

УДК 621.315.592

Перераспределение иттербия и кислорода при отжиге аморфизованных имплантацией слоев кремния

© О.В. Александров[¶], Ю.А. Николаев*, Н.А. Соболев*, R. Asomoza[†],
Yu. Kudriavtsev[†], A. Villegas[†], A. Godines

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

[†] Seccion de Electronica del Estado Solido, Cinvestav-IPN,
Av. IPN # 2508 Mexico D.F.

(Получена 29 апреля 2003 г. Принята к печати 30 апреля 2003 г.)

Исследовано перераспределение иттербия и кислорода в слоях кремния, имплантированных ионами Yb⁺ с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, превышающей порог аморфизации, а также ионами O⁺ с энергией 135 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, после отжига при 620 и 900°C. Перераспределение Yb обусловлено сегрегацией на границе между аморфным и монокристаллическим слоями при твердофазной эпитаксиальной перекристаллизации скрытого аморфизованного слоя. Перераспределение кислорода и его накопление в областях с максимальной концентрацией Yb связано с диффузией кислорода и образованием комплексов YbO_n с n, изменяющимся от 1 до 6. Определены параметры зависимости коэффициента сегрегации Yb от толщины перекристаллизационного слоя и параметры образования YbO_n-комплексов.

1. Введение

Примеси различных редкоземельных элементов (РЗЭ), введенные в кремниевую матрицу, позволяют создать элементную базу приборных структур с люминесцентными свойствами в широком спектральном диапазоне для последующего развития кремниевой оптоэлектроники. Поэтому изучение поведения РЗЭ в технологических процессах изготовления приборов представляет значительный интерес и позволит в перспективе получить высокоэффективные излучающие структуры.

В процессе твердофазной эпитаксиальной (ТФЭ) кристаллизации аморфизованных слоев кремния наблюдается перераспределение примесей редкоземельных элементов (РЗЭ), таких как Er, Ho, Pr [1–5]. Перераспределение примесей РЗЭ Er и Ho удовлетворительно описывается моделью [2,5] с координатно-зависимым коэффициентом сегрегации, зависящим от условий имплантации РЗЭ. Наличие примеси кислорода оказывает значительное влияние на сегрегацию РЗЭ при ТФЭ кристаллизации, что существенно сказывается на виде концентрационного профиля. Имплантация ионов кислорода в аморфизованный слой кремния изменяет характер перераспределения примесей РЗЭ Er и Ho, при этом происходит увеличение скорости нарастания равновесного коэффициента сегрегации РЗЭ от начальных значений $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$ до конечных значений 0.6–1.5 [3,5].

Перераспределение примеси кислорода при отжиге слоев кремния, содержащих примесь РЗЭ Er, изучалось в работе [6]. Между концентрационными распределениями эрбия и кислорода после отжига была

обнаружена корреляция, которая связывалась авторами с образованием кислородо-эрбиевых комплексов. Комплексы между примесями Er и O в имплантированных слоях кремния после отжига были обнаружены методом рентгеновского поглощения (EXAFS) в работах [7,8], методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии [9], а также методом ЭПР [10]. В работе [11] изменение концентрационных профилей кислорода, соимплантированного с Er, объясняется уходом кислорода в область повышенных дефектных нарушений с образованием там преципитатов. В работе [12] сделана попытка рассчитать различные атомные конфигурации Er–O комплексов. С комплексами или кластерами состава Er–O связываются центры фото- и электролюминесценции в кремнии, легированном эрбием [9,13].

В настоящей работе исследуется совместное перераспределение примесей иттербия и кислорода после отжига аморфизованных имплантацией слоев кремния с целью определения их взаимного влияния друг на друга.

