

预注入对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响

王引书¹⁾ 李晋闽²⁾ 王衍斌³⁾ 王玉田²⁾ 孙国胜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 9 月 21 日收到, 2001 年 2 月 23 日收到修改稿)

室温下在单晶 Si 中注入(0.6—1.5)at% 的 C 原子, 部分样品在 C 离子注入之前在其中注入 $^{29}\text{Si}^+$ 离子产生损伤, 然后在相同条件下利用高温退火固相外延了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 研究了预注入对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响. 如果注入 C 离子的剂量小于引起 Si 非晶化的剂量, 在 950℃ 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, 预注入形成的损伤有利于合金的形成. 随着 C 离子剂量的增大, 注入产生的损伤增强, 预注入反而不利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成, 但当注入 C 原子的浓度超过固相外延的溶解度时, 预注入的影响可以忽略. 退火温度升高到 1050℃, 无论预注入还是未预注入样品, C 含量低的合金相仍然保留, 而 C 含量高的合金相大部分消失.

关键词: 离子注入, 固相外延, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金

PACC: 6170T, 8110J, 7280

1 引 言

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 可以形成类似于 $\text{Si}_{1-y}\text{Ge}_y$ 的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金. $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ 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, 两种材料的组合可以提供 Si 基电子器件的新应用领域^[1]. 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 中产生的晶格畸变也更大. 随着 C 含量的增加, Si、C 之间趋向于形成稳定的 SiC 相, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的生长存在相当大的难度^[2]. 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^[3], 是生长 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金比较好的方法. 离子注入后固相外延 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金时, 一般先将注 C 区域非晶化^[4], 但对预注入对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响并未深入研究.

本工作在注入 C 离子之前, 部分 Si 样品中预注入 $^{29}\text{Si}^+$ 离子产生损伤, 部分样品中预先未注入 $^{29}\text{Si}^+$, 然后在相同条件下在两种 Si 样品中同时注入 $^{12}\text{C}^+$ 离子, 利用高温退火固相外延了 C 原子含量不同的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 研究了预注入引进的损伤对

$\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响.

2 实验方法

实验中样品选用 p 型单晶 Si(100), 在注入 C^+ 离子之前, 部分 Si 样品(B 类)中预注入 $^{29}\text{Si}^+$ 产生损伤, 部分样品(A 类)预先未注入 $^{29}\text{Si}^+$, 然后在相同条件下在两种样品中同时注入 $^{12}\text{C}^+$ 离子. 为消除沟道效应, 注入过程中束流以 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, 使注入过程中样品的温度低于 50℃. 所有预注

表 1 注入 C^+ 离子的剂量、TRIM 程序计算的注入 C 的最高含量及 Kelires^[5]理论计算的退火形成的合金相中的 C 含量

样 品	C^+ 剂量(ion/cm^2)		TRIM	最高 C 含量/at%	
	120 keV	80 keV		Kelires ^[5]	
				950℃	1050℃
1A -	1.25×10^{16}	5.0×10^{15}	1.5	1.11	0.10
1B 预注入	1.25×10^{16}	5.0×10^{15}	1.5	1.11	0.10
2A -	8.3×10^{15}	3.3×10^{15}	1.0	1.09	-
2B 预注入	8.3×10^{15}	3.3×10^{15}	1.0	0.99	0.20
3A -	5.0×10^{15}	2.0×10^{15}	0.6	0.05	0.37
3B 预注入	5.0×10^{15}	2.0×10^{15}	0.6	0.64	0.54

入样品中注入的 $^{29}\text{Si}^+$ 离子的剂量和剂量率一致,分别为 $2.0 \times 10^{15} \text{ ion} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $5.7 \times 10^{11} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $^{12}\text{C}^+$ 离子的剂量率对所有样品保持一致,120和80 keV的 $^{12}\text{C}^+$ 的剂量率分别为 4.0×10^{12} 和 $2.0 \times 10^{12} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. $^{12}\text{C}^+$ 离子的注入剂量列于表1.固相外延生长采用快速热退火工艺.退火前后用双晶X射线衍射($\text{CuK}\alpha$)和Raman光谱分析了注入样品中缺陷的恢复及 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金材料的生长特征.

3 结果及讨论

3.1 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金及其双晶X射线衍射特征

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,留下大量的空位和间隙原子,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.图1为TRIM程序计算的注入的C原子和Si原子的浓度及注入离子产生的损伤的深度分布.其中1A和2B,2A和3B样品的损伤及其深度分布在C离子沉积区域非常接近.

