

不同剂量 C 离子注入 Si 单晶中 $Si_{1-x}C_x$ 合金的形成及其特征

王引书¹⁾ 李晋闽²⁾ 金运范³⁾ 王玉田²⁾ 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)

(2000 年 2 月 26 日收到, 2000 年 6 月 13 日收到修改稿)

室温下在单晶 Si 中注入(0.6—1.5)%的 C 原子, 利用高温退火固相外延了 $Si_{1-x}C_x$ 合金, 研究了不同注入剂量下 $Si_{1-x}C_x$ 合金的形成及其特征. 如果注入 C 原子的浓度小于 0.6%, 在 850—950 °C 退火过程中, C 原子容易与注入产生的损伤缺陷结合, 难于形成 $Si_{1-x}C_x$ 合金相. 随注入 C 原子含量的增加, C 原子几乎全部进入晶格位置形成 $Si_{1-x}C_x$ 合金, 但如果注入 C 原子的浓度达到 1.5%, 只有部分 C 原子参与形成 $Si_{1-x}C_x$ 合金. 升高退火温度, $Si_{1-x}C_x$ 合金相基本消失.

关键词: $Si_{1-x}C_x$ 合金, 离子注入, 固相外延

PACC: 6170 T, 8110 J, 7280

1 引 言

人们对于 C 离子注入 Si 单晶中的损伤及晶格的恢复进行了广泛的研究^[1-3], 但直到 Si 和 Ge 的合金化拓宽了 Si 基材料的能带范围, 人们才开始意识到在 Si 中掺入 C 可以形成类似于 $Si_{1-y}Ge_y$ 的 $Si_{1-x}C_x$ 合金. 但由于 C 在 Si 中的溶解度很小, 约为 $3.5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 另外, 与 Ge 原子相比, C 原子与 Si 原子的共价半径相差更大, C 原子在 Si 中产生的晶格畸变更大. 随 C 含量的增加, Si, C 之间趋向于形成稳定的 SiC 相, $Si_{1-x}C_x$ 合金的生长存在相当大的难度. 与 $Si_{1-y}Ge_y$ 相比, 对 $Si_{1-x}C_x$ 合金的研究较晚. 1990 年 Posthill 等人^[4]首次在 Si 衬底上用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法生长了 C 含量为 3.5% 的 $Si_{1-x}C_x$ 合金. 此后无论在基础研究还是应用方面, $Si_{1-x}C_x$ 合金的生长及其性能方面的研究受到广泛关注^[5-7].

离子注入后的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^[8,9], 并且离子注入能够精确控制注入的 C 含量, 是生长 $Si_{1-x}C_x$ 合金较好的方法. 本工作在单晶 Si 中注入不同剂量的 C 离子后, 固相外延了 $Si_{1-x}C_x$ 合金, 研究 $Si_{1-x}C_x$ 合金

的特征及合金的形成与注入剂量的关系.

2 实验方法

实验中样品选用 p 型单晶 Si(100), ¹²C 离子的注入在 120 kV 的加速器上完成. 为消除沟道效应, 注入过程中束流以 8° 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, 使样品的温度低于 50 °C. 注入离子的剂量和剂量率列于表 1. 固相外延生长采用快速热退火工艺, 退火温度为 950—1050 °C. 退火前后用双晶 X 射线衍射的 $\theta-2\theta$ 扫描模式和 Raman 光谱的背散射配置分析了注入样品中缺陷的恢复及 $Si_{1-x}C_x$ 合金材料的特征.

表 1 样品的离子注入条件

样品	C ⁺ 剂量率/(ions/cm ² ·s)				最高 C 浓度 (TRIM)at%
	120 keV	80 keV	120 keV	80 keV	
1A	1.25×10^{16}	5.0×10^{15}	4.0×10^{12}	2.0×10^{12}	1.5
2A	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

