

C 离子注入 Si 中 Si-C 合金的形成及其特征

王引书¹ 李晋闽² 王玉田² 王衍斌³ 林兰英²

(1 北京师范大学物理系, 北京 100875)

(2 中国科学院半导体研究所, 北京 100083)

(3 中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

摘要: 利用离子注入和高温退火的方法在 Si 中生长了 C 含量为 0.6%—1.0% 的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 研究了注入过程中产生的损伤缺陷、注入 C 离子的剂量及退火工艺对合金形成的影响, 探讨了合金的形成机理及合金产生的应变分布的起因。如果注入的 C 离子剂量小于引起 Si 非晶化的剂量, 退火过程中注入产生的损伤缺陷容易与 C 原子结合形成缺陷团簇, 难于形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 而预先利用 Si 离子注入引进损伤有利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成; 但如果注入的 C 离子可以引起 Si 的非晶化, 预先注入产生的损伤缺陷不利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成。与慢速退火工艺相比, 快速热退火工艺有利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成。离子注入的 C 原子在空间分布不均匀, 退火过程中将形成应变不同的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金区域。

关键词: $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金; 离子注入; 损伤缺陷; 应变分布

PACC: 6170T; 8110J; 7280

中图分类号: TN 304.2⁺ 4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)08-0979-06

1 引言

IV 族材料中, Si 和 Ge 的合金化拓宽了 Si 基材料的能带范围。在 Si 中掺入 C 离子可以形成类似于 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_y$ 的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金。 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-y}$ 合金对 Si 的能带调制主要在价带, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 对 Si 的能带调制主要在导带^[1,2], 两种材料的组合可以提供 Si 基电子器件的新应用领域。与 $\text{Ge}/\text{Si}_{1-y}$ 合金相比, C 在 Si 中的溶解度很小, 约为 $3.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 提高 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中的 C 含量是改变 Si 基材料的应变和电学性能的关键。人们对于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的研究比较晚, 1990 年 Posthill 等人^[3]首次在 Si 衬底上生长了 C 含量为 3.5% 的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 此后无论是在基础研究还是实际应用方面, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的生长及其性能方面的研究在国际上都受到广泛关注^[4,5], 但大多采用分子束外延的方法生长材料^[6,7]。离子注入后固相外延可以成功地掺入高于溶解度几个数量级的难溶杂

质^[8], 是生长 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的较好方法, 但对 C 离子注入 Si 中的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的研究相对比较少。而固相外延时一般先将注 C 区域非晶化^[9,10], 并且常常先在比较低的温度退火以消除损伤缺陷, 然后在高温退火形成合金^[9,10], 对于预注入及退火工艺对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响并未做深入研究。

本工作中在 C 离子注入 Si 之前, 部分样品预先注入 Si^+ 离子产生损伤, 然后与未注入 Si 离子的样品在相同条件下同时注入 C 离子, 再通过退火工艺固相外延了 C 含量在 0.6%—1.0% 的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 研究了预注入损伤缺陷、注入剂量及退火工艺对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金固相外延的影响。

2 实验方法

样品选用 p 型单晶 Si(100), 部分样品中预先注入 260keV 的 $^{29}\text{Si}^+$ 使产生损伤, 然后在相同条件下与未注入 Si^+ 的样品同时注入 $^{12}\text{C}^+$ 离子。为消除沟道

王引书 1967 年出生, 博士, 从事凝聚态物性研究。

李晋闽 研究员, 从事半导体材料和器件研究。

2000-09-21 收到, 2000-12-22 定稿

©2001 中国电子学会

效应, 束流以 7—10°的倾角入射; 为防止束流对样品的加热, 注入过程中用水冷却样品托架。注入离子的剂量和剂量率列于表 1 中。固相外延采用快速热退火和两步慢速退火工艺。两步退火是在 450°C 下退火 30min 后, 再在 750°C 下退火 30min。退火前后