2. Экспериментальные условия

В качестве подложек использовались полированные пластины кремния, выращенного по методу Чохральского, p-типа проводимости с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 20 Ом·см. Концентрация кислорода в исходном кремнии, по данным ИК поглощения, составляла $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Имплантация ионов Yb⁺ проводилась на установке High Voltage Engineering Europe K2MV с энергией 1 МэВ и дозой $1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, превышающей порог аморфизации. В часть образцов дополнительно имплантировались ионы O⁺ с дозой $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$

[¶] E-mail: aleksandrov@svs.ru

и энергией 135 кэВ, обеспечивающей примерно такой же средний проецированный пробег, что и для ионов Yb^+ ($R_p(\text{O}^+) = 0.39$ мкм, $R_p(\text{Yb}^+) = 0.33$ мкм). Двухстадийные отжиги проводились при температурах 620°C в течение 1 ч и 900°C в течение 30 мин в хлорсодержащей атмосфере. Распределение иттербия и кислорода по глубине образцов определялось методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на установке Cameca IMS 6f.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Перераспределение иттербия

При используемой в работе дозе имплантации ионов Yb^+ , равной $1 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, как и в случае Eg [4], происходит образование скрытого аморфизованного a -слоя. Концентрационные профили после имплантации ионов Yb^+ и последующего отжига при 620°C представлены на рис. 1 (кривые 1, 2) и показывают появление пика Yb после термообработки в виде острого максимума на глубине $x_m = 0.18$ мкм, что обусловлено сегрегацией Yb на фронтах кристаллизации, движущихся навстречу друг другу от первоначальных границ скрытого a -слоя $x_{a1} \approx 0.08$ и $x_{a2} \approx 0.43$ мкм. Профили распределения концентрации Yb при совместной имплантации ионов Yb^+ и O^+ до и после отжига при 620°C представлены на рис. 2 (кривые 1, 2). Изменение концентрационного профиля Yb и появление пика на глубине $x_{n1} = 0.25$ мкм после отжига в этом случае тоже обусловлено сегрегацией Yb на фронтах кристаллизации, движущихся навстречу друг другу от первоначальных границ скрытого a -слоя при $x_{a1} \approx 0.05$ и $x_{a2} \approx 0.46$ мкм. Отметим, что в случае совместной имплантации ионов Yb^+ и O^+ наблюдается смещение положения пика x_m в глубь образца по сравнению с имплантацией одного Yb (от 0.18 до 0.25 мкм). Этот результат может свидетельствовать об уменьшении скорости кристаллизации нижней части a -слоя, более сильно легированной кислородом. Последующий отжиг при 900°C в обоих случаях не приводит к дальнейшему изменению профиля Yb (кривые 3 на рис. 1 и 2).

Перераспределение примеси Yb , как и ранее примесей РЗЭ Eg и Ho [2,5], будем описывать зависимостью эффективного K_{ef} и равновесного K_{eq} коэффициентов сегрегации от толщины закристаллизовавшегося слоя W :

$$K_{ef}(W) = C/C_a = (b + K_{eq}h/V)/(1 + h/U), \quad (1)$$

$$K_{eq}(W) = K_0 K_m / [K_0 + (K_m - K_0) \exp(-W/L)], \quad (2)$$

где C и C_a — концентрации примеси РЗЭ на межфазной границе (МФГ) в монокристаллическом c -Si и аморфизованном a -Si соответственно, b — отношение атомных объемов a - и c -Si ($b = 1.027$), U — скорость ТФЭ кристаллизации, h — коэффициент массопереноса, $h(W) = h_0 \exp(W/l)$, h_0 — начальное значение коэффициента массопереноса, l — характерная длина нарастания h , K_0 и K_m — начальное и максимальные значения

