag и Cu характерно оттеснение примеси ( $k \ll 1$ ) с образованием пика концентрации в аморфной фазе перед фронтом кристаллизации, что приводит к срыву процесса ТФЭ при больших концентрациях. Иной характер поведения наблюдается для примесей In и Ga в Si, которые полностью захватываются при малых концентрациях ( $k \approx 1$ ) и образуют узкие сегрегационные пики, перемещающиеся вместе с фронтом кристаллизации к поверхности кристалла, при больших концентрациях ( $k < 1$ ). Дальнейшее увеличение концентрации может сопровождаться жидкофазной кристаллизацией.

Поведение примесей РЗЭ Er и Pr в Si существенно отличается от выше перечисленных примесей [4,5]. При малых аморфизующих дозах имплантации только небольшая часть примеси переходит в кристалл ( $k \ll 1$ ). При более высоких дозах в процессе кристаллизации

наблюдается усиление захвата Er перекристаллизованным слоем ( $k$  увеличивается от 0.01 до 0.2), сопровождающееся накоплением примеси вблизи поверхности. И наконец, при дозах имплантации, когда концентрация примеси Er, захваченной перекристаллизованным слоем, превысит некоторое критическое значение, происходит срыв процесса ТФЭ кристаллизации с образованием двойников [6]. Это критическое значение уменьшается с температурой отжига от  $1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при  $600^\circ\text{C}$  до  $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при  $900^\circ\text{C}$ . Авторами [4,5] было показано, что увеличение коэффициента сегрегации Er с увеличением дозы имплантации не связано с изменением скорости ТФЭ кристаллизации. Это позволило сделать вывод, что сегрегация контролируется не кинетическим захватом, а равновесными термодинамическими процессами. В рамках предложенной ими качественной феноменологической модели изменение  $k$  объяснялось наличием ловушек для РЗЭ в  $\alpha$ -Si. Скачкообразное изменение  $k$  происходит при заполнении ловушек, когда количество примеси в концентрационном пике становится выше  $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует объемной концентрации  $3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Предложенная модель не позволяет объяснить результаты экспериментов [7–9], в которых отсутствовало накопление примеси Er вблизи поверхности.

Цель настоящей работы — разработка количественной модели сегрегации примесей РЗЭ при ТФЭ кристаллизации аморфизованных слоев кремния.

Процессы ТФЭ кристаллизации аморфизованного кремния наблюдаются уже при достаточно низких температурах термического отжига ( $450 \div 500^\circ\text{C}$ ), когда процессы диффузии как в кристалле, так и в аморфном слое пренебрежимо малы. Согласно современным представлениям о механизме ТФЭ [2,3], скорость ТФЭ кристаллизации лититируется диффузией атомов матрицы в тонком переходном слое, в котором происходит процесс перестройки аморфной фазы в кристаллическую. В работах [4,5] показано, что в слое  $\alpha$ -Si толщиной около 10 нм вблизи фронта ТФЭ кристаллизации коэффициент диффузии примеси Er более чем на 3 порядка



**Рис. 1.** Концентрационные профили Er в Si(100) после ионной имплантации с энергией  $E = 250$  кэВ и отжига ( $600^\circ\text{C}$ , 15 мин). На рис. *a-c* кривые 1-3 — эксперимент [5], доза имплантации,  $\text{см}^{-2}$ : 1 —  $7 \cdot 10^{12}$ , 2 —  $7 \cdot 10^{13}$ , 3 —  $7 \cdot 10^{14}$ ; кривые 1'-3' — расчет: *a* —  $k = k(Q)$ ; *b* —  $k = k(C)$  при значениях  $C_i, \text{см}^{-3}$ : 1' —  $1 \cdot 10^{18}$ , 2' —  $1 \cdot 10^{19}$ , 3' —  $1 \cdot 10^{20}$ ; *c* —  $k = k(x)$  при  $k_0 = 0.01$ ,  $k_s = 2.5$  и  $L = 80$  нм.

