

C⁺ 注入 Si 形成 SiC/Si 异质结构的椭偏光谱

阳生红 李辉道 莫 党

(中山大学物理系, 广州 510275)

陈第虎 黄世平

(香港中文大学电子工程系材料技术研究中心, 香港)

摘要: 用椭偏光谱法测量了(35keV, $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) 和(65keV, $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$) C⁺注入 Si 形成的 SiC/Si 异质结构。应用多层介质膜模型和有效介质近似, 分析了这些样品的 SiC/Si 异质结构的各层厚度及主要成份。研究结果表明: 注 35keV C⁺ 的样品在经 1200°C、2h 退火后形成的 SiC/Si 异质结构, 其 β -SiC 埋层上存在一粗糙表面层, 粗糙表面层主要由 β -SiC、非晶 Si 和 SiO₂ 组成, 而且 β -SiC 埋层与体硅界面不同于粗糙表面层与 β -SiC 埋层界面; 注 65keV C⁺ 的样品在经 1250°C、10h 退火后形成的 SiC/Si 异质结构, 其表层 Si 是较完整的单晶 Si, 埋层 β -SiC 分成三层微结构, 表层 Si 与 β -SiC 埋层界面和 β -SiC 埋层与体硅界面亦不相同。这些结果与 X 射线光电子谱(XPS) 和横截面透射电子显微镜(TEM) 的分析结果一致。

关键词: 椭偏光谱; C⁺注入; SiC; 异质结构

PACC: 6170T; 8120; 0760F

中图分类号: O 485 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2000) 11-1086-06

Spectroscopic Ellipsometry of SiC/Si Heterostructures Formed by C⁺ Implantation into Crystalline Silicon

YANG Sheng-hong, LI Hui-qiu and MO Dang

(Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

阳生红 男, 1966 年出生, 工程师, 博士生, 当前主要从事固体光学性质与光谱研究 [YANG Sheng-hong, male, born in 1966, engineer. He is a Ph. D. candidate in Department of Physics, Zhongshan University. His current research interests are solid optical properties and spectrum].

莫 党 男, 1934 年出生, 教授, 博士生导师, 当前主要从事固体光学性质与光谱研究 [MO Dang, male, born in 1934, professor. He is a director of Ph. D. candidate in Department of Physics, Zhongshan University. His current research interests are solid optical properties and spectrum].

1999-10-23 收到, 2000-02-29 定稿

CHEN Di-hu and WONG S. P.

(Department of Electronic Engineering & Materials Technology Research Centre,
Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong, China)

Received 23 October 1999, revised manuscript received 29 February 2000

Abstract: Spectroscopic Ellipsometry (SE) has been used to investigate the SiC/Si heterostructures formed by (35keV, $1.0 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) and (65keV, $1.0 \times 10^{18}/\text{cm}^2$) C⁺ implantation into silicon. The measured SE spectra (2.3—5.0eV) were analyzed with appropriate multilayer fitting models and the Bruggeman effective medium approximation. Remarkably good agreement between the measured spectra and the model calculation has been obtained. The layer thicknesses, compositions and the optical constants of buried β -SiC are determined by SE. For SiC/Si heterostructure produced by 35keV C⁺ implantation and annealing at 1200°C for 2h, it is indicated that a thin surface stoichiometric β -SiC layer, with a thickness of 117nm also has been formed. Above the buried β -SiC layer, there is a thin rough surface layer mainly containing β -SiC, amorphous Si and SiO₂. While for SiC/Si heterostructure produced by 65keV C⁺ implantation and annealing at 1250°C for 10h, the top Si layer is an almost perfect single crystal of silicon and the stoichiometric buried β -SiC layer is 158nm. For both SiC/Si heterostructures, the strong asymmetry of the two main interfaces has been obtained. These results are in good agreement with those from X-ray Photo-electron Spectroscopy (XPS) analysis and cross-section Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis.

