

稀土元素 Ce 热引入 Si 单晶中及 Ce 在 Si 中的扩散系数*

傅春寅 鲁永令 曾树荣

北京大学物理系

1988 年 12 月 14 日收到

利用真空淀积和真空热处理 (1050°C, 20h) 向 Si 单晶中引入了稀土元素 Ce, 热处理过程中 Ce 首先与 Si 形成合金, 然后向 Si 中扩散, 于是在 Si 中形成 Ce 的扩散层. 用二次离子质谱 (SIMS) 技术测定了 Ce 的纵向相对浓度分布, 并据此分析了 Ce 在 Si 中的扩散系数. 并在 77—450 K 范围内测量了扩散层的平均电导率.

一、引 言

金属 Si 化物, 尤其是过渡族金属 Si 化物的研究随着半导体超大规模集成电路 (VLSI) 的发展, 引起人们越来越大的广泛兴趣, 并已进行了较深入的研究^[1]. 在某些方面它大有取代多晶 Si 在 VLSI 中应用的趋势. 在这种情况下, 人们对稀土 Si 化物及稀土元素在 Si 中的行为的兴趣亦与日俱增^[2], 对稀土 Si 化物薄膜的初步研究表明, 它与 n 型 Si 之间有明显低的肖特基势垒高度 (0.3—0.4eV) 可用于红外探测器, 预期它更有可能在 Si 集成电路中有广泛的应用^[3].

对稀土 Si 化物薄膜的研究, 一般认为始于 1980 年^[4], 近十年来在此领域内进行了大量的工作^[5—11], 其中主要集中在稀土 Si 化物薄膜的制备工艺技术, 高质量薄膜的获得及在不同制备条件下得到的 Si 化物薄膜的组分及结构的分析上, 而对稀土 Si 化物薄膜以及与之相关的稀土元素在单晶 Si 中的诸多物理性质的研究尚不多见. 应当指出, 到目前为止, 人们对稀土元素在 Si 中物理性质的了解是很少的^[12].

稀土 Si 化物的形成可在不同条件下实现. 若延长热处理时间, 又可做为一个固态扩散源为向 Si 中引入稀土元素及其研究提供条件.

本文利用传统办法形成稀土元素 Ce 与 Si 的合金, 并进行了较长时间的热处理. 于是在 Si 中形成 Ce 的扩散层. 利用 SIMS 技术对样品进行了分析, 给出 Ce 的相对浓度纵向分布, 并由此得到 1050°C 时, Ce 在 Si 中的扩散系数. 测量了 Ce 扩散层平均电阻率与温度的关系.

* 第三世界科学院基金资助的课题.

二、样品及实验

样品制备 1.0 cm n 型直拉 <111> 方向单晶 Si 片经单面抛光(正面), 常规清洗后分成四个分片, 其中 1# 片做对比片, 2# 及 3# 片进行 B 扩散(BN 固态源, 预淀积: 950°C/20 min; 主扩散 1100°C, 10h, N₂ 气保护), 3# 片(去掉在 B 扩过程中形成的表面氧化物)及 4# 片正面真空淀积 Ce 的金属层, 并加氧化层保护(真空度 4×10^{-6} Torr). 四个分片在同样条件下做高温处理(1050°C, 20h, 真空度 7×10^{-5} Torr). 2# 及 3# 片扩 B 的目的在于了解高浓度 B 的存在对本文所研究的有关 Ce 在 n 型 Si 中物理性质的影响.

去掉各片在上述过程中表面残余物, 并在每片周围边缘附近基本对称的位置上真空淀积四个 Al 点, 做为其电阻率测量的电极.

样品测试 各片分别做 SIMS 全谱及 3#, 4# 片的 Ce 及 B 的纵向分布谱. 测试条件: 一次离子为 O⁺, 能量为 10 keV, 束流 2.3 μ A, 束斑直径 133 μ m, 真空度 5×10^{-7} Torr. 在 3# 及 4# 片的全谱中在质量数为 140 处附近出现一个特征谱群, 经分析是 Ce 在 Si 中的谱. 1# 及 2# 片无此特征谱.