用双晶 X 射线衍射(Cu K α)的 θ - 2θ 扫描模式、同步辐射 X 射线衍射($\lambda = 0.1536\text{nm}$)的 ω - 2θ 扫描模式和背散射配置的 Raman 光谱, 分析了样品中缺陷的恢复及 Si-C 合金的生长特征。

表 1 离子注入条件及 TRIM 程序计算的注入 C 原子的最高浓度

Table 1 Process Condition of Ion Implantation and Maximum Implanted Concentration Calculated with TRIM Program

样品	Si ⁺ 剂量 /cm ⁻²	Si ⁺ 剂量率 (cm ⁻² • s ⁻¹)	C ⁺ 剂量/cm ⁻²		C ⁺ 剂量率/(cm ⁻² • s ⁻¹)		注入的最高 C 含量/%
			120keV	80keV	120keV	80keV	
2A	—	—	8.3×10^{15}	3.3×10^{15}	4.0×10^{12}	2.0×10^{12}	1.0
2B	2.0×10^{15}	5.7×10^{11}	8.3×10^{15}	3.3×10^{15}	4.0×10^{12}	2.0×10^{12}	1.0
3A	—	—	5.0×10^{15}	2.0×10^{15}	4.0×10^{12}	2.0×10^{12}	0.6
3B	2.0×10^{15}	5.7×10^{11}	5.0×10^{15}	2.0×10^{15}	4.0×10^{12}	2.0×10^{12}	0.6

3 实验结果

图 1 为 TRIM 程序计算的注入 C 原子的浓度及注入过程中产生的损伤的深度分布。预注入 Si⁺ 离子的样品中的损伤(B 类样品)是未预注入(A 类样品)样品的 1.5—3 倍; 另外, 从图 1 中可以看出 3B 和 2A 样品的损伤在 C 离子沉积的大部分区域趋于一致。

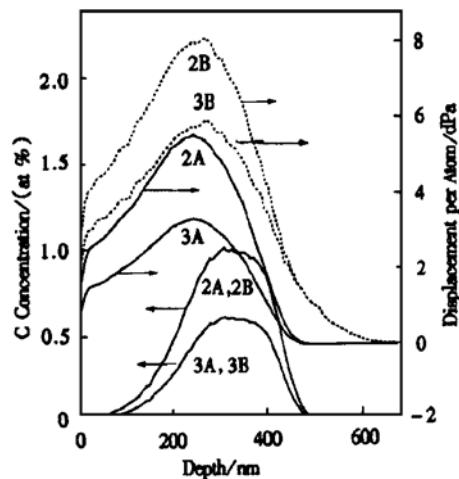


图 1 TRIM 程序计算的 C 原子浓度和注入过程产生损伤的深度分布

FIG. 1 Depth Distributions of C Atoms and Irradiation Damage Calculated with TRIM Program

图 2 和图 3 为退火前及 950°C 快速热退火 30s 后样品的(004)双晶 X 射线衍射谱。退火前, 3A 和 3B 样品在基体衍射峰(0 角度位置的强峰)的小角位置出现了衍射。在 950°C 退火 30s 后, 3A 样品中

出现了位于基体(004)衍射峰两侧的振荡峰, 而 3B 样品在 950°C 退火后, 在基体衍射峰的高角度位置出现了明显的晶格收缩的衍射峰; 2A 样品在 950°C 退火后, 其双晶 X 射线衍射谱中并没有出现如 3A 样品退火后形成的位于基体衍射峰两侧的振荡峰, 而是在基体衍射的高角度位置出现了一系列明显的振荡峰; 2B 样品中退火后也出现了一些振荡峰, 但在高角度位置, 振荡峰不明显, 另外 2B 样品高角度位置的衍射峰与基体衍射峰之间的最大角距离比 2A 样品中的小。