Key words: spectroscopic ellipsometry; C⁺ implantation; SiC; heterostructure

PACC: 6170T; 8120; 0760F

Article ID: 0253-4177(2000)11-1086-06

1 引言

SiC 是近年来受到广泛重视的新一代半导体材料。它具有禁带宽度大、击穿电压高、热导率高、电子饱和漂移速度高、介电常数小、抗辐射能力强、化学稳定性好等优良的材料特性，使其在光电器件、高频大功率、高温半导体器件等方面的应用倍受青睐。近年来，随着离子注入技术的发展，离子注入法制备 Si 基 β -SiC 薄膜日益受到研究人员的重视^[1]。这种方法具有明显的低温特点。目前已在低于 400°C 的平均衬底温度下合成了含立方相 SiC(β -SiC)的 SiC/Si 异质结构^[2]。因此，发展一种快速、精确的结构评估技术，已成为 SiC/Si 异质结构研究和器件开发所必须解决的问题。然而现有的一些表征方法却存在着各种限制，如常用的 X 射线衍射谱(XRD)、X 射线光电子谱(XPS)等，虽然能够给出一些与结构有关的信息，但要进一步确定其子层厚度及组份时，却存在着困难。应用横截面 TEM 研究时，又因其分辨率的限制，而难以区分 SiC/Si 异质结构各子层的贡献。即便使用精度较高的俄歇电子能谱(AES)进行剖面分析，也会因其剥蚀速率的不确定，而难以确定超薄子层的准确厚度。此外，这些传统的表征手段都对样品有不同程度的破坏作用，这对 SiC/Si 异质结器件的开发无疑是不利的。

椭偏光谱(SE)法具有非破坏性、灵敏度高、精确度好、适应性广以及能同时测出多个光学参数的特点。近十几年来，用此法研究薄膜材料或界面的工作日益增多。它已成功地应用于多层膜结构的表征^[3]，如 O⁺注入 Si 形成的 SOI 结构^[4—6]，有效地给出了各层的结构参数。作为 SE 表征 SOI 结构的推广，我们用 SE 对 C⁺注入 Si 经退火后形成的 SiC/Si 异质结构进行表征。据我们所知，用 SE 表征 SiC/Si 异质结构在国内外尚无报道。SiC 是一种同质异形体，即在相近的化学计量成份时具有不同的晶体结构。目前对 SiC 的光学性

质研究还不多,在文献中无法查到各种晶形 SiC 的全部光学常数。因此,SiC/Si 异质结构的 SE 研究不同于 SOI 结构的 SE 研究,SiC/Si 异质结构的 SE 研究不仅要定量确定各层的厚度、气孔率和成份,而且还要确定 β -SiC 的光学常数。

本文采用 SE 法对 35keV 和 65keV 的 C⁺注入 Si 经退火后形成的 SiC/Si 异质结构进行表征。首次同时得到了 SiC/Si 异质结构各子层的结构参数(如厚度、气孔率和成份)及 β -SiC 的光学常数谱。SE 分析结果与 XPS 和横截面 TEM 的分析结果相符。

2 样品制备与测量方法

样品 I 是电阻率为 10—20 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的 n 型(100)单晶硅片,经常规抛光清洗处理后注入 35keV、1.0×10¹⁸/cm² 的 C⁺,束流密度为 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,注入时 Si 片温度为 200°C,注入后的样品在 N₂ 中进行 1200°C、2h 热退火。样品 II 是电阻率为 10—20 $\Omega \cdot \text{cm}$ 的 p 型(100)单晶硅片,经常规抛光清洗处理后注入 65keV、1.0×10¹⁸/cm² 的 C⁺,束流密度为 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,注入时 Si 片温度为 200°C,注入后的样品在 N₂ 中进行 1250°C、10h 热退火。样品 I 和 II 经 Fourier Transform Infrared(FTIR)吸收谱分析、透射电子衍射分析和高分辨透射电子显微镜分析表明^[7],在 C⁺注入区域里均形成了 β -SiC 埋层。

椭偏光谱测量前样品分别用丙酮、乙醇作清洁处理。椭偏光谱测量是在我们自己设计的一台自动椭偏光谱仪上进行的。它是一台由微处理器作过程自动控制和数据采集处理的光度法椭偏光谱仪。实验测出光强与检偏器的方位角 $I-\theta$ 关系式,由傅里叶分析求得椭偏参数($\tan\Psi, \cos\Delta$)^[8]。实验中入射角为 70°,起偏器方位角为 45°。我们在入射光子波长为 250—540nm(相应光子能量为 5.0—2.3eV)的范围内,以每个测量点之间的波长间隔为 2nm 测量了样品 I 和 II 的椭偏光谱。

