

# 离子束合成钇硅化物的结构及红外谱特征<sup>\*</sup>

王文武 谢二庆 贺德衍<sup>†</sup>

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

(2001 年 10 月 11 日收到; 2002 年 5 月 1 日收到修改稿)

将稀土金属钇离子注入到 n 型单晶 Si(111) 中制备出钇硅化物埋层. 利用 x 射线衍射、卢瑟福背散射和傅里叶红外吸收谱测量分析了样品的结构、原子的埋层分布和振动模式. 结果表明, Y 离子在注入过程中已与基底中的 Si 原子形成了  $\text{YSi}_2$  结构相. 真空下的红外光辐照处理促使  $\text{YSi}_2$  择优取向生长, 埋层中 Si 与 Y 的平均原子浓度比由 2.4 下降为 2.0, 与六方  $\text{YSi}_2$  的化学计量比一致. 还给出了钇硅化物的特征红外吸收谱.

关键词: 钇硅化物, 离子注入, 红外光辐照处理, 特征红外光谱

PACC: 7820, 7830, 6170T

## 1. 引言

金属硅化物具有很高的电导率和良好的热稳定性, 作为欧姆接触和线路连接可以应用于大规模集成电路中. 因此, 相关的研究一直是材料科学和电子学界关注的课题之一. 已报道的研究工作的主要目的是要找到一种在 Si 基底上能够形成更低的肖特基势垒和有更完美界面的金属硅化物. 研究结果表明, 在 n 型单晶 Si 上, 铱(Ir)和 Ir 的硅化物所形成的势垒较高 (0.9 eV), Ni, Al, Ag, Cu 和 Au 的硅化物所形成的势垒要低一些 (0.7—0.8 eV), 铪 (Hf) 和钛 (Ti) 的硅化物所形成的势垒更低 (0.5—0.6 eV).

人们发现, 稀土金属硅化物在 n 型单晶 Si 上能够形成已知的最低的肖特基势垒 (0.3—0.4 eV)<sup>[1]</sup>, 而且它们的形成温度很低 (300—350 °C)<sup>[2]</sup>, 并具有很高的热稳定性<sup>[3]</sup>. 这些特点决定了它们是集成电路中理想的欧姆接触和线路连接材料<sup>[4]</sup>. 在众多稀土金属元素中, 钇(Y)尤其得到研究者的关注. 这是因为 Y 与 Si 所形成的具有六方结构的  $\text{YSi}_2$  与 Si 的晶格失配接近零 ( $\sim 0.0\%$ )<sup>[5]</sup>, 非常有利于它们之间的异质外延生长和完美界面的形成. 传统上用热蒸发辅助退火的方法制备稀土金属硅化物, 但所得到的材料品质较差. 与集成电路工艺相兼容的离子

注入技术是制备高质量稀土金属硅化物的一种理想的方法, 用这种方法不仅能够容易控制注入金属的剂量, 而且还可以形成硅化物埋层, 非常适于在电子工业中应用.

本文用金属蒸发真空弧 (MEVVA) 离子注入方法在 n 型单晶 Si(111) 上制备  $\text{YSi}_2$  化合物. 利用 x 射线衍射 (XRD)、卢瑟福背散射 (RBS) 和傅里叶红外 (FT-IR) 光谱对样品的结构和红外吸收特征进行了测量分析.

## 2. 实验

基底采用 (111) 晶向的 n 型单晶 Si 片 ( $\rho$  约  $8-10 \Omega \cdot \text{cm}$ ), 利用 MEVVA 离子注入方法将 Y 离子注入到其中. Y 离子的能量为 100 keV, 束流密度  $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 注入剂量  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ . 注入完成后, 对样品在真空下实施红外光辐照处理, 温度控制在 800 °C, 时间 30 min, 真空室的本底真空  $< 1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ .

用 HV Tandetron 型加速器进行了  $2.0 \text{ MeV}^4\text{He}^{2+}$  RBS 测量以确定硅化物层的厚度及 Y 原子在注入层中的浓度分布, 背散射测量角度为  $170^\circ$ . 用 SIE-MENS D5005 ( $\text{CuK}\alpha_1$  线) 型 x 射线衍射仪确定了样品的结构相, 采用掠角入射, 入射角为  $1.5^\circ$ . 用 System

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 69806005) 和甘肃省自然科学基金资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: hedy@lzu.edu.cn, 电话: (0931) 8912546(0), 传真: (0931) 8913554.