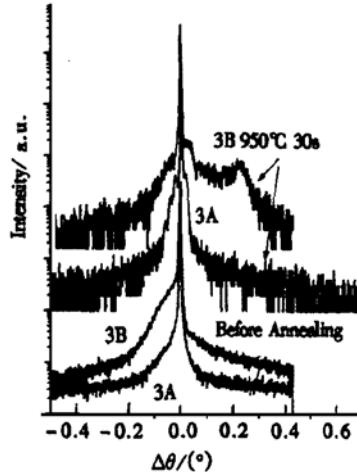


图 2 3A 和 3B 样品退火前及 950°C 退火 30s 后的(004)双晶 X 射线衍射谱

FIG. 2 Double Crystal X-Ray Diffraction Curves (Symmetrical (004) Refraction) of 3A and 3B Samples Before and After Annealing at 950°C for 30s

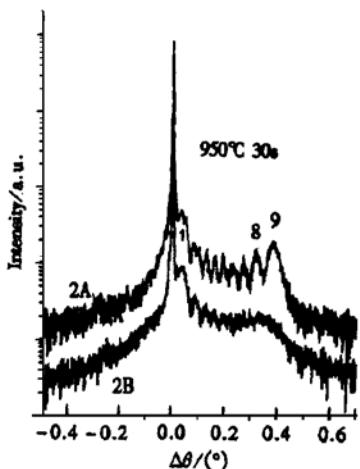


图 3 2A 和 2B 样品 950℃退火 30s 后的(004) 双晶 X 射线衍射谱

FIG. 3 Double Crystal X-Ray Diffraction Curves (Symmetrical (004) Refraction) of 2A and 2B Samples After Annealing at 950°C for 30s

4 结果讨论

4.1 注入损伤对合金形成的影响

3A 和 3B 样品、2A 和 2B 样品在退火过程中 C 原子的凝聚行为不同, 这些差异必然是预注入的 Si^+ 离子产生的损伤影响了退火过程中 C 与 Si 原子的结合。离子注入过程中, 注入离子与基体原子碰撞产生大量的空位和间隙原子, 同时注入离子损失能量停留在基体中。室温下注入离子一般位于间隙位置, 离位的间隙原子和注入的离子使基体的晶格膨胀, 在基体衍射峰的低角度位置将出现如图 2 所示的 3A 和 3B 样品中相应晶格膨胀的衍射。C 原子的共价半径比 Si 原子的小, 在高温退火过程, 如果 C 原子进入 Si 晶格位置, 形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 其晶格常数将收缩, 在基体 X 射线衍射峰的高角度位置将出现对应晶格收缩的衍射峰, 该峰与基体衍射峰的角距离与 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金产生的应变(应力)成正比, 与合金中的 C 原子含量成正比。显然 3A 样品 950℃退火后, 离子注入引进的损伤没有完全消除, 退火过程几乎没有形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金; 而 3B 样品在 950℃退火后, 大部分 C 原子进入 Si 晶格位置, 形成了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金。100keV 的 C 离子注入 Si 中的非晶化的剂量约为 $1 \times 10^{16} \text{ ions/cm}^2$ ^[10], 3A 样品的注入剂量小于非晶化的剂量, 注入将形成一些镶嵌在 Si 基体中的

损伤畸变区域, 而不是损伤叠加的非晶区。在 950℃ 退火过程中, 这些畸变区域晶格损伤恢复过程中, C 原子容易与损伤缺陷结合形成缺陷团簇, 在退火后仍表现出以晶格膨胀为主的畸变; 而 3B 样品在 C 原子注入之前在注入区引进了损伤, 从图 1 中可以看出, 3B 样品中 C 离子注入后的总损伤约是 3A 的 2 倍, 与 C 离子注入 Si 非晶化所需的损伤接近, 在 3B 样品中, 将形成非晶化的区域, 在 950℃退火过程中, 结晶首先由晶体/非晶的界面开始^[11], 在结晶过程中 C 原子容易进入替代位形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金。从图 1 看出, 2A 样品中的损伤及其分布与 3B 样品中的相似, 只是注入的 C 原子的浓度不同, 因此 2A 样品中 C 离子注入后同样形成了晶体/非晶的界面, 与 3B 样品的固相外延相似, 在 950℃退火过程中 C 原子容易占据替代位形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金。2B 样品的损伤比 2A 样品中的大, 与 2A 样品相比, 2B 样品中合金的畸变比 2A 样品的略小, 这表明损伤太强, 退火过程晶格损伤不容易恢复。