3 多层膜模型与计算方法

SE 法的基本思想是:利用偏振态的 P 光和 S 光在界面或薄膜上的反射或透射时出现的偏振光振幅和位相的改变,来计算所测系统的基本光学参数。其基本方程式是^[9]:

$$r_p/r_s = \tan\Psi e^{i\Delta} \quad (1)$$

式中 $r_p(r_s)$ 是偏振光在与入射面平行(垂直)方向的菲涅耳反射系数; Ψ 和 Δ 称为椭偏参数,均以角度量度($0 < \Psi < \pi/2, 0 < \Delta < 2\pi$)。

本文利用多层膜模型以及 Bruggeman 有效介质近似,分析 SiC/Si 异质结构的各子层厚度和主要成份。各层介质的光学性质可由特征矩阵描述,而 $\tan\Psi$ 和 $\cos\Delta$ 可从特征矩阵获得^[10]。有效介质近似是把均匀薄膜的微观结构与其宏观介电常数 ϵ 相联系。本文取用 Bruggeman 有效介质近似^[11]。

对于由 a 和 b 两相组成的系统,Bruggeman 有效介质近似表述为:

$$f_a \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} + (1 - f_a) \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} = 0 \quad (2)$$

式中 ϵ_a 和 ϵ_b 为 a 相和 b 相的介电常数; ϵ 为有效介电常数; f_a 为 a 相的体积分数,不难看出它对所有组份都是等同的。

具体计算时,为了从椭偏光谱的测量中获得样品的结构参数,可通过建立合适的光学模型,并不断调整模型的未知参数(如厚度、光学常数和组份等),直到实验测量的光谱数据 Ψ_i^M 和 Δ_i^M 与理论计算的光谱数据 Ψ_i^C 和 Δ_i^C 相符。均方误差(MSE)用于判断符合程度的好坏^[12]。

$$\text{MSE} = \sum_i^N (\tan\Psi_i^M - \tan\Psi_i^C)^2 + \sum_i^N (\cos\Delta_i^M - \cos\Delta_i^C)^2 \quad (3)$$

式中 N 为在整个光谱范围内取点的数目。我们的任务就是要找出 MSE 最小时所对应的模型参数。

4 实验结果与讨论

4.1 注 35keV C⁺ 形成的 SiC/Si 异质结构分析

图 1 给出了能量为 35keV、剂量为 $1.0 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ C⁺注入 Si 并经 1200°C、2h 热退火后形成的 SiC/Si 异质结构的四层膜光学模型。基于原子力显微(AFM)分析^[13], 图 1 中第 1 层为表面粗糙层, 其可以用由 SiO₂、 β -SiC、非晶 Si(a-Si)和气孔组成的有效介质表面层来模拟, 第 2 层和第 4 层可以认为是第 3 层 β -SiC 埋层的渐变过渡层, 并认为第 2 层不同于第 4 层, 第 2 层由 β -SiC 和 a-Si 组成, 第 4 层由 β -SiC 和单晶 Si(c-Si)组成。将文献[14]中给出的 SiO₂、a-Si 和 c-Si 的光学常数代入四层膜光学模型, 并不断调整模型的未知参数对实验椭偏谱进行模拟计算。结果如图 2 中实线所示, 图 2 中虚线为实验椭偏谱。从图 2 中可看出, 两者符合得很好。

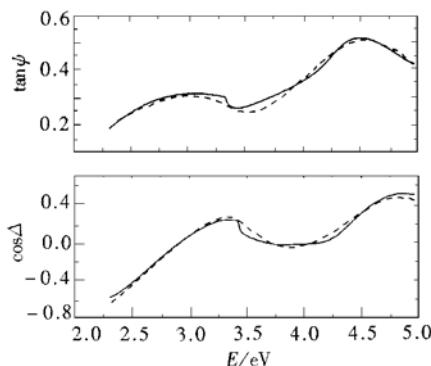


图 2 样品 I 的理论计算椭偏谱(实线)与实验椭偏谱(虚线)的比较

FIG. 2 Experimental SE Spectra (Dash Line) and Simulated SE Spectra (Full Line) Using Four-Layer Model of Sample I.