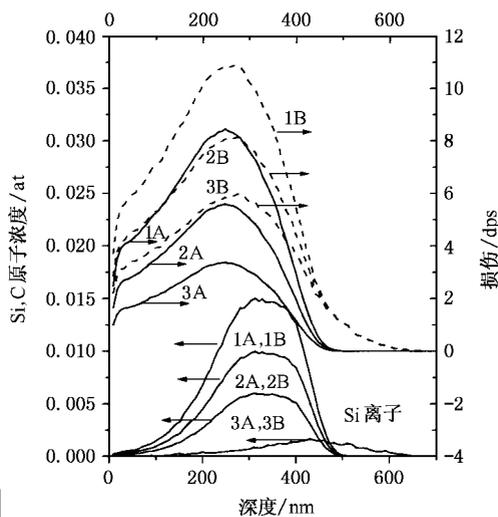


图1 TRIM程序计算的注入的C、Si原子的浓度及其产生的损伤的深度分布

图2为 950°C 快速热退火30s后不同样品的(004)双晶X射线衍射谱,其中最强的峰为Si基体的衍射峰,位于Si基体衍射峰两侧的峰是晶格畸变的衍射.如果退火过程中碰撞形成的损伤没有恢复,注入的C原子仍位于间隙位置,将使周围基体的晶格膨胀,在基体双晶X射线衍射峰的小角位置出现如图2中3A样品的低角度位置的峰,如果退火过程

中C原子进入晶格位置,与Si形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金,由于C原子的共价半径小于Si原子的共价半径,将引起周围晶格的收缩,在基体衍射峰的高角度位置将出现晶格收缩畸变的衍射峰,该衍射峰与基体衍射峰之间的角距离的大小与合金所受的应力(应变)的大小成比例,也就是与合金中C原子的含量成比例.

从图2可以看出,1A和1B样品退火后的双晶X射线衍射谱几乎完全相同,在基体衍射峰的高角度位置出现了晶格收缩畸变的衍射,这表明 950°C 快速热退火30s后1A和1B样品中都形成了合金相,并且合金相中C的含量基本一致.2A和2B样品退火后其中也都出现了晶格收缩畸变的衍射,但2A样品中的畸变比2B样品中的略大,即2A样品中相应合金相中的C含量略高.3A和3B样品退火后的衍射谱差别很大,3A样品中晶格收缩畸变的衍射很小,而3B样品晶格收缩的畸变非常明显,显然,3B样品退火后形成了C含量较高的合金相,而3A样品中几乎没有形成合金相.这些现象表明预注入对合金相形成的影响与注入C离子剂量和注入过程产生的损伤的大小密切相关.

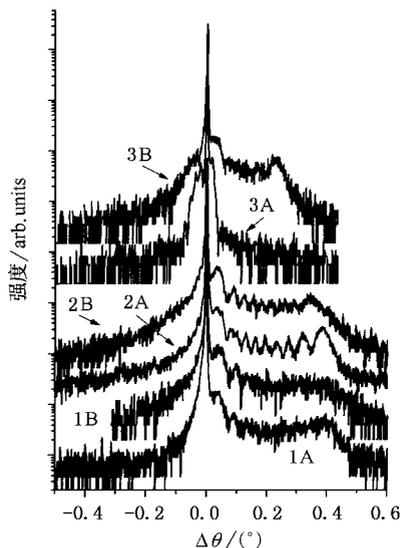


图2 950°C 快速热退火30s后样品的(004)双晶X射线衍射谱

对于1A、2A和3A样品中C离子注入后合金相的形成在文献[6]中已经作了讨论,C离子注入3A样品中的剂量小于引起Si非晶化的剂量,在退火过程难于形成合金相,而2A样品的剂量接近非晶化的剂量,注入的C完全参与形成合金相,注入1A样品的C离子的剂量较大,退火过程只有部分C形成

合金相.从图 1 可以看出,3B 和 2A 样品中损伤的大小及其分布在 C 离子沉积区域几乎完全一致,显然,预注入和 C 离子注入过程产生的损伤在 3B 样品中形成了非晶区域,因此在退火过程中容易形成合金相.为便于比较,表 1 也给出利用 TRIM 程序计算的注入 C 原子的含量和利用 Kelires^[5]理论计算的合金中的 C 含量.3B 样品合金中的 C 含量与注入的 C 含量一致,表明注入的 C 原子基本上全部形成合金相.从表 1 和图 2 看出,2B 样品中参与形成合金相的 C 比 2A 样品中的少,显然预注入不利于其中合金相的形成.1A 和 1B 样品的衍射谱基本一致,合金相中的 C 含量小于注入的 C 含量,预注入对 1B 样品中合金相的形成影响甚微. Strane 等人^[4]由固相外延 X 射线衍射谱得出 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金相中 C 的最大溶解度为 $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 2A 和 2B 样品中注入的 C 浓度约为 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,小于固相外延的溶解度,原则上在适合的退火条件下 C 原子能够全部参与合金相的形成.显然 2B 样品中的 C 含量比 2A 样品中的小,是由于预注入产生的缺陷在退火过程中不容易消除,有可能与少量的 C 结合形成团簇.1A 和 1B 样品中注入的 C 含量为 $7.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,大于固相外延的溶解度,退火过程中 C 原子不可能全部参与合金相的形成,一部分 C 原子仍会以间隙原子的形式存在或与其他缺陷形成团簇.由于 C 原子在 Si 产生的畸变很大,在 C 浓度高于固相溶解度时,预注入的效应可以忽略.