如果 C 原子进入替代位形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 在 Raman 光谱的 605cm^{-1} 频移的位置将出现合金的 Si-C 的区域振动模。为进一步确定退火过程中是否形成了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 对 950℃下退火的样品进行了 Raman 光谱分析, 其结果如图 4 所示, 3A 样品在 950℃退火后几乎观察不到 Si-C 的振动模, 而 3B 样品在 950℃退火后观察到 Si-C 的振动模; 2A、2B 样

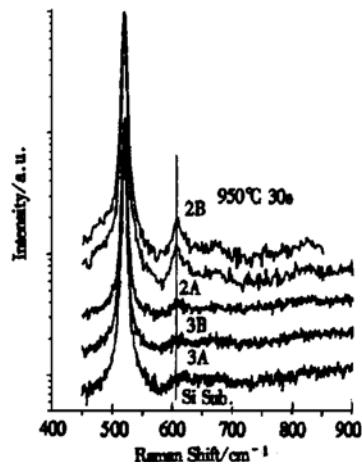


图 4 Si 基体及 3A、3B 和 2A、2B 样品 950℃退火 30s 后的 Raman 光谱

FIG. 4 Raman Spectra of the Si Substrate, 3A, 3B, 2A and 2B

品在 950℃退火后 Si-C 的振动模比较强。这表明

950℃退火 30s 后, 3B、2A 和 2B 样品中都形成了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 而 3A 样品中几乎没有形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金; 此外, 随着 C 含量的增加, Si-C 振动摸的强度增大。

4.2 振荡峰的形成及退火工艺的影响

Wie^[12]、Takeuchi^[13] 及朱南昌等^[14] 在离子注入的材料中也观察到了一系列振荡峰, 他们认为离子注入过程中在离子入射路径上由于畸变不均匀, 沿垂直于入射晶面的方向将形成不同的层状畸变区域。前面已经讨论过, 3A 样品的注入剂量小于注入非晶化的剂量, 注入使 Si 部分非晶化, 注入将形成一些镶嵌在 Si 基体中的损伤畸变区域, 在退火过程中这些损伤区域恢复形成畸变不同的区域, 不同的畸变程度对应的晶格常数不同, 在双晶的衍射谱中将出现相应不同角距离的衍射峰。

2A 样品和 2B 样品在 950℃退火 30s 后, 同样观察到明显的震荡峰, 并且震荡峰之间的角距离不同。为研究这种现象的起因, 用同步辐射 X 射线 ($\lambda = 0.1536\text{nm}$) 的 ω - 2θ 模式测量了 2A、2B 中的应变, 如图 5 所示, 950℃退火样品的衍射谱与双晶 X 射线 θ - 2θ 描述的结果一致, 这表明震荡峰并不是由于固相外延生长过程中外延层晶向的差异所致。比较 2A 与 2B 样品的衍射, 在角距离小的位置, 两者的衍射小峰的位置一致, 而在角距离大的位置, 2B 样品衍射的角距离比较小, 即其中的应变比较小。离子注入在 Si 中掺入 C 的饱和固溶度约为 $7 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ^[9]。根据最大角距离计算的 2A 样品中 C 的最高掺入浓度约为 $5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 。这表明生长过程中 C 的掺入量没有大于其饱和固溶度, 也说明在 Si 中可以掺入大于平衡溶解度几个数量级的 C。由于 C 的最大掺入量没有超过其饱和固溶度, 形成 G-P 区的可能性比较小。2A 样品虽然采用两种能量的 C 离子注入, C 离子的分布仍不均匀。固相外延中, C 的掺入受到界面应力及 C 原子在界面停留时间的限制, 外延过程可能引起 C 的再分布, 但是外延层中 C 原子的浓度总是不均匀的, 形成的固溶体中将存在畸变分布, 畸变的分布将形成晶面间距不等的调制区, 在 X 射线衍射谱上出现一系列的峰。对于 2B 样品, 其中损伤严重, 固相外延过程中, 界面的应变将与 2A 样品的不同, C 的掺入受到限制, 这可能是 2B 样品中 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的角距离比 2A 样品中小的原因。