文献[13]对样品 I 的 XPS 测量也证明了这些结果。作为比较, 我们对样品 I 进行了横截面 TEM 结构分析。分析结果表明样品剖面确实出现了分层结构。 β -SiC 埋层的两边均存在渐变过渡层(即界面)。而且可观察到在近表面区域内的界面不同于靠近体内的界面。横截面 TEM 结构分析得到的各子层厚度也列于表 1 中。比较这些结果, 两者符合得相当好。可见, SE 法能有效地表征 SiC/Si 异质结构。其不仅能测定各子层的厚度, 而且还能定量获得各子层的主要组份、结晶状态等信息。

4.2 注 65keV C⁺ 形成的 SiC/Si 异质结构分析

对于能量为 65keV、剂量为 $1.0 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ C⁺注入 Si 并经 1250°C、10h 热退火后形成的 SiC/Si 异质结构, 我们采用六层膜光学模型进行描述, 如图 3 所示。从上到下包括: (1) 样品自然氧化层; (2)

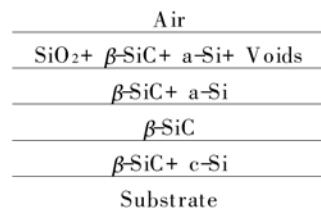


图 1 样品 I 的四层膜光学模型示意图

FIG. 1 Four-Layer Model for SE Analysis Using in Sample I

表 1 SE 和横截面 TEM 得到样品 II 中 SiC/Si 异质结构的各子层厚度和主要成份的比较

Table 1 Measured Layer Thickness and Composition of Sample II Using SE and Cross-Section TEM

SE	TEM
33nm(20% SiO ₂ + 50% β -SiC + 20% a-Si+ 10% Voids)	30nm(Mixed Layer)
18nm(78% β -SiC+ 22% a-Si)	
117nm(β -SiC)	110nm(β -SiC)
75nm(56% β -SiC+ 44% c-Si)	70nm(β -SiC+ c-Si)

表 1 给出了 SE 法分析得到样品 I 中 SiC/Si 异质结构的各子层厚度和主要成份。分析结果表明: 在经 1200°C、2h 热退火后, 样品 I 中已形成了 117nm 厚的 β -SiC 埋层。从第 2 层和第 4 层的主要成份来看, β -SiC 埋层的前后两界面的情况是不同的。离子注入的浓度分布近似一个 Gaussian 型。低能量的 C⁺注入时, C 原子浓度分布的最大值在样品表面附近。经退火后, C 原子进行重新排列。在峰值附近便形成了 β -SiC 埋层。这与 SE 分析得到的结果是相符合的。

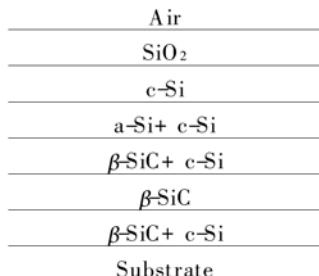


图 3 样品 II 的六层膜光学模型示意图

FIG. 3 Six-Layer Model for SE Analysis Using in Sample II

表层 c-Si; (3) c-Si 和 a-Si 的混合层; (4) β -SiC 埋层。根据横截面 TEM 研究结果^[15], 我们认为埋层 β -SiC 由 3 个微分层组成: (a) β -SiC 和 c-Si 的混合层; (b) β -SiC 层; (c) β -SiC 和 c-Si 的混合层。

用上述六层膜光学模型, 对样品 II 中 SiC/Si 异质结构的实验椭偏谱进行了模拟计算。理论计算椭偏谱如图 4 实线所示, 虚线为实验椭偏谱。可以看到两者的振荡周期、振幅以及形状都是基本相符的。尤其在光子能量为 2.7—4.2 eV 的区域里, 两者符合得相当好。该区域的两端存在一定的偏差。由于所用的六层膜光学模型和有效介质近似, 把每层中的组份认为是均匀地分布于给定的层中, 这是带来偏差的主要因素。进一步的工作可以利用更精确的多层膜模型和有效介质近似进行模拟计算。这样可以提高椭偏分析的精度。

表 2 是 SE 法分析得到样品 II 中 SiC/Si 异质结构的各子层厚度和主要成份。用横截面 TEM 对样品 II 作直观结构分析也证明了样品剖面由五层组成。显然, 这符合离子注入浓度分布的规律, 第 3 和第 5 层的

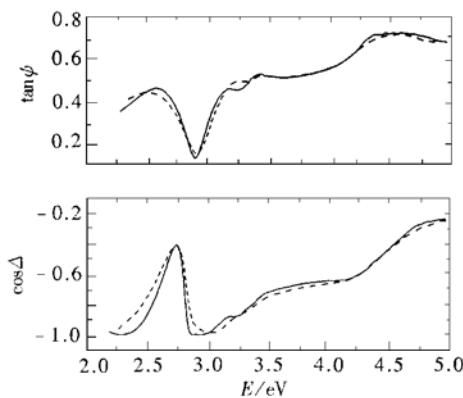


图 4 样品 II 的理论计算椭偏谱(实线)
与实验椭偏谱(虚线)的比较

FIG. 4 Experimental SE Spectra (Dash Line) and
Simulated SE Spectra (Full Line) Using Six-Layer
Model of Sample II.