为研究高温退火过程合金的特点,对样品在 1050°C 退火 30 s,其双晶 X 射线衍射谱如图 3 所示.1A 和 1B 样品的衍射谱完全一致,与 950°C 退火相比,离基体衍射峰较远的高角度位置合金的衍射峰向基体衍射峰靠拢,离基体衍射峰较近的合金的衍射峰强度略有增强,表明 C 含量较高的合金相消失,而 C 含量小的合金相增多,但预注入效应可以忽略.2A 样品和 2B 样品的衍射谱相差比较明显,2A 样品退火合金相的衍射几乎消失,而 2B 样品与 1A 和 1B 退火过程的演变一致,C 含量高的合金相消失,C 含量低的合金相增多,并且合金中 C 含量比 1A 和 1B 样品中的高.3A 和 3B 退火过程中的演变相差较大,3B 样品退火后的 C 含量略微减小,而 3A 样品退火后进入晶格位参与形成合金相的 C 增多.这是由于高温退火过程中,一方面 C 含量高的合金不稳定,其中 C 原子将离开晶格位置,另一方面离子注入的 C 原子在空间存在分布(图 1),C 原子将

由高浓度区域向低浓度区域扩散,使 1A,1B 和 2B 样品中高 C 含量的合金消失的同时,低 C 含量的合金相增多.合金的应力越大,高温退火过程中应力释放更快^[7].2A 样品 950°C 退火后,C 原子全部位于晶格位置,合金中的应力较大,而 1A,1B 和 2B 样品中部分 C 原子位于间隙位或以缺陷团簇的形式存在,使部分应力释放, 1050°C 退火过程应力的释放比 2A 样品的缓慢.3B 样品中注入的 C 含量较小,形成合金的应力比其他样品中的小,应力的释放更缓慢.3A 样品 950°C 退火后 C 原子主要以缺陷团簇的形式存在,高温退火过程中,C 原子将从团簇中溶解进入晶格位置^[8],出现合金相.

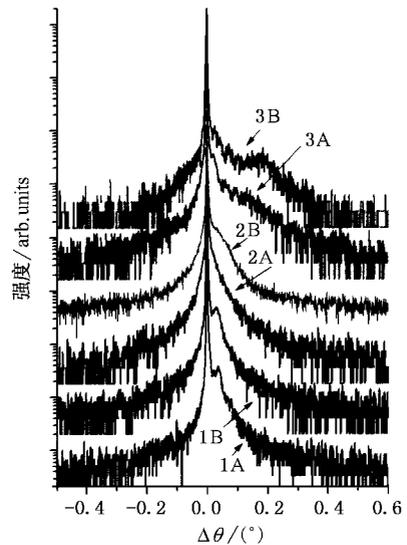


图 3 1050°C 快速热退火 30 s 后样品的(004) 双晶 X 射线衍射谱

3.2 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的 Raman 散射

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 605 cm^{-1} 位移的位置将出现合金的 Si-C 局域振动模^[9].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,对不同温度下退火 30 s 的样品进行了 Raman 光谱分析,其结果如图 4 所示.为便于比较,图 4 也给出 Si 样品的 Raman 光谱.从图 4 可以看出,3A 样品在 950°C 退火后几乎观察不到 Si-C 的振动模,3B 样品在 950°C 退火后观察到 Si-C 的振动模,而 2A,2B 和 1A,1B 样品 Si-C 的振动模较强.这表明 950°C 退火 30 s 后,3B,2A 和 2B,1A,1B 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;另外,随着 C 含量的增加, Si-C 振动模的强度增大. 1050°C 退火后,3B 样品中 Si-C 振动模

的强度与 950°C 退火的相比变化不明显,而 3A 样品中出现微弱的 Si-C 振动模,2A 样品中 Si-C 振动模消失.这与双晶 X 射线衍射得到的结果完全一致.