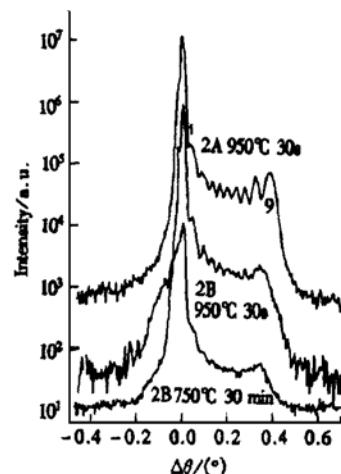


图 5 2A、2B 样品的同步辐射 X 射线衍射谱

FIG. 5 Synchronism X-Ray Diffraction of Sample 2A and 2B

固相外延生长过程中观察到快速退火有利于合金的形成^[4], 并可以减小缺陷形成的几率。为研究退火工艺对合金形成的影响, 对 2B 样品进行了两步退火, 先在 450℃退火 30min, 使晶体/非晶界面平滑, 再在 750℃退火 30min, 形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金。图 5 中也给出了两步退火的 2B 样品的 X 射线衍射谱, 与 950℃退火 30s 的谱相比, 2B 样品在 750℃退火 30min 与 950℃退火 30s 形成的 Si-C 合金的峰距离基体峰的最大距离相等, 即其中的最大应变一致, 但合金的衍射强度减小, 在高角距离的位置的振荡峰几乎消失, 出现比较宽的平滑的峰。这表明两步退火形成的缺陷使合金的衍射峰展宽。这是由于低温 (450℃) 缓慢退火过程中, 离位的 Si 原子恢复到晶格位置, 占据了注入引进的空位, 使高温退火过程中 C 原子进入晶格位置的几率减小, 形成缺陷。缺陷的存在可能影响畸变的分布, 畸变区晶面间距的调制受到限制, 衍射小峰消失。

5 结论

在 Si 中注入 0.6%—1.0% 的 C, 高温退火可以形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金。当注入的 C 离子剂量小于引起 Si 非晶化的剂量时, 退火过程中注入产生的损伤缺陷容易与 C 原子结合形成缺陷团簇, 不利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成, 而预先利用 Si 离子注入引进损伤有利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成, 但如果注入的 C 离子单独可以引起 Si 的非晶化, 预先注入产生的损伤缺陷不

利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成。快速热退火工艺有利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成。注入 C 离子在空间分布的不均匀将形成应变不同的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金区域。