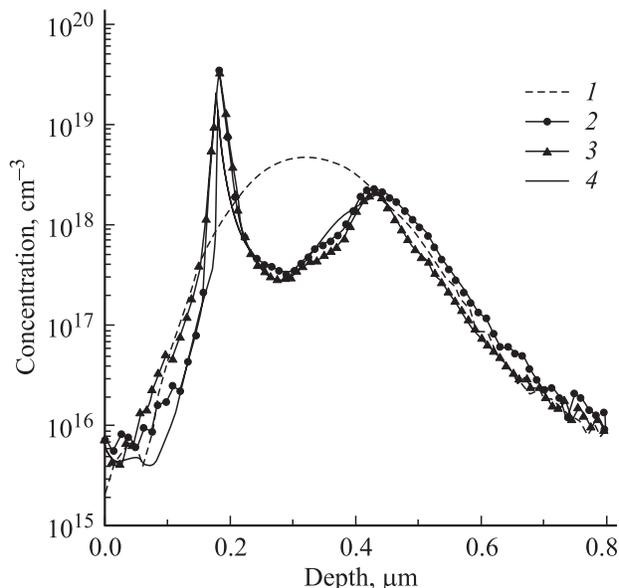


Рис. 1. Концентрационные профили Yb после имплантации ионов Yb^+ (1), отжига при 620°C (2) и дополнительного отжига при 900°C (3); 4 — расчет при $L_1 = 23$ нм, $L_2 = 70$ нм, $l_1 = 30$ нм, $l_2 = 27$ нм, $K_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_m = 1.3$.

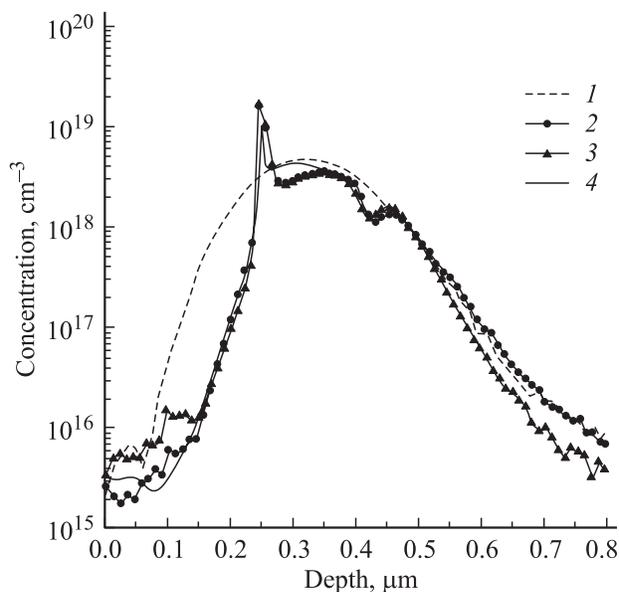


Рис. 2. Концентрационные профили Yb после совместной имплантации ионов Yb^+ и O^+ (1), отжига при 620°C (2) и дополнительного отжига при 900°C (3); 4 — расчет при $L_1 = 40$ нм, $L_2 = 9$ нм, $l_1 = 27$ нм, $l_2 = 12$ нм, $K_0 = 2 \cdot 10^{-3}$, $K_m = 0.6$.

равновесного коэффициента сегрегации, L — ширина переходного слоя или характерная длина нарастания K_{eq} .

Расчетные концентрационные профили для одиночной имплантации ионов Yb^+ и совместной имплантации с ионами O^+ показаны на рис. 1 и 2 (кривые 4). Полученные значения параметров координатной зависимости коэффициента сегрегации и скорости массопереноса,

указанные в подрисночных подписях, примерно такие же, как и определенные нами ранее для примесей РЗЭ Ег и Но [3–5]. При соимплантации ионов O^+ также наблюдается уменьшение ширины переходного слоя, в нашем случае параметра L_2 , соответствующего нижней части аморфизованного слоя с максимальной концентрацией кислорода, от 70 до 9 нм (для примесей РЗЭ Ег и Но имели уменьшение L от 40–70 до 13–20 нм [3–5]).

3.2. Перераспределение кислорода

При отжигах кремния, имплантированного ионами Yb, наблюдается изменение распределения кислорода, как присутствующего в подложке (рис. 3, кривые 1 и 2), так и дополнительно имплантированного (рис. 4, кривые 1–3). В обоих этих случаях наблюдается увеличение ВИМС сигнала кислорода в местах с максимальной концентрацией Yb — в области концентрационного пика Yb при x_m и в области нижней начальной границы a -слоя x_{a2} . Накопление кислорода имеет место уже при 620°C и возрастает при последующем отжиге при 900°C, что хорошо видно из представленных профилей ВИМС сигнала кислорода на рис. 3 (кривые 1 и 2) и рис. 4 (кривые 2 и 3).