用干涉显微镜测量了有关 Ce 及 B 谱的纵向分布取样点的坑深, 为 Ce 及 B 谱的纵向分布深度定了标.

用范德堡法测量了四个片的电阻率与温度的关系. 工作电流为 0.5 mA, 低温起点为 77 K (液 N₂).

三、实验结果和分析讨论

Ce 谱的确认: 图 1 给出 3# 片的 SIMS 全谱. 把在质量数为 140 处出现的特征谱群与 Ce 的诸同位素自然丰度做一对比, 由表 1 给出.

分析表 1, 在质量数为 136 及 138 处, 谱强度几乎为 0, 这是相应的 Ce 的两种同位素自然丰度太低所致. 从表 1 可以看出, 以 140 及 142 为主的谱线相对强度与 Ce 相应同位素自然丰度符合得很好. 由此可以肯定, 在本文条件下, Ce 已被引入到单晶 Si 中. 直观 3# 及 4# 片表面亦明显区别于 1# 及 2# 片, 其 Ce 与 Si 相互反应迹象十分明显.

Ce 在 Si 中扩散系数 D (1050°C), 利用样品 SIMS 中特征谱的纵向分布, 可以得到^[3], 尤其对于扩散系数较小情况. 本文中典型的 Ce 在 Si 中的 SIMS 谱纵向分布图由图 2 给出. 图 2 给出的结果进一步证明 Ce 不仅存在于 Si 表面, 而且深入到 Si 中. 在

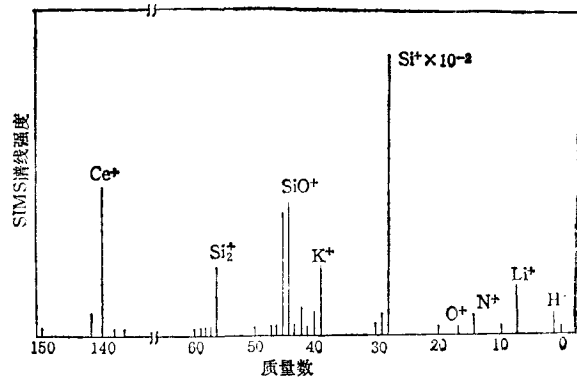


图 1 3# 片的 SIMS 全谱, 在质量数 140 处有 Ce 的特征谱群

表 1

质量数	136	138	140	142
谱强度	-0	-0	57	7
谱相对强度*(%)	-0	-0	89.1	10.9
Ce 同位素自然丰度(%)	0.193	0.25	88.48	11.07

* 谱强度与特征谱群诸谱强度之和之比。

SIMS 灵敏度范围内,扩散深度为 $4.5 \mu\text{m}$ 。

Ce 在 Si 中的扩散行为,尚未见有关报道。本文按几种可能的分布对结果作了近似。

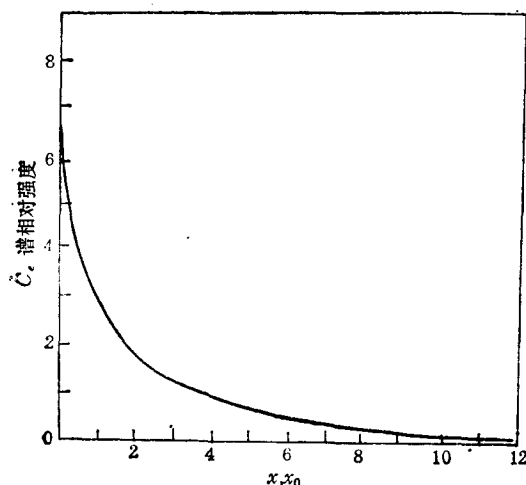


图 2 4^+ 片 Ce 谱的纵向分布 横坐标每格 $x_0 = 0.39 \mu\text{m}$, 由于干涉法定标

本文把 Ce 在 Si 中扩散看成这样的过程: 首先 Ce 与 Si 形成合金,按文献一般看法,认为稀土元素(记为 RE)与 Si 合成 Si 化物为 $\text{RESi}_{-1.7}^{[14]}$, Ce 的原子密度为 $2.9 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, Si 为 $5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$, 恰为 Ce 的 1.7 倍,本文样品制备中 Ce 的淀积层在 1600Å 左右,于是亦有大约 1600Å 的 Si 层参与了 Ce-Si 化合物。此 Ce-Si 合金层做为一个扩散源,在热处理过程中使 Ce 不断进入 Si 中,在 Si 表面处边累积边扩散,最终形成一个稳定不变的表面浓度 N_0 ,扩散分布随着热处理时间的推移而向体内推进。当整个热处理过程中, Ce 源足够