выше, чем в остальной части аморфного слоя. Этот переходный слой нами предлагается рассматривать как аналог расплавленной зоны при жидкофазной кристаллизации (ЖФК), когда коэффициент диффузии примеси в жидкой фазе много больше, чем в твердой. Однако известные уравнения теории ЖФК [10,11] не могут быть использованы для описания ТФЭ, поскольку коэффициент сегрегации изменяется в процессе движения фронта ТФЭ кристаллизации. Необходимо также учесть и неоднородное исходное распределение примеси после ионной имплантации.

Изменение концентрации примеси в переходном слое при ТФЭ кристаллизации  $C_a(y)$  определяется из условия баланса примеси между переходным слоем, аморфной и кристаллической фазами и описывается дифференциальным уравнением

$$dC_a(y)/dy = (C_0(y) - kC_a(y))/L, \quad (1)$$

где  $y = x_a - x$  — текущая толщина перекристаллизованного слоя, отсчитываемая от начальной границы аморфного слоя  $x_a$ ,  $x$  — текущая координата, отсчитываемая от поверхности образца,  $C_0(y)$  — начальное распределение примеси в аморфном слое до перекристаллизации,  $L$  — ширина переходного слоя. Граничное условие для уравнения (1) имеет вид

$$C_a(0) = \left[ \int_0^L C_0(y) dy \right] / L. \quad (2)$$

Уравнение (1) справедливо при  $x \geq L$ . При подходе фронта кристаллизации к поверхности на расстояние, равное ширине переходного слоя  $L$ , зонная кристал-

лизация сменяется на направленную кристаллизацию. Изменение концентрации примеси в переходном слое в этом случае при  $x \leq L$  описывается уравнением

$$dC_a(z)/dz = (1 - k)C_a(z)/(L - z), \quad (3)$$

где  $z = L - x$  — текущая толщина перекристаллизованного слоя, отсчитываемая от  $x = L$  к поверхности. Граничным условием для уравнения (3) является решение уравнения (1) при  $x = L$ :