Наблюдаемое при отжиге перераспределение примеси кислорода можно связать с относительно высокой подвижностью атомов кислорода при температурах отжига (коэффициент диффузии кислорода в кремнии $D_{ox} = 7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ при 620°C и $D_{ox} = 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ при 900°C по данным [14]), а накопление кислорода в областях с максимальной концентрацией Yb — со связыванием подвижных атомов O с неподвижными атомами Yb посредством образования комплексов. Максимальное число атомов кислорода, которые может связать атом РЗЭ в комплексе, согласно [7,8], достигает 6 атомов для

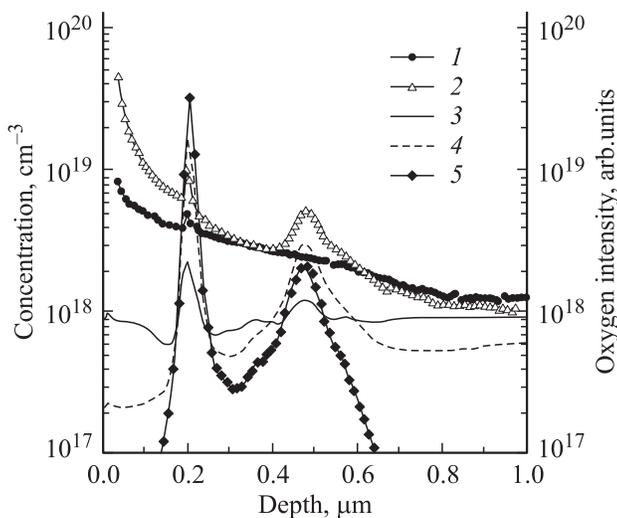


Рис. 3. Распределение интенсивности ВИМС сигнала кислорода (1, 2), а также концентраций кислорода (3, 4) и Yb (5) после имплантации ионов Yb^+ , отжига при 620°C (1, 3, 5) и дополнительного отжига при 900°C (2, 4); 3, 4 — расчет.

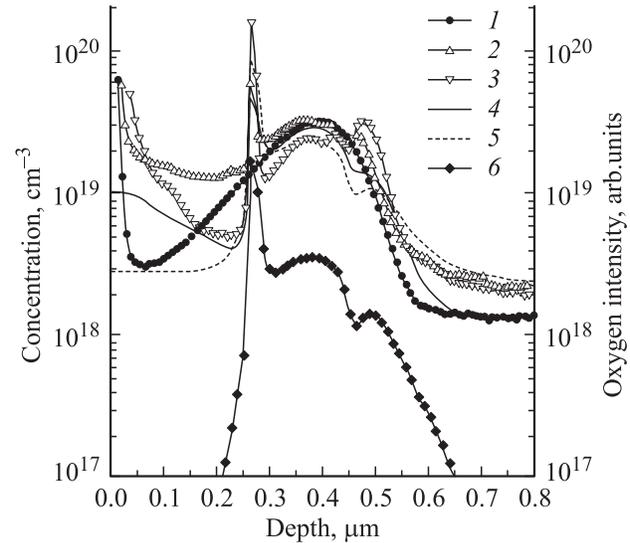


Рис. 4. Распределение концентраций кислорода (1, 4, 5) и Yb (6), а также интенсивности ВИМС сигнала кислорода (2, 3) после совместной имплантации ионов Yb^+ и O^+ (1), отжига при 620°C (2, 4, 6) и дополнительного отжига при 900°C (3, 5); 4, 5 — расчет.

РЗЭ Ег. Поэтому при моделировании перераспределения кислорода будем полагать, что комплексы Yb–O имеют состав YbO_n с n , изменяющимся от 1 до 6. Полагаем также, что образование более сложных комплексов происходит из более простых путем последующего присоединения атома кислорода, согласно реакции,



где $n = 1–6$. Скорость твердофазной кристаллизации, по данным работы [15], составляет $\sim 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}/\text{с}$ при 620°C. Поэтому a -слой толщиной 0.45 мкм кристаллизуется за время значительно меньшее, чем время отжига, т.е. перераспределение кислорода происходит преимущественно после перекристаллизации a -слоя, когда формирование концентрационного распределения Yb завершается. Диффузионно-кинетические уравнения, учитывающие диффузию кислорода к неподвижным атомам иттербия с образованием комплексов по реакции (3), имеют вид

$$\frac{\partial C_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \frac{\partial^2 C_{ox}}{\partial x^2} - \sum_n (k_{fn} C_{ox} C_{kn-1} - k_{rn} C_{kn}), \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_{kn}}{\partial t} = k_{fn} C_{ox} C_{kn-1} - k_{rn} C_{kn} - k_{fn+1} C_{ox} C_{kn} + k_{rn+1} C_{kn+1}, \quad (5)$$