3 结果与讨论

图 1 为 3A 样品退火前及 1A—3A 样品在

850 °C 退火 30 s 后的 (004) 双晶 X 射线衍射谱. 退火前 3A 样品中只在 Si (004) 基体衍射峰的小角度位置出现一较宽的晶格畸变衍射峰, 畸变区域的晶格常数大于 Si 的晶格常数. 这是由于离子注入过程中, 注入离子与基体原子发生碰撞, 基体原子离开其晶格位置, 留下空位与间隙原子, 被碰撞的原子从入射离子获得能量, 继续与周围原子碰撞产生大量的空位与间隙原子, 形成损伤区域, 同时入射离子在碰撞过程中损失能量, 最终停留在基体中. 室温下注入的 C 原子大部分位于间隙位置, 碰撞形成的间隙 Si 原子和注入的处于间隙位置的 C 原子都使周围基体晶格膨胀, 在双晶 X 射线衍射谱中的小角度位置, 出现了损伤引起的晶格膨胀畸变的衍射. 850 °C 退火 30 s 后, 3A 样品的衍射谱中出现了位于基体衍射峰两侧的一系列振荡峰. 2A 样品的衍射谱中也出现了一系列的振荡峰, 但振荡峰位于基体衍射峰的高角度位置, 另外, 高角度位置的峰距离基体衍射峰的角距离更大; 1A 样品退火后的双晶 X 射线衍射谱与 2A 样品的相似, 但高角度位置的峰距离基体衍射峰的角距离略大. 由于 C 原子的共价半径小于 Si 原子的共价半径, 如果 C 原子位于 Si 中的间隙位置, 其周围的晶格膨胀, 如果 C 原子位于替代位置, 与 Si 形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 则周围的晶格必然收缩, 晶格的收缩使在基体衍射峰的高角度位置出现相应的衍射峰, 该衍射峰与基体衍射峰之间的角距离的大小与晶格的相对收缩成正比, 即与处于替代位置的 C 原子含量成比例. 3A 样品 850 °C 退火

后, 衍射峰位于基体衍射峰的两侧, 表明离子注入的损伤并没有完全消除, 利用掺杂引起的晶格畸变^[10], 由高角度位置的衍射峰位与基体衍射峰之间的最大角距离计算的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中的 C 含量为 0.09%, 远小于注入 C 的最高浓度, 这表明 3A 样品退火后几乎没有形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金. 2A 样品 850 °C 退火后只在基体衍射峰的高角度位置出现了衍射峰, 表明其中注入损伤基本恢复, 由最大角距离计算的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中的 C 含量为 0.95%, 与注入的 C 原子的浓度相当, 即退火后 C 原子几乎全部进入晶格位置形成了合金相. 1A 样品与 2A 样品退火后的衍射谱相似, 最大角距离接近, 表明其 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中的 C 含量与 2A 样品的接近, 但 1A 样品中注入的 C 原子的浓度是 2A 样品的 1.5 倍, 1A 样品退火后仍有部分 C 原子位于间隙位置.

100 keV 的 C 离子注入 Si 中的非晶化剂量约为 1×10^{16} ions/cm²^[3]. 3A 样品的注入剂量小于非晶化的剂量, 注入过程将形成一些镶嵌在 Si 基体中的损伤畸变区域, 而不是损伤叠加的非晶区. 在 850 °C 退火过程中, 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 2A 样品注入的损伤约是 3A 的 2 倍, 与 C 离子注入 Si 中非晶化所需的损伤剂量接近. 在 2A 样品中, 将形成非晶化的区域. 在 850 °C 退火过程中, 结晶首先由晶体/非晶的界面开始^[3], 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. 固相外延过程中, C 原子的掺入量受到界面应力及 C 原子在界面停留时间的限制. 随界面应力的增大, C 原子的掺入量将增大, 但界面应力超过一定程度, 反而不利于 C 原子的掺入^[8]. 1A 样品的注入剂量是 2A 样品的 1.5 倍, 固相外延过程中的界面应力较大, 部分 C 原子不能进入晶格位置形成合金相, 即离子注入剂量超过一定值, 进入晶格位置的 C 原子将达到饱和.

从以上的结果可以看出, C 离子注入单晶 Si 中 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成与注入 C 离子的剂量大小, 即注入产生的损伤和 C 原子浓度大小密切相关. 如果注入 C 离子的剂量小于使 Si 单晶非晶化的剂量时, 注入 C 离子之前对注入区的非晶化可以减小或抑制退火过程中 C 原子与损伤缺陷的结合, 有利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成.