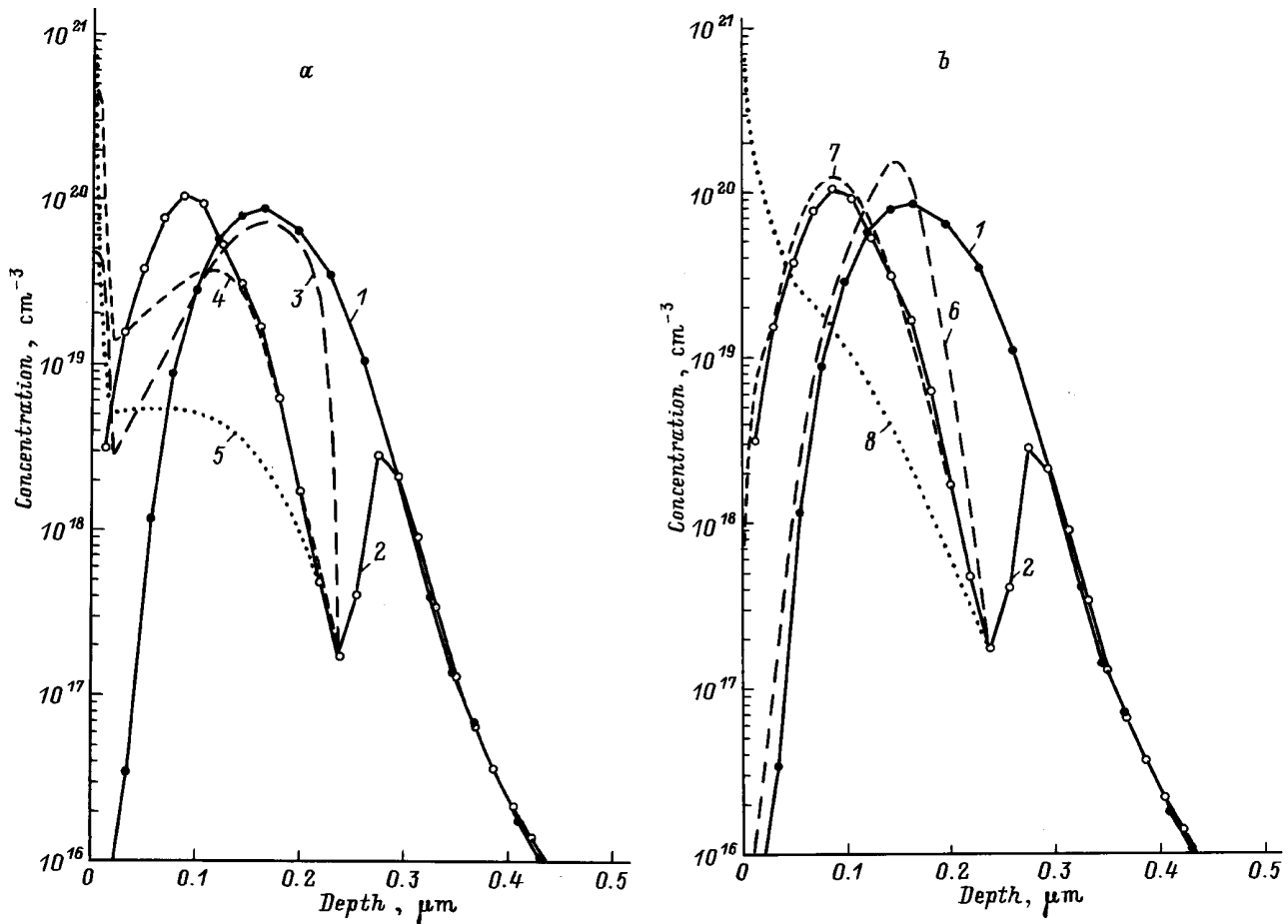
$$C_a(0) = C_a(x_a - L). \quad (4)$$

В обоих вариантах кристаллизации процесс сегрегации предполагается равновесным и концентрация примеси в перекристаллизованном слое определяется как

$$C(x) = kC_a(x). \quad (5)$$

Задача (1)–(5) с коэффициентом сегрегации  $k$ , изменяющимся в процессе перемещения фронта ТФЭ кристаллизации, решалась численно методом конечных разностей.

Анализировались экспериментальные результаты работы [5], в которой ионы Er с энергией  $E = 250$  кэВ имплантировались с разными дозами в аморфизованный слой кремния толщиной  $x_a = 0.35$  мкм, созданный путем предварительной имплантации ионов  $\text{Si}^+$ . При расчетах исходный профиль распределения Er описывался распределением Гаусса с параметрами  $R_p = 0.102$  мкм,  $\Delta R_p = 0.027$  мкм [12]. Концентрационные профили рассчитывались при коэффициенте сегрегации, определяющимся в соответствии с феноменологической моделью [4,5] количеством примеси в переходном слое перед фронтом кристаллизации:  $k = 0.01$  при  $Q_a < Q_i$  и  $k = 0.2$  при  $Q_a \geq Q_i$ , где  $Q_i = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Как видно



**Рис. 2.** Концентрационные профили Er в Si(100) после ионной имплантации с энергией  $E = 500$  кэВ и дозой  $Q = 8 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  до (1) и после (2) отжига. 1, 2 — эксперимент [9]; 3–5 — расчет с  $k = k(C)$  при значениях  $C_i$ , см $^{-3}$ : 3 —  $1 \cdot 10^{19}$ , 4 —  $1 \cdot 10^{20}$ , 5 —  $1 \cdot 10^{21}$ ; 6–8 — расчет с  $k = k(x)$  при  $k_0 = 0.005$ ,  $k_s = 2.5$  и значениях  $L$ , нм: 6 — 15, 7 — 27, 8 — 50.

из рис. 1, а, расчетные кривые 1'–3' дают весьма грубое приближение экспериментальных распределений 1–3.