2000 型 Perkin-Elmer FT-IR 光谱仪测量了样品在远红外波段的红外吸收谱.

3. 结果与讨论

利用 XRD 谱仪首先测量了样品的结构. 图 1 是样品在红外光辐照处理前后测得的 XRD 谱. 可以看出, 在红外光辐照处理前样品中已形成了具有  $\text{AlB}_2$  结构的六方  $\text{YSi}_2$ , 这是由于在离子注入过程中高能量的 Y 离子使 Si 基底温度升高造成的. 实验发现, 当平均束流密度为  $50\mu\text{Acm}^{-2}$  时, 基底温度可升高至  $430^\circ\text{C}$  左右. 当样品经  $800^\circ\text{C}$  红外光辐照 30min 后, 源于 (101) 和 (112) 晶面的衍射峰强度增强, 而其他方向则明显减弱, 说明红外光辐照处理促使了  $\text{YSi}_2$  相的择优取向生长. 表 1 列出了  $\text{YSi}_2$  的 XRD 峰在红外光辐照处理前后的变化情况. 在晶化过程中, 晶粒的结晶取向很大程度上取决于晶面的表面能, 而  $\text{YSi}_2$  的 (101) 和 (112) 晶面的表面能较小, 所以, 红外光辐照处理后, 晶粒沿这些方向择优生长, 造成 XRD 谱中来自这些晶面的衍射峰强度增强.

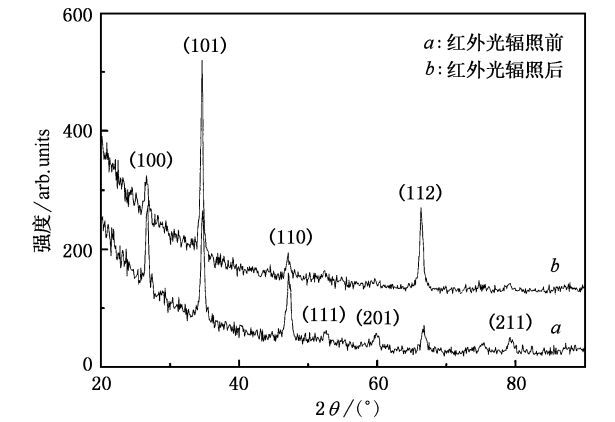


图 1 离子注入样品经  $800^\circ\text{C}$  红外光辐照 30min 前后的 XRD 谱

表 1 红外光辐照前后样品中  $\text{YSi}_2$  相的 XRD 峰及其强度变化

衍射峰	红外光辐照前 /%	红外光辐照后 /%
(100)	28	11
(101)	30	58
(110)	17	7
(111)	6	2
(201)	6	
(112)	8	22
(211)	5	

稀土金属与氧有很强的亲和力, 即使在高真空下加热处理也会在样品中形成少量氧化物<sup>[6]</sup>, 所以, 利用传统方法制备的  $\text{YSi}_2$  中总存在  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 在  $2\theta=28.8^\circ$  处呈现出较强的 XRD 峰. 但是图 1 中并没有观察到该衍射峰, 说明用离子注入并辅助红外光辐照后处理可以制备出几乎不含氧化物的硅化物埋层.

为了确定硅化物埋层的厚度和 Y 原子在注入层中的浓度分布, 对样品进行了 RBS 测量. 图 2 给出了样品经  $800^\circ\text{C}$  红外光辐照 30min 处理前后的 RBS 谱. RBS 测量结果进一步证实了在离子注入过程中基底中已形成了  $\text{YSi}_2$ .  $1.06\text{MeV}$  处的台肩和  $1.62\text{MeV}$  处的尖峰分别代表了埋层中 Si 和 Y 的位置及背散射产率. 利用 RUMP 模拟程序对图 2 进行了拟合<sup>[7]</sup>, 结果表明红外光辐照处理前 Y 原子在距 Si 基底表面 20nm 的深度与 Si 形成了厚度约为 40nm 的硅化物埋层, 埋层中 Y 原子的平均浓度为 29%, 低于  $\text{YSi}_2$  结构相化学计量比所要求的 33%. 因此, 埋层是由不连续的  $\text{YSi}_{2-x}$  组成. 红外光辐照处理后, 埋层中 Si 与 Y 的原子浓度比接近 2:1, 说明高温辐照促使 Y 原子与基底中的 Si 原子反应, 形成了连续的  $\text{YSi}_2$  埋层, 并提高了结晶质量.