离子注入的 C 原子浓度在空间存在一分布, 固相外延过程中也会引起 C 原子的再分布, 形成 C 原子浓度不同的合金区域, 即形成畸变不同的区域, 畸

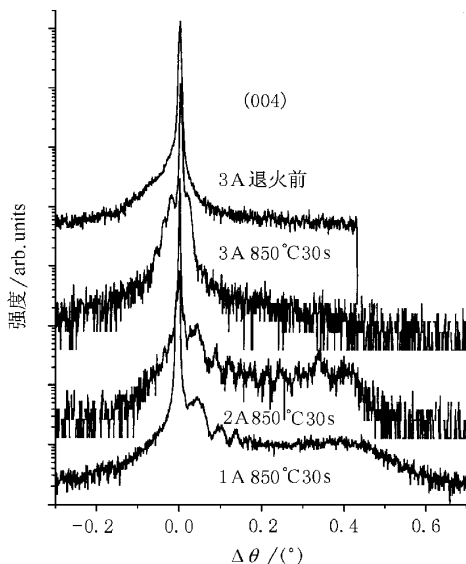


图 1 3A 样品退火前和 1A—3A 样品在 850 °C 退火 30 s 后的双晶 X 射线衍射谱

变的分布将形成晶面间距不等的调制区,在 X 射线衍射谱上出现如 2A 样品中的一系列的峰.

图 2 和图 3 为 1A—3A 样品的 950 和 1050 °C 退火 30 s 后的 (004) 双晶 X 射线衍射谱,与 850 °C 退火后的衍射谱相比,950 °C 退火后 1A 和 2A 样品中合金的衍射峰向基体衍射峰有微小的位移,3A 样品的衍射谱没有明显的变化;而 1050 °C 退火后,1A 和 2A 样品中高角度位置合金的衍射峰几乎消失,3A 样品中损伤缺陷的衍射消失,并且在高角度位置出

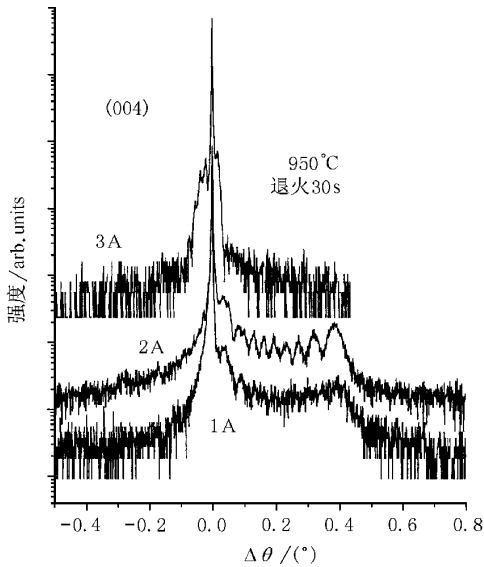


图 2 1A—3A 样品在 950 °C 退火 30 s 后的双晶 X 射线衍射谱

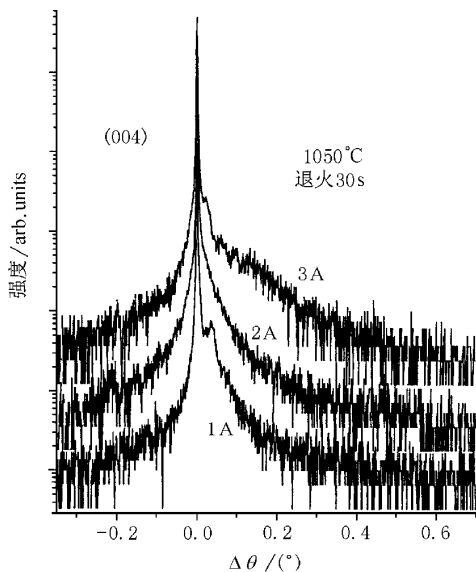


图 3 1A—3A 样品在 1050 °C 退火 30 s 后的双晶 X 射线衍射谱

现明显的晶格收缩引起的衍射,但衍射峰较宽.这表明 950 和 850 °C 退火的效果基本相同,但 1050 °C 退火后,3A 样品中与缺陷结合的部分 C 原子进入晶格位置,形成了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金,但也形成大量的缺陷.而 2A 和 1A 样品在退火过程中几乎没有形成合金相,由于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金是一种亚稳相,高温退火可能形成富 C 相或 SiC.为减少其他相的形成,生长合金的退火温度应该低于 1050 °C.

如果 C 原子进入晶格位置形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金,在 Raman 光谱的 605 cm^{-1} 频移的位置将出现合金的 Si-C 区域振动模.为确定退火过程中是否形成了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金,对 950 和 1050 °C 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 °C 退火后几乎观察不到 Si-C 的振动模,而 2A 和 1A 样品在 950 °C 退火后 Si-C 的振动模较强.这表明 950 °C 退火 30 s 后 2A 和 1A 样品中都形成了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金相,而 3A 样品中几乎没有形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金.1050 °C 退火 30 s 后,1A 样品中 Si-C 振动模消失.这与双晶 X 射线衍射的结果一致.