В качестве следующего приближения вместо ступенчатой зависимости  $k(Q_a)$  нами были опробованы различные монотонные зависимости коэффициента сегрегации от концентрации примеси в переходном слое — линейная, степенная и экспоненциальная. Наилучшей оказалась зависимость вида

$$k(C_a) = k_0 \exp(C_a/C_i), \quad (6)$$

где  $k_0$  — начальное значение коэффициента сегрегации при  $x = x_a$ ,  $k_0 = 0.01$ ,  $C_i$  — концентрация примеси, вблизи которой начинается рост коэффициента сегрегации ( $C_i = Q_i/L$ ). Значения  $C_i$  подбирались до наиболее удовлетворительного соответствия расчета с экспериментальными кривыми 1–3 и, что существенно, оказались различными для разных доз имплантации (рис. 1, б, кривые 1'–3').

С использованием зависимости (6) моделировались также концентрационные профили Er, имплантированного в кремний при энергии  $E = 500$  кэВ (доза  $8 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$ ,  $x_a = 0.235$  мкм), после отжига (620°C, 1 ч) из работы [9]. На рис. 2, а представлены экспериментальные и расчетные профили концентрации Er при различных значениях

параметра  $C_i$ . Как видно из рисунка, удовлетворительное соответствие с экспериментальным профилем достигается только на начальном этапе ТФЭ кристаллизации при  $C_i = 1 \cdot 10^{20}$  см $^{-3}$ . При всех значениях  $C_i$  вблизи поверхности образуется пик концентрации, не наблюдающийся в эксперименте. Появление приповерхностного концентрационного пика в этом случае является следствием уменьшения концентрации примеси в переходном слое и соответственно уменьшения концентрационно-зависимого коэффициента сегрегации до значений  $k < 1$  при подходе фронта ТФЭ кристаллизации к поверхности. Таким образом, концентрационная зависимость коэффициента сегрегации не позволяет удовлетворительным образом описать экспериментальные концентрационные профили примеси Er в Si после кристаллизации имплантированного слоя. Это проявляется в отсутствии одного параметра  $Q_i$  или  $C_i$  для разных доз имплантации при  $E = 250$  кэВ (рис. 1, а, б), в появлении несуществующего приповерхностного концентрационного пика для  $E = 500$  кэВ (рис. 2, а) и в значительном отличии расчетных распределений от экспериментальных.

Альтернативной возможностью описания концентрационных профилей в перекристаллизованном слое  $C(x)$  является координатная зависимость коэффициента сегре-

гации  $k = k(x)$ . Были опробованы различные зависимости  $k(x)$  и наилучшей оказалась зависимость вида

$$k(x) = k_0 k_s / [k_0 + (k_s - k_0) \exp(-(x_a - x)/L)], \quad (7)$$

где  $k_s$  — максимальное значение коэффициента сегрегации.

Результаты расчета концентрационных профилей в перекристаллизованном слое с  $k = k(x)$  вида (7) при различных значениях параметра  $L$  для условий эксперимента [9] приведены на рис. 2, *b* (кривые 6–8). Сравнение расчетных кривых с экспериментальными показывает, что наилучшее соответствие достигается при значениях параметров  $k_0 = 0.005$ ,  $k_s = 2.5$  и  $L = 27$  нм. На рис. 1, *c* (кривые 1'–3') построены концентрационные профили для условий эксперимента [5], рассчитанные с  $k = k(x)$  по (7) для разных доз имплантации. Расчетные кривые при  $k_0 = 0.01$ ,  $k_s = 2.5$  и  $L = 80$  нм удовлетворительно совпадают с экспериментальными, т.е. при одинаковой начальной толщине аморфизованного слоя ширина переходного слоя  $L$  не зависит от дозы имплантированной примеси. Рассмотренные экспериментальные концентрационные профили Er в слоях кремния после имплантации при энергиях 250 и 500 кэВ и ТФЭ кристаллизации при температурах 600 и 620°C, соответственно, удовлетворительно описываются моделью с координатной зависимостью  $k(x)$  вида (7). Значения коэффициента сегрегации возрастают по мере движения фронта кристаллизации. В случае тонкого Er-содержащего  $\alpha$ -слоя ( $E = 250$  кэВ) максимальное значение коэффициента сегрегации не достигает значения  $k = 1$ , чем и объясняется накопление примеси Er около поверхности (рис. 1). В случае толстого Er-содержащего  $\alpha$ -слоя ( $E = 500$  кэВ) коэффициент сегрегации становится больше единицы. Такие необычно высокие значения  $k$  обуславливают падение концентрации Er вблизи поверхности (рис. 2). Причиной возрастания  $k$  может быть накопление дефектов в переходном слое, способствующих захвату примеси РЗЭ эпитаксиально перекристаллизованным монокристаллическим слоем. Такими дефектами могут быть как структурные дефекты, так и атомы остаточных примесей типа кислорода и углерода. В частности, в работе [5] было показано, что дополнительное введение атомов кислорода приводит к увеличению захвата примеси Er в перекристаллизованном слое кремния.