参考文献

- [1] D. Chandrasekher, J. McMurran, D. J. Smith, J. Kouvetsakis, J. D. Lorentzen and J. Menéndez, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **70**: 2702—2704.
- [2] K. Brunner, K. Eberl, W. Winter and N. Y. Jin-Philipp, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**: 91—93.
- [3] B. Posthill, R. A. Rudder, S. V. Hattangady, G. G. Fountain and R. J. Markunas, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**: 734—736.
- [4] K. Rim, T. O. Mitchell, D. V. Singh, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons and G. Fountain, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**(18): 2286—2288.
- [5] H. J. Osten, E. Bugiel and P. Zaumseil, *J. Appl. Phys.*, 1997, **82**(1): 231—235.
- [6] K. B. Joelsson, W.-X Ni, G. Pozina, H. H. Radamson and G. V. Hansson, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(5): 653—655.
- [7] S. Zerlauth, H. Seigringer, C. Penn and F. Schaffler, *Appl. Phys. Lett.*, 1997, **71**(26): 3826—3828.
- [8] J. S. Williams, *Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electron Beams*, Edited by J. M. Poate, G. Foti, D. C. Jacobson, Plenum New York, 1983, 133.
- [9] J. W. Strange, S. R. Lee, H. J. Osten, S. T. Pieraux, J. K. Watanabe and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 637—646.
- [10] YU Zuo, LI Daizong, CHEN Buwen, HUANG Changjun and LEI Zhenlin, *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, **21**(19): 862—866[于卓, 李代宗, 成步文, 黄昌俊, 雷震霖, 半导体学报, 2000, **21**(19): 862—866].
- [11] WANG Yu-tian, CHENG Nuo-fu, HE Hong-jia and LIN Lan-ying, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1998, **19**: 265—274 [王玉田, 陈诺夫, 何宏家, 林兰英, 半导体学报, 1998, **19**: 265—274].
- [12] C. R. Wie, A. T. Tombrello and T. vreeland, *J. Appl. Phys.*, 1986, **59**: 3743—3746.
- [13] T. Takeukuchi, N. Ohta, Y. Sugita and A. Fukuhara, *J. Appl. Phys.*, 1983, **54**: 715—721.
- [14] ZHU Nanchang, CHEN Jingyi, LI Runshen, S. S. Hsu, XIA Guanqun and HU Suying, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1992, **13**: 95—102[朱南昌, 陈京一, 李润生, 许顺生, 夏冠群, 胡素英, 半导体学报, 1992, **13**: 95—102].

Si_{1-x}C_x Alloy Formation and Its Characteristics After Carbon Ion Implantation in Silicon

WANG Yin-shu¹, LI Jin-min², WANG Yu-tian², WANG Yan-bin³ and LIN Lan-ying²

(1 Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(2 Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(3 Institute of Modern Physics, The Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Si_{1-x}C_x alloys with carbon concentration of 0.6%—1.0% are formed by means of ion implantation and high temperature annealing. The effects of radiation damage, implanted carbon ion doses and annealing techniques on the formation of Si_{1-x}C_x alloys are studied. The formation mechanism of alloy and the characteristics of the strain distribution are also discussed. If the implanted carbon dose is less than that to form an amorphous Si layer, the implanted carbon atoms will incline to combining with the defects produced during the carbon implantation that the defect clusters are formed. It was difficult to form Si_{1-x}C_x alloys during the high temperature annealing. Damage introduced by Si ion pre-implantation to form an amorphous region is beneficial to the formation of Si_{1-x}C_x alloys. If the damage produced during the more carbon ion implantation is large enough to form an amorphous Si layer, the pre-implantation of Si ions will introduce more defects that are difficult to annihilate. Thus, the pre-implantation is disadvantageous for the formation of Si_{1-x}C_x alloys. Compared with the two-step annealing method, rapid annealing is favorable to the formation of Si_{1-x}C_x alloys due to the existence of more vacancy positions for carbon atoms. The heterogeneous distribution of implanted C atoms results in the formation of regions with different strain, which can be observed with X-ray diffraction.

Key words: Si_{1-x}C_x alloy; ion implantation; damage defects; strain distribution

PACC: 6170T; 8110J; 7280

Article ID: 0253-4177(2001)08-0979-06

WANG Yin-shu was born in 1967, her interests are in the condensed states physics.

LI Jin-min professor. His main research interests are in the semiconductor materials and devices.

Received 21 September 2000, revised manuscript received 22 December 2000

©2001 The Chinese Institute of Electronics