多,而扩散系数又偏小的情况下, Ce-Si 合金层可以被看成一个“无限大源”,这时前面所说的 N_0 为常数是可能做到的。由扩散理论,此条件下得到一个余误差函数分布。若用 $N_1(x, t)$ 及 D_1 分别表示在此种近似下的扩散分布函数及扩散系数,则有

$$N_1(x, t) = N_0 \text{erfc}(x/2\sqrt{D_1 t}),$$

$$\text{erfc}^{-1}\left[\frac{N_1(x, t)}{N_0}\right] = \frac{1}{2\sqrt{D_1 t}} x,$$

式中 t 为扩散时间,用 $N_1(x, t)$ 来近似由图 2 给出的实验结果,做

$$\text{erfc}^{-1}[N_1(x, t)/N_0] - x$$

曲线,则由其直线部分斜率得到 D_1 (图 3 中实线部分),由图 3 给出。

当扩散浓度梯度 $dN(x, t)/dx$ 正比于扩散分布浓度 $N(x, t)$ 时, (如同半导体中非平衡自由载流子在半导体中的扩散运动行为那样)于是得到一个指数函数分布,这在浓度不是很高的情况是可能的。若相应参数用 $N_2(x, t)$ 及 D_2 表示,则有

$$N_2(x, t) = N_0 \exp(-x/\sqrt{D_2 t}),$$

$$\ln[N_2(x, t)/N_0] = -x/\sqrt{D_2 t}.$$

利用 $N_2(x, t)$ 来近似图 2 的实验结果。做 $\ln[N_2(x, t)/N_0]$ 与 x 的关系曲线,由其中实

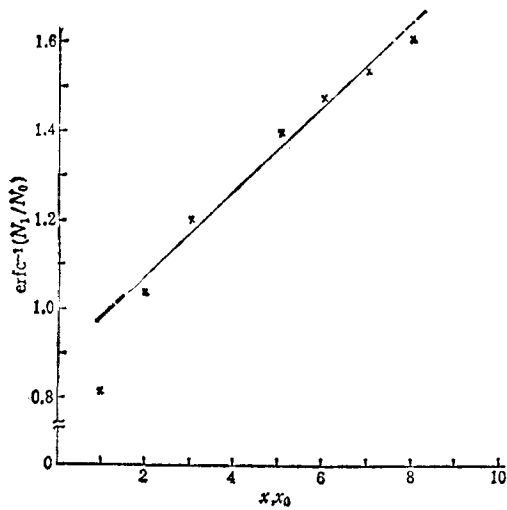


图3 按余误差函数近似的扩散分布, $\text{erfc}^{-1}[N_1(x, t)/N_0]$ 与 x 的关系曲线 D_1 由实线部分得到, $D_1 = 5.9 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$, $x_0 = 0.39 \times 10^{-4} \text{cm}$

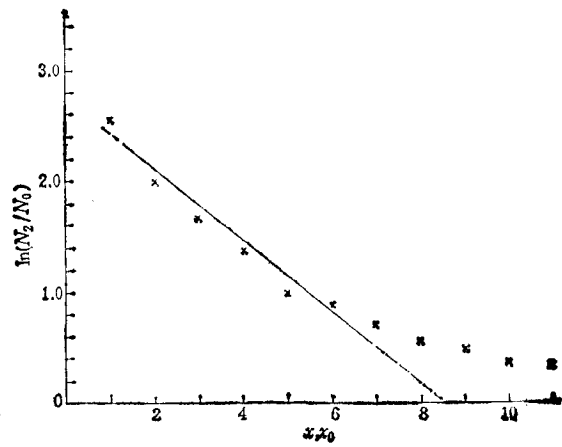


图4 按指数近似的扩散浓度分布函数 $\ln[N_2(x, t)/N_0]$ - x 曲线 D_2 由实线部分得到, $D_2 = 3.1 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$, $x_0 = 0.39 \times 10^{-4} \text{cm}$