где t — время отжига, x — глубина, C_{ox} — концентрация несвязанного кислорода, C — концентрация несвязанного Yb, k_{fn} — константы скоростей прямых реакций образования комплексов, k_{rn} — константы скоростей обратных реакций распада комплексов, C_{kn} — концентрация комплексов YbO_n ,

n — число атомов кислорода в комплексах, $n = 1-6$ ($C_{k0} = C$). Полагаем в первом приближении, что константы скоростей прямых и обратных реакций одинаковы для всех значений n , $k_{fn} = k_f = 4\pi r D_{ox}$, где r — радиус захвата атома кислорода комплексом, и $k_{rn} = k_r = \nu \exp(-(E_b + E_m)/kT)$, где ν — частота колебаний атомов в решетке кремния, $\nu \approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$, E_b — энергия связи, E_m — энергия миграции атомов кислорода, k — постоянная Больцмана.

Определяемыми параметрами задачи являются r и E_b . Еще одним параметром является ускорение диффузии кислорода вследствие появления избыточных собственных точечных дефектов, образующихся при отжиге имплантационных нарушений. Уравнения (4), (5) решались численно методом конечных разностей с использованием неявной разностной схемы. Результаты расчетов перераспределения кислорода при отжигах представлены на рис. 3 (кривые 3, 4) и на рис. 4 (кривые 4, 5) при значениях параметров $r = 4a$, где a — межатомное расстояние в решетке кремния, $a = 2.35 \text{ \AA}$, и $E_b = 0.4 \text{ эВ}$. Коэффициент ускорения диффузии кислорода при 620°C определен равным 8, а при 900°C — 1. Как видно из рис. 3 и 4, расчет позволяет описать перераспределение как фонового кислорода кремниевой подложки (рис. 3), так и имплантированного кислорода (рис. 4), приводящее к его накоплению в местах с максимальной концентрацией Yb, — удовлетворительно в области x_m и менее удовлетворительно в области x_{a2} . По-видимому, в области x_{a2} захват атомов кислорода происходит не только на атомы Yb, но и на остаточные вторичные дефекты, образующиеся в конце пробега имплантированных ионов (так называемые *end-of-range*-дефекты) [16,17]. С увеличением температуры отжига от 620 до 900°C эффект накопления кислорода в комплексах усиливается. По результатам расчетов можно оценить, что в образцах без дополнительной имплантации ионов O^+ накопление кислорода происходит преимущественно в комплексах YbO_1 ($n = 1$), а в образцах с соимплантацией ионов O^+ — преимущественно в комплексах YbO_6 ($n = 6$). Отметим, что при 620°C характерное время распада комплексов $\tau = 1/k_r \approx 2.3 \text{ ч}$ превышает время отжига и преобладает захват кислорода в комплексы, тогда как при 900°C характерное время распада комплексов $\tau \approx 1 \text{ с}$ много меньше времени отжига и процесс комплексообразования становится равновесным.

4. Заключение

Изучение перераспределения примесей Yb и O при отжиге слоев кремния, аморфизованных ионной имплантацией, показало, что поведение примеси PЗЭ Yb как при имплантации ионов одного Yb, так и при соимплантации с ионами кислорода происходит аналогично другим примесям PЗЭ Er, Ho и описывается моделью [2,5] с близкими параметрами координатной зависимости коэффициента сегрегации. Перераспределение примеси кислорода и его накопление в области с максимальной концентрацией PЗЭ обусловлено диффузией атомов

кислорода к неподвижным атомам Yb с образованием комплексов YbO_n с $n = 1-6$. При моделировании перераспределения кислорода в предположении равенства констант скоростей прямых и обратных реакций для комплексов разного состава ($k_{fn} = k_f$ и $k_{rn} = k_r$ при всех n) определены параметры образования комплексов ($r = 4a$, $E_b = 0.4 \text{ эВ}$). Показано, что в образцах без дополнительной имплантации ионов O^+ накопление кислорода происходит преимущественно в комплексах с $n = 1$, а в образцах с соимплантацией ионов O^+ — преимущественно в комплексах с $n = 6$.