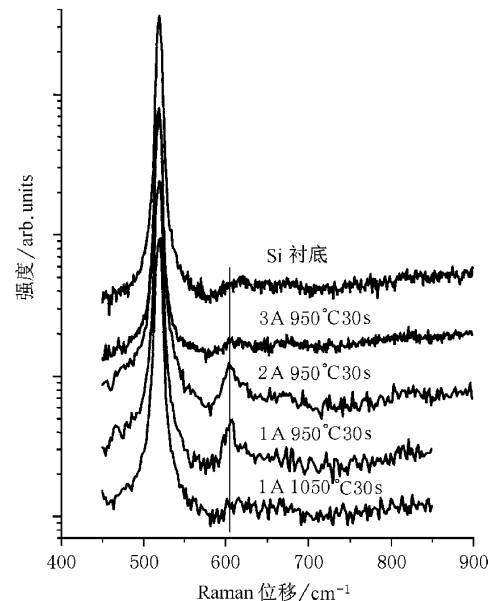


图 4 单晶 Si 和 1A—3A 样品退火后的 Raman 光谱

4 结 论

利用离子注入和高温退火的方法可以在 Si 单晶中生长 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金. $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成不仅依赖于 C 离子的注入剂量,还与退火温度密切相关.如果注入的 C 原子的剂量小于使 Si 非晶化的剂

量,在退火过程中 C 原子容易与缺陷结合,不利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成,注入前对 Si 的非晶化将有利于合金的生长.如果注入的 C 离子产生的损伤可以使单晶 Si 非晶化,退火过程中 C 原子容易进入晶格位置形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金,但如果注入的 C 离子浓度太高,晶体/非晶的界面应变太高反而抑制部分 C 原子进入晶格位置参与形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金. $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金是一种亚稳相,生长过程中退火温度应低于 $1050\text{ }^\circ\text{C}$.

- [1] S. Chevachorenkul, J. R. Ilzhoef, D. Feijóo, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 1434.
- [2] H. Wong, J. Lou, N. W. Choung, E. P. Kvam, K. M. Yu, D. A. Olson, J. Washburn, *Appl. Phys. Lett.*, **57**(1991), 798.
- [3] W. J. Taylor, T. Y. Tan, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3336.
- [4] B. Posthill, R. A. Rudder, S. V. Hattangady, G. G. Fountain, R. J. Markunas, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 734.
- [5] K. Brunner, K. Eberl, W. Winter, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 303.
- [6] K. Rim, T. O. Mitchell, D. V. Singh, J. L. Hoyt, J. F. Gibbons, G. G. Fountain, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 2286.
- [7] H. J. Osten, E. Bugiel, K. Pressel, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997), 231.
- [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), p. 133.
- [9] J. W. Strane, S. R. Lee, H. J. Stein, S. T. Picraux, J. K. Watanabe, J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 637.
- [10] Y. T. Wang, N. F. Chen, H. J. He, L. Y. Lin, *Chin. J. Semicond.*, **19**(1998), 274 [in Chinese] 王玉田、陈诺夫、何宏家、林兰英, *半导体学报*, **19**(1998), 274.

THE FORMATION AND CHARACTERISTICS OF $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ALLOYS IN Si CRYSTALS BY MEANS OF IMPLANTATION OF C IONS WITH DIFFERENT DOSES

WANG YIN-SHU¹⁾ LI JIN-MIN²⁾ JIN YUN-FAN³⁾ WANG YU-TIAN²⁾ LIN LAN-YING²⁾

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

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

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

(Received 26 February 2000; revised manuscript received 13 June 2000)

ABSTRACT

Carbon ions with concentration of (0.6—1.5)% were implanted into silicon crystals at room temperature and $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys were grown by solid phase epitaxy with high temperature annealing. The formation and characteristics of $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys under different implanted carbon doses were studied. If the implanted carbon atom concentration was less than 0.6%, carbon atoms would tend to combine with the defects produced during implantation and it was difficult for $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys to form during annealing at $850\text{—}950\text{ }^\circ\text{C}$. With the increase of implanted C concentration, almost all implanted carbon atoms would occupy substitution positions to form $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys, but only part of implanted carbon atoms would occupy the substitution position to form $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys as the implanted dose increased to 1.5%. Most $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloy phases would vanish as the annealing temperature was increased higher.

Keywords: $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloy, ion implantation, solid phase epitaxy

PACC: 6170 T, 8110 J, 7280