Таким образом, развита количественная модель перераспределения примесей РЗЭ при ТФЭ кристаллизации слоя кремния, аморфизованного ионной имплантацией. Модель удовлетворительно описывает экспериментальные концентрационные профили примеси при коэффициенте сегрегации, возрастающем по мере продвижения фронта кристаллизации к поверхности. Причиной возрастания  $k$  может быть накопление в переходном слое кремния дефектов, способствующих захвату примеси РЗЭ.

Авторы благодарны А.В. Шестакову за проведение имплантации и Ю.А. Кудрявцеву за измерение концентрационных профилей.

Работа выполнена при частичной поддержке ISTC (грант 168), CRDF (грант 235) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-17901).

## Список литературы

- [1] Н.А. Соболев. ФТП, **29**, 1153 (1995).
- [2] А.Ф. Вяткин. Поверхность, вып. 4, с. 5 (1991).
- [3] G.L. Olson, J.A. Roth. In: *Handbook of crystal growth*, ed. by D.T.J. Hurler (1994) v. 3. p. 257.
- [4] J.S. Custer, A. Polman, H.M. van Pinxteren. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2809 (1994).
- [5] A. Polman, J.S. Custer, P.M. Zagwijn, A.M. Molenbroek, P.F.A. Alkemade. *J. Appl. Phys.*, **81**, 150 (1997).
- [6] A. Polman, J.S. Custer, E. Snoeks, G.N. van den Hoven. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 507 (1993).
- [7] D. Moutonnet, H. L'Haridon, P.N. Favennec, M. Salvi, M. Gauneau. *Mater. Sci. Eng. B*, **4**, 75 (1989).
- [8] W.P. Gillin, Zhang Jingping, B.J. Sealy. *Sol. St. Commun.*, **77**, 907 (1991).
- [9] N.A. Sobolev, A.M. Emel'yanov, Yu.A. Kudryavtsev, R.N. Kyutt, M.I. Makovijchuk, Yu.A. Nikolaev, E.O. Parshin, V.I. Sakharov, I.T. Serenkov, E.I. Shek, K.F. Shtel'makh. *Sol. St. Phenomena*, **57–58**, 213 (1997).
- [10] В.Р. Реньян. *Технология полупроводникового кремния* (М., Металлургия, 1969).
- [11] Ю.М. Таиров, В.Ф. Цветков. *Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов* (М., Высш. шк., 1990).
- [12] А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. *Пространственные распределения энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в твердых телах* (М., Энергоатомиздат, 1985).

Редактор В.В. Чалдышев

## A model of erbium redistribution during solid phase epitaxial crystallization in silicon

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

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A quantitative model of rare-earth element impurity redistribution during solid phase epitaxial crystallization of Si layers amorphized by ion implantation has been developed. The segregation coefficient  $k$  and the transition layer width are the model parameters. The interface movement towards the surface results in an increase of segregation coefficient values with the rate determined by a ratio of the recrystallization layer thickness to the transition layer width. The segregation coefficient enhancement is associated with defect accumulation in the transition layer. In the case of a thin Er-containing amorphous layer, when the segregation coefficient does not achieve  $k = 1$ , the impurity is pushed to the surface. In the case of a thicker layer, the segregation coefficient is higher than  $k = 1$  and prevents the impurity atoms from accumulating near the surface.

Fax: (812) 2471017 (Sobolev)

E-mail: N.Sobolev@pop.ioffe.rssi.ru