C 离子注入 Si 中 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成及其稳定性

王引书^① 李晋闽^② 金运范^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)

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, 研究了不同注入剂量下 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成及其在退火过程中的稳定性. 如果注入剂量小于引起 Si 非晶化的剂量, 850℃退火后, 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. 随着注入 C 离子剂量的增大, 注入产生的损伤增强, 容易形成 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 但注入的剂量增大到一定程度, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的应变将趋于饱和, 即只有部分 C 原子进入晶格位置形成合金相. $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金一旦形成, 在 950℃仍比较稳定, 而温度高于 1 000℃, 合金的应力将部分释放. 随着合金中 C 原子浓度的升高, 合金的稳定性变差.

关键词 离子注入 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的稳定性

Ge 和 Si 之间的合金化, 即 Ge 和 Si 之间形成的 $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ 固溶体, 拓宽了 Si 基材料的能带范围. Si 中掺入 C 可以形成类似于 $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ 的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金. $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金是 C 原子随机地取代 Si 中的 Si 原子形成. C 原子与周围的 Si 原子以四面体键结合. $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ 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]. $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金与 $\text{Ge}_y\text{Si}_{1-y}$ 合金不同的是 Si 和 Ge 互溶, 而 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. 随着 C 含量的增加, C 和 Si 之间趋向于形成稳定的 SiC, $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的生长存在相当大的难度. 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^[2~4], 但对 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的研究比较晚. Posthill 等人^[5]首次在 Si 衬底上用等离子体增强的 CVD 方法生长了 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均受到广泛关注^[6,7].

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 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金比较好的方法. 本工作利用离子注入方法在 Si 中掺入原子浓度为 0.6%~1.5% 的 C, 采用快速热退火工艺固相外延了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金, 研究了退火过程中 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成及其稳定性.

1 实验

样品选用 p 型单晶 Si(100), $^{12}\text{C}^+$ 离子的注入在 120 kV 的加速器上完成, 为消除沟道效应, 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℃. 样品的注入剂量和剂量率列于表 1. $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的生长采用快速热退火工艺. 退火前后用双晶 X 射线衍射(Cu K α)的 θ -2 θ 扫描模式分析了注入样品中晶格的恢复及 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金材料的应变特征, 用激发光源为 488 nm 的 Raman 光谱在背散射配置下测量了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中的 Si-C 区域振动模, 研究了 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成及合金的稳定性.

表 1 离子注入条件

样品	C ⁺ 剂量/离子·cm ⁻²		C ⁺ 剂量率/离子·cm ⁻² ·s ⁻¹		最高 C 含量 (TRIM)/原子量百分比
	120 keV	80 keV	120 keV	80 keV	
3A	5.0×10 ¹⁵	2.0×10 ¹⁵	4.0×10 ¹²	2.0×10 ¹²	0.6
2A	8.3×10 ¹⁵	3.3×10 ¹⁵	4.0×10 ¹²	2.0×10 ¹²	1.0
1A	1.25×10 ¹⁶	5.0×10 ¹⁵	4.0×10 ¹²	2.0×10 ¹²	1.5

2 结果及讨论

图 1 为 3A 样品退火前及不同温度退火后的 (004)双晶 X 射线衍射曲线. 退火前, 在基体衍射峰的小角度位置出现了损伤引起的晶格畸变的衍射, 损伤引起的晶格膨胀畸变使基体衍射在小角位置