碳含量较低, 第 4 层则对应于注入 C⁺ 分布的峰值, 其 β -SiC 晶粒最多, 尺寸相应也大。横截面 TEM 分析得到的各子层厚度也列于表 2 中。这与 SE 分析给出的各子层厚度基本相吻合。

4.3 β -SiC 埋层的光学常数

图 5 是 SE 法分析得到的 β -SiC 埋层的基本光学常数谱($n, k-E$ 曲线)。作为比较, 从文献中得到的 a-SiC^[16] 和 β -SiC^[17] 的基本光学常数谱也画在图 5 中。文献[17]只给出 β -SiC 在 350—700 nm (相应 3.5—1.7 eV) 范围的折射率谱。消光系数谱和波长小于 350 nm 范围的折射率谱至今没有数据。由图 5 可见, 在所测量的光子能量范围内, 我们获得的结果与文献中 a-SiC 和 β -SiC 的趋势相接近。但 n 值比文献中 a-SiC 和 β -SiC 的 n 值要小。 k 值在低能区域里无明显变化, 当 $E > 4.1$ eV 时, 样品 I 和 II 的 k 值均随光子能量的增大而增大。C⁺ 注入经退火后形成的 β -SiC, 其光学常数发生变化, 引起这些变化的物理

表 2 SE 和横截面 TEM 得到样品 III 中 SiC/Si 异质
结构的各子层厚度和主要成份的比较

Table 2 Measured Layer Thickness and Composition
of Sample III Using SE and Cross-Section TEM

SE	TEM
6nm(SiO ₂)	
42nm(c-Si)	40nm(c-Si)
30nm(64% c-Si+ 36% a-Si)	30nm(c-Si+ a-Si)
32nm(20% c-Si+ 80% β -SiC)	30nm(c-Si+ β -SiC)
158nm(β -SiC)	150nm(β -SiC)
105nm(60% c-Si+ 40% β -SiC)	100nm(c-Si+ β -SiC)

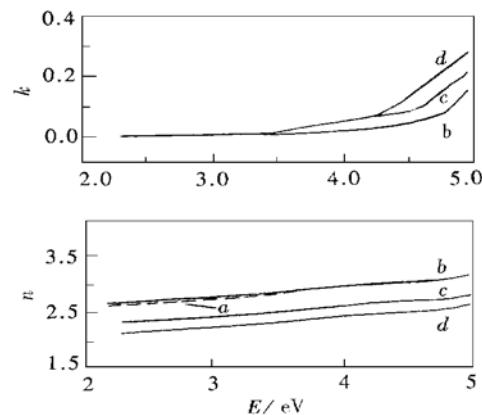


图 5 实验测量 β -SiC 的光学常数谱($n, k-E$ 曲线)与文献中 a-SiC 和 β -SiC 的结果的比较。a 曲线(点线): 文献[17]中 β -SiC 的结果; b 曲线: 文献[16]中 a-SiC 的结果; c 曲线: 样品 II 中 β -SiC 的实验结果; d 曲线: 样品 I 中 β -SiC 的实验结果。

FIG. 5 Optical Constants n and k Spectra of β -SiC and a-SiC Measured in This Work and by Other Authors. Curve a of β -SiC Taken From Ref. 17(Dash Line); Curve b of a-SiC Taken from Ref. 16; Curve c of Buried β -SiC in Sample II Obtained by Fitting the SE Experimental Spectra; Curve d of Buried β -SiC in Sample I Obtained by Fitting the SE Experimental Spectra.