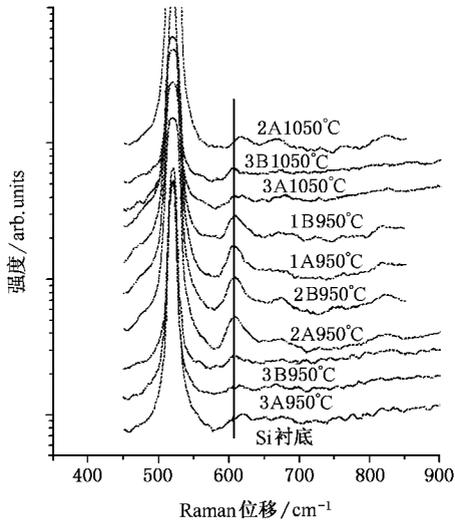


图 4 样品的 Raman 光谱

4 结 论

通过对预注入和未预注入样品中 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成及其特征的比较,认为预注入对 C 离子注入 Si 中 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金形成的影响与注入 C 离子的剂量密切相关.如果注入 C 离子的剂量小于引起 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,预注入形成的损伤有利于合金的形成,C 离子注入之前对样品的非晶化是必要的.当注入的 C 离子的剂量增大到足以产生非晶区时,预注入引进过多的损伤反而不利于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成,预先没必要对样品非晶化.如果注入的 C 原子浓度超过固相外延的溶解度,预注入的影响可以忽略,但合金的生长不完全,部分 C 原子将形成缺陷团簇.升高退火温度,C 含量高的合金相将消失,生长 C 含量较高的合金应选用较低的生长温度.



- [1] D. Chandrasekhar, J. McMurrin, D. J. Smith, J. Kouvetakis, L. D. Lorentzen, J. Menéndez, *Appl. Phys. Lett.*, **72**(1998), 2117.
- [2] W. J. Taylor, T. Y. Tan, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 3336.
- [3] S. J. Williams, Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electron Beams, edited by J. M. Poate, G. Foti, D. J. Jacobson(Plenum, New York, 1983), p. 133.
- [4] J. W. Strane, S. R. Lee, H. J. Stein, S. T. Picraux, J. K. Watanabe, J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 637.
- [5] P. C. Kelires, *Phys. Rev.*, **B55**(1997) 8785.

- [6] Y. S. Wang, L. M. Li, Y. F. Jin, Y. T. Wang, L. Y. Lin, *Acta Physica Sinica* **49**(2000) 2210 [in Chinese] 王引书、李晋闽、金运范、王玉田、林兰英, *物理学报* **49**(2000) 2210].
- [7] G. G. Fischer, P. Zaumseil, E. Bugiel, S. J. Osten, *J. Appl. Phys.*, **77**(1995), 1934.
- [8] C. Penn, S. Zerlauth, J. Stangl, G. Bauer, G. Brunthaler, F. Schäffler, *Appl. Phys. Lett.*, **71**(1997), 2172.
- [9] M. Melendez-Lira, J. Menendez, K. M. Kramer, M. O. Thompson, N. Cave, R. Liu, J. W. Christiansen, N. D. Theodore, J. J. Candellaria, *J. Appl. Phys.*, **82**(1997) A246.

THE EFFECTS OF PRE-IRRADIATION ON THE FORMATION OF $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ ALLOYS

WANG YIN-SHU¹⁾ LI JIN-MIN²⁾ WANG YAN-BIN³⁾ WANG YU-TIAN²⁾ SUN GUO-SHENG²⁾ 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 21 September 2000 ; revised manuscript received 23 February 2001)

ABSTRACT

Carbon ions were implanted into crystal Si to a concentration of (0.6—1.5)at% at room temperature. Some samples were pre-irradiated with $^{29}\text{Si}^+$ ions, while others were not pre-irradiated. Then the two kinds of samples were implanted with $^{12}\text{C}^+$ ions simultaneously, and $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys were grown by solid phase epitaxy with high-temperature annealing. The effects of pre-irradiation on the formation of $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys were studied. If the dose of implanted C ion was less than that for amorphizing Si crystals, the implanted C atoms would like to combine with defects produced during implantation, and then it was difficult for $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys to form after annealing at 950°C. Pre-irradiation was advantageous for $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloy formation. With the increase of C ion dose, the damage produced by C ions increased. Pre-irradiation was unfavorable for $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloy formation. If the implanted C concentration was higher than that for solid phase epitaxy solution, only part of the implanted C atoms form $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys and the effects of pre-irradiation could be neglected. As the annealing temperature was increased to 1050°C, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys in both pre-irradiated and unpreirradiated samples of low C concentration remained, whereas most part of $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ alloys in samples with high C concentration vanished.

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

PACC : 6170T, 8110J, 7280