线部分得到 D_2 , 其结果由图 4 给出。

本文热处理样品时间较长,有可能使所有被淀积的 Ce 在同 Si 形成合金后,又全参加了扩散过程。这样在表面处的 Ce-Si 合金层就会被明显地“稀释”,表面浓度随着扩散时间的推移而下降。若忽略在扩散过程中可能造成的 Ce 的损失,于是就会得到一个扩散物总量不变的扩散。此时扩散分布函数为高斯分布。若令 $N_3(x, t)$ 及 D_3 为相应的参数,则有

$$N_3(x, t) = [Q/(\pi D_3 t)^{1/2}] \exp[-x^2/4D_3 t],$$

$$\ln N_3(x, t) = \ln [Q/(\pi D_3 t)^{1/2}] - x^2/4D_3 t,$$

式中 Q 为扩散物总量,上式等号,右端第一项为常数,由 $N_3(x, t)$ 来近似图 2 的实验结果,从 $\ln N_3(x, t) - x^2$ 的关系中直线部分得到 D_3 。由图 5 给出。

纵观上述三种近似分布的结果,它们的共同特点是在近表面处,明显地偏离直线关系。或者说,此处要用一个较小的扩散系数来近似可能会更好。造成这种情况的原因很可能是由于表面近处的 Ce 的浓度过高,以致扩散系数本身不再是常数而随 Ce 的浓度而变化。因此不满足上述三种分布的条件。而当 x 明显地偏离表面时,上述三种情况各自都有较好的直线关系。把三者进行比较,其中以高斯近似为最佳。表 2 给出由三种近似得到的 Ce 在 Si 中的扩散系数,并列出若干典型杂质在 Si 中的扩散系数作为对比。

n 型 Si 片及 n 型扩 B 片中, Ce 的扩散分布未见有很明显的差别。

表 2 (1050°C) ·

元 素	Al	B	P	Yb ^[12]	Ce		
					D_1	D_2	D_3
$D(\times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s})$	8	0.6	4—7	4—14	5.9	3.1	3.9

用范德堡法测量了样品电阻率与温度的关系,测试结果表明,扩 B, Si 片(原为 n 型)与不扩 B, Si 片(为同一大 n 型圆片),两组有类似的结果. 图 6 给出未扩 B 的 n 型 Si 片(1# 片)及扩 Ce 片(4# 片)电导率与温度的关系,低温起点为液 N₂(77K). 它清楚地表明,由于 Ce 扩散层的存在,使 Si 片电导率与温度