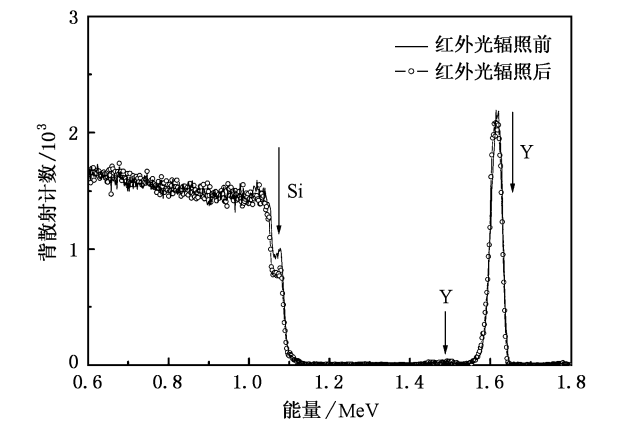


图 2 离子注入样品经  $800^\circ\text{C}$  红外光辐照 30min 前后的 RBS 谱

有关  $\text{YSi}_2$  红外吸收谱的研究还未见有报道. 为此, 我们从实验上测量了样品的红外吸收谱, 并从理论上对结果作了分析. 图 3 给出了样品在辐照处理前后的红外透过谱. 可以看出, 注入样品的红外谱表现出相当复杂的吸收特征. 将这些吸收峰与单晶 Si 和金属 Y 的吸收相比较, 并结合图 1 中的 XRD 结果可以推断它们应是  $\text{YSi}_{2-x}$  的红外特征吸收. 在  $800^\circ\text{C}$  下经过 30min 的红外光辐照处理后, 吸收谱发生了显著的变化. 表 2 总结了辐照处理前后吸收峰位的

变化情况. 辐照处理后中心位于 254, 325, 352 和 462 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰明显减弱甚至消失, 而位于 205, 217, 225, 276, 295, 384 和 420 $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰则增强. 中心位于 480 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰来自 Si 晶格振动所形成的 TO 带<sup>[8]</sup>.

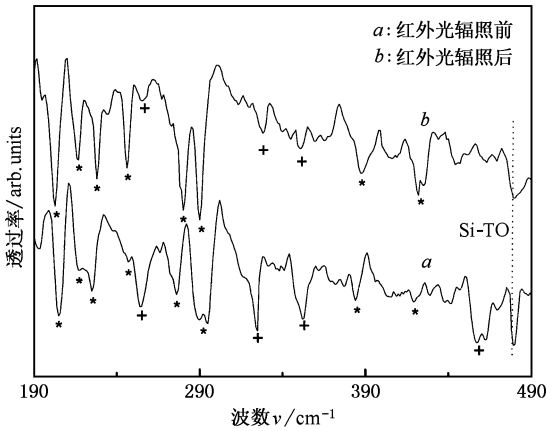


图3 离子注入样品经 800℃ 红外光辐照 30min 前后的红外透过谱(符号“\*”和“+”分别标记 YSi<sub>2</sub> 和 YSi 的吸收峰)

为了对上述吸收峰进行标定, 有必要进一步分析 YSi<sub>2</sub> 的生长过程. Alford 等人<sup>[9]</sup> 利用离子束辐照晶化的方法在 125—190 °C 的温度范围制备了亚稳相的斜方 YSi. 他们发现, 当温度  $\geq 205\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 动力学条件(包括原子的扩散系数及界面反应势垒等)占优的新相 YSi<sub>2</sub> 开始形成并迅速生长, 而已形成的 YSi 相则逐渐减少, 晶粒变小甚至消失. 可以认为类似的生长过程也发生在离子注入及其随后的红外光辐照处理过程中. 在离子注入过程中, 随着基底温度的升高, 开始可能形成了亚稳相 YSi, 但当基底达到较高的温度时, 大部分 YSi 与 Si 反应形成了 YSi<sub>2</sub>, 所以样品中 YSi<sub>2</sub> 成为主要的结构相, 而 YSi 则比较少以

至于 XRD 无法检测到. 在红外光辐照处理过程中, 上述竞争生长过程变得更为激烈, 样品中存在少量的亚稳相 YSi 与基底中的 Si 进一步反应形成了稳定的 YSi<sub>2</sub> 结构, 使 YSi 含量更少.