Работа частично поддержана INTAS (грант № 01-0194).

Список литературы

- [1] J.S. Custer, A. Polman, H.M. Pinxteren. *J. Appl. Phys.*, **75**, 2809 (1994).
- [2] О.В. Александров, Ю.В. Николаев, Н.Н. Соболев. *ФТП*, **32**, 1420 (1998).
- [3] О.В. Александров, Ю.В. Николаев, Н.Н. Соболев. *ФТП*, **33**, 114 (1999).
- [4] О.В. Александров, Ю.В. Николаев, Н.Н. Соболев, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, Ю.А. Кудрявцев. *ФТП*, **33**, 652 (1999).
- [5] О.В. Александров, Ю.В. Николаев, Н.Н. Соболев. *ФТП*, **34**, 3 (2000).
- [6] P.N. Favenc, H.L'Haridon, D. Mountonnet, M. Salvi, M. Gauneau. *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**, L524 (1990).
- [7] D.L. Adler, D.C. Jacobson, D.J. Eaglesham, M.A. Marcus, J.L. Benton, J.M. Poate, P.H. Citrin. *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 2181 (1992).
- [8] A. Terrasi, G. Franzo, S. Coffa, F. Priolo, F.D'Acapito, S. Mobilio. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1712 (1997).
- [9] В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, М.М. Мездрогина. *ФТП*, **32**, 708 (1998).
- [10] J.D. Carrey, R.C. Barklie, J.F. Donegan, F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa. *Phys. Rev. B*, **59**, 2773 (1999).
- [11] X. Duan, J. Palm, B. Zheng, M. Morse, J. Michel, L.C. Kimerling. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **422**, 249 (1997).
- [12] M. Hashimoto, A. Yanaza, H. Harima, H. Katayama-Yoshida. *Physica B*, **308-310**, 378 (2001).
- [13] J. Michel, L.V. Assali, M.T. Morse, L.C. Kimerling. *Semicond. Semimet.*, **49**, 111 (1998).
- [14] R.A. Devine, D. Mathiot, W.L. Warren, B. Asper. *J. Appl. Phys.*, **79**, 2302 (1996).
- [15] G.L. Olson, J.A. Roth. *Solid phase epitaxy*, ch. 7. In: *Handbook of crystal growth*, ed. by D.T.J. Hurle (1994), v. 3, p. 257.
- [16] V.I. Vdovin, T.G. Yugova, N.A. Sobolev, E.I. Shek, M.I. Makovijchuk, E.O. Parshin. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **147**, 116 (1999).
- [17] R.N. Kyutt, N.A. Sobolev, Yu.A. Nikolaev, V.I. Vdovin. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **173**, 319 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Redistribution of ytterbium and oxygen during annealing of silicon layers amorphized by implantation

O.V. Aleksandrov, Yu.A. Nikolaev, N.A. Sobolev*, R. Asomoza†, Yu. Kudriavtsev†, A. Villegas†, A. Godines†*

St. Petersburg State Electrotechnical University,
197376 St. Petersburg, Russia

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

† Seccion de Electronica del Estado Solido,
Cinvestav-IPN, Av. IPN #2508 Mexico D.F.

Abstract The redistribution of ytterbium and oxygen in silicon layers, implanted by Yb^+ ions with the energy of 1 MeV and the dose of $1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, exceeding the amorphization threshold, as well as by O^+ ions with the energy of 135 keV and the dose of $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, has been investigated after annealings at 620 and 900°C. The redistribution of Yb is related to the amorphous-crystal interface and recrystallization of buried amorphized layer. The redistribution of oxygen and its accumulation in regions with maximum Yb concentration are due to the oxygen diffusion and the formation of YbO_n complexes where n is varied from 1 to 6. The parameters of the Yb segregation coefficient dependence on the thickness of recrystallized layer and the parameters of the YbO_n complexes formation have been determined.