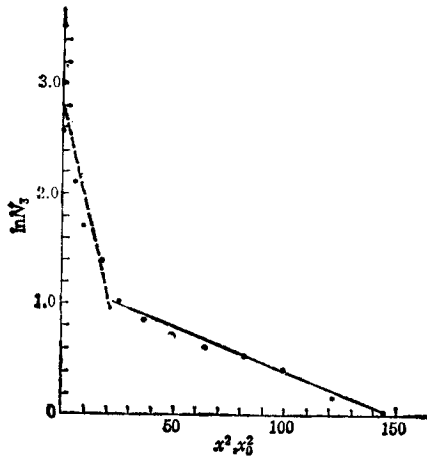


图 5 按高斯函数近似的扩散浓度分布函数 $\ln N_D(x)$, $(x) \sim x^2$ 曲线 D_1 由实线部分得到

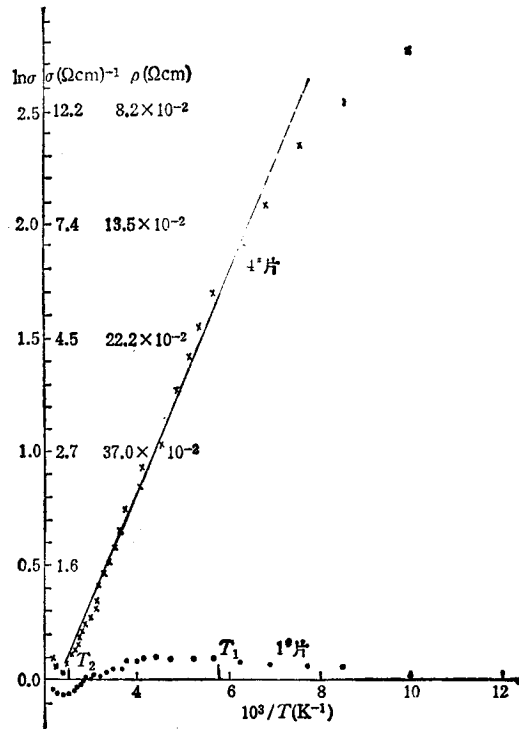


图 6 1# 片 (n 型) 及 4# 片 (Ce 扩散片) 电导率与温度的关系 低温起点为液 N₂, $T_1 = 170\text{K}$, $T_2 = 415\text{K}$

的关系在表现上有明显的改变,其原因有待进一步研究.

四、结 论

在 1050°C, 真空条件下热处理 20h 时使淀积在 Si 片上的稀土元素 Ce 被引入到 Si 单晶之中. 在 SIMS 灵敏度范围内, 深度为 4.5 μm . 在 Si 中形成 Ce 的扩散层. 由此得到 Ce 在 Si 中的扩散系数 (1050°C) 为 $3.9 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$.

容祖秀、邢妙香、乔永平帮助做了样品的真空淀积, 北京电子管厂中心实验室胡殿国帮助做了 SIMS 测试. 对他们们的热情帮助, 在此表示深切谢意.

- [1] S. P. Murarka, *Silicides for VLSI Application*. Academic Press, New York, (1983), 2.
- [2] M. G. Urvitch, A. G. J. Levi, R. T. Tung, *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987), 311.
- [3] J. A. Kanpp and S. T. Dierux, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986), 466.
- [4] J. E. Baglin, F. M. d'Heurle and C. S. Petersson, *Appl. Phys. Lett.*, 36(1980), 594.
- [5] K. N. Tu, R. D. Thompson and B. Y. Tsaur, *Appl. Phys. Lett.*, 38(1981), 626.
- [6] R. D. Thompson, B. Y. Tsaur and K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, 38(1981), 635.
- [7] H. Norde, J. de Sousa Pares, F. d'Heurle, F. Pesavento, S. Peterssan and P. A. Tove, *Appl. Phys. Lett.*

- 38(1981), 865.
- [8] S. S. Lau, C. S. Pai and C. S. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **41**(1982), 77.
- [9] J. A. Knapp and S. T. Picraux, *J. Appl. Phys.*, **53**(1982), 1492.
- [10] J. A. Knapp, S. T. Picraux, C. S. Wu, and S. S. Klau, *J. Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 747.
- [11] J. A. Knapp, S. T. Picraux, C. S. Wu and S. S. Lau, *J. Appl. Phys.*, **58**(1985), 3747.
- [12] Fu Chunyin and Lu Yingling, *Chinese Physics.*, **5**(1985), 527.
- [13] M. P. Macht and V. Naundort, *J. Appl. Phys.* **53**(1982), 7551.
- [14] J. A. Knapp and S. T. Picraux, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 466.

INTRODUCTION OF Ce INTO Si AND THE DIFFUSION COEFFICIENT OF Ce IN Si

FU CHUN-YIN LU YONG-LING ZENG SHU-RONG

Department of Physics, Peking University

(Received 14 December 1988)

ABSTRACT

Ce has been introduced into single crystal Si by means of vacuum deposition of Ce onto Si wafer, and then annealing at 1050°C for 20 hours in vacuum.

In the annealing process, Ce-Si alloy was formed on the surface at first, and then the Ce atoms diffused into Si and produced a diffusion region of Ce with thickness about 4.5 μm . The concentration profile of Ce was determined by SIMS. The diffusion coefficient of Ce in Si at 1050°C was obtained as $3.9 \times 10^{-18} \text{ cm}^2/\text{s}$.

The average resistivity ρ of the Ce diffusion layer was measured from 77K to 450K.