表2 红外光辐照前后样品的主要红外吸收峰位的变化

晶相	主要的吸收峰位/ $\text{cm}^{-1}$	
	辐照处理前	辐照处理后
YSi <sub>2</sub>	205, 217, 225, 276, 295, 384, 420	203, 217, 228, 280, 290, 388, 422
YSi	254, 325, 352, 462	255, 327, 351

与 XRD 信号是由样品晶体结构的长程序决定不同, 红外吸收源于原子间的振动, 是由晶体结构的短程序决定的. 所以, 在结构相的标定中, 红外吸收谱表现出更高的灵敏度, 利用红外吸收甚至可以探测出 3nm 厚的超薄材料中的相结构<sup>[9]</sup>. 可以认为图 3 中, 红外光辐照后中心位于 254, 325, 352 和 462 $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰的减弱甚至消失是由于亚稳相 YSi 减少引起的, 而中心位于 203, 217, 228, 280, 290, 388 和 422 $\text{cm}^{-1}$  的 7 个吸收峰均明显增强, 应对应主要结构相 YSi<sub>2</sub> 中的 Si-Y-Si 键的振动吸收.

4. 结 论

利用 MEVVA 离子注入方法在 Si (111) 基底上形成了不连续的 YSi<sub>2</sub> 六方结构相埋层. 在真空下通过红外光辐照处理, YSi<sub>2</sub> 埋层的结晶质量不仅有了很大的提高, 而且还促进了 YSi<sub>2</sub> 相的取向生长. RBS 测量结果显示, 红外光辐照处理后, 样品中形成了厚度约为 40nm 的连续的 YSi<sub>2</sub> 埋层. FT-IR 测量给出了 YSi<sub>2</sub> 的特征吸收谱.

[ 1 ] Tu K N, Thompson R D and Tsaur B Y 1981 *Appl. Phys. Lett.* **38** 626

[ 2 ] Suu H V, Petó G, Mezey G *et al* 1986 *Appl. Phys. Lett.* **48** 437

[ 3 ] Thomas O, Petersson C S and d'Heurle F M. 1991 *Appl. Surf. Sci.* **53** 138

[ 4 ] Maeda Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1651

[ 5 ] Alford T L, Borgesen P and Mayer J W 1991 *Appl. Phys. Lett.* **58** 1848

[ 6 ] Siegal M P, Kaatz F H and Graham W R 1989 *J. Appl. Phys.* **66** 2999

[ 7 ] Doolittle L K 1985 *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **5** 344

[ 8 ] Thompson R D, Tsaur B Y and Tu K N 1981 *Appl. Phys. Lett.* **38** 535

[ 9 ] Fenske F, Lange H, Oertel G *et al* 1996 *Mater. Chem. Phys.* **43** 238

# Structure and infrared absorption characterizations of yttrium silicides formed by ion beam synthesis<sup>\*</sup>

Wang Wen-Wu Xie Er-Qing He De-Yan

(*Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

(Received 11 October 2001; revised manuscript received 1 May 2002)

## Abstract

Buried hexagonal  $\text{YSi}_2$  layers were formed using 100 keV yttrium ions to a dose of  $1 \times 10^{18} \text{ Y}^+ \text{ cm}^{-2}$  implanted into (111) oriented silicon wafers by a metal vapor vacuum arc ion source. The structure and infrared absorption spectra of the compound layers have been investigated by x-ray diffraction (XRD), Rutherford backscattering spectrometry (RBS) and Fourier transform infrared (FT-IR) transmittance spectrometry. It was shown that  $\text{YSi}_2$  has been directly formed during the implantation. A tendency of preferred growth was found in the following process of infrared irradiation. RBS measurements revealed that, after infrared irradiation, the average atomic density ratio of Si to Y in the buried layers decreases from 2.4 down to around 2.0, which is close to the stoichiometry of hexagonal  $\text{YSi}_2$ . The characteristic vibration absorption spectra of the silicides have been obtained by FT-IR transmittance measurements.

**Keywords:** yttrium silicide, ion implantation, infrared irradiation treatment, characteristic infrared absorption spectrum

**PACC:** 7820, 7830, 6170T

<sup>\*</sup>Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69806005), and by the Natural Science Foundation of Gansu, China.