原因是什么? 究竟是注入杂质, 抑或是某些结构特征(如二次缺陷), 有待进一步研究。这里提出一些可能的解释。C⁺注入硅形成的SiC为无定形态, 高温退火后, 虽能向晶态 β -SiC转化。但晶格状态与文献[17]中液相外延制备的 β -SiC是有差别的。类似于无定形硅^[18], 无定形 β -SiC的存在可使n值减小,k值增大。而且, 离子注入形成的损伤及微空洞, 同样可引起n,k值的变化^[19]。

另外, 图5还表明, 不同注入条件的样品, β -SiC的光学常数谱并不重合。这是因为光学常数是一个结构灵敏的量。它不仅随光子能量的变化而变化, 而且也随结构的改变而改变。注入条件不同, 结构会有差异, 因而光学常数谱也发生变化。

5 结论

本文首次用椭偏光谱法研究了两种能量的C⁺注入单晶硅经退火后形成的SiC/Si异质结构。利用多层膜模型和Bruggeman有效介质近似, 通过计算机拟合测量数据, 求出了SiC/Si异质结构各子层的厚度、主要成份及 β -SiC埋层的光学常数谱。SE法得到的结果同XPS和横截面TE表征技术的测量结果一致, 表明SE法能有效地表征SiC/Si异质结构, 结果准确。由于SE法对样品无破坏作用, 且测量简便、灵敏度高、重复性好、能同时给出各子层的厚度、光学常数和组份等诸多参量。它是一种富有实用价值的表征方法, 必将在SiC/Si异质结器件开发研究中发挥一定的作用。

参 考 文 献

- [1] T. Kimura, S. Kagiya and S. Yugo, Thin Solid Film, 1982, **94**: 191—198.
- [2] 严辉, 陈光华, 黄世平, 郭伟民, 物理学报, 1997, **46**: 2274—2279 [YAN Hui, CHEN Guang-hua, S. P. Wong and R. W. M. Kwok, Acta Physica Sinica, 1997, **46**: 2274—2279 (in Chinese)].
- [3] J. L. Freeouf, Appl. Phys. Lett., 1988, **53**: 2426—2428.
- [4] 梁中宁, 莫党, 卢殿通, 半导体学报, 1989, **10**(2): 132—140 [LIANG Zhongning, MO Dang and LU Diantong, Chinese Journal of Semiconductors, 1989, **10**(2): 132—140 (in Chinese)].
- [5] Z. Liang and D. Mo, Appl. Phys. Lett., 1988, **52**: 1050—1052.
- [6] J. Vanhelmont, H. E. Maes and A. De Veirman, Appl. Phys. Lett., 1989, **65**: 4454—4456.
- [7] D. Chen, W. Y. Cheung and S. P. Wong, Nucl. Instr. and Meth. B, 1999, **148**: 589—594.
- [8] 朱德瑞, 赖天树, 李秋俊, 莫党, 中山大学学报(自然科学版), 1997, **36**(4): 31—37 [ZHU Derui, LAI Tianshu, LI Qiuju and MO Dang, Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatse, 1997, **36**(4): 31—37 (in Chinese)].
- [9] 莫党, 固体光学, 北京: 高等教育出版社, 1996, ch. 10 [MO Dang, Solid Optics, Beijing: High Education Press, 1996, ch. 10 (in Chinese)].
- [10] M. Born and E. Wolf, Principles of Optics, 6th Ed., Pergamon Press, 1980, ch. 1.
- [11] D. E. Aspnes, Thin Solid Film, 1982, **2**: 249.
- [12] 李秋俊, 莫党, 中山大学学报(自然科学版), 1998, **37**(6): 35—39 [LI Qiuju and MO Dang, Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatse, 1998, **37**(6): 35—39 (in Chinese)].
- [13] D. Chen, S. P. Wong, W. Y. Cheung, W. Wu et al., Appl. Phys. Lett., 1998, **72**: 1926—1928.
- [14] H. R. Philipp and D. F. Edwards, Handbook of Optical Constants, San Diego, 1985, 547, 571, 719.
- [15] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang and N. B. Min, Appl. Phys. Lett., 1995, **66**: 2382—2384.
- [16] W. J. Choyke and Edward. D. Palik, Handbook of Optical Constants, San Diego, 1985, 586—588.
- [17] S. A. Alterovitz and J. A. Woollam, Handbook of Optical Constants II, San Diego, 1991, 705—708.
- [18] 陈树光, 叶贤京, 莫党, 半导体学报, 1982, **3**(1): 23—29 [CHEN Shuguang, YE Xianjing and MO Dang, Chinese Journal of Semiconductors, 1982, **3**(1): 23—29 (in Chinese)].
- [19] I. Webman, J. Jortner and M. H. Cohen, Phys. Rev. B, 1977, **15**: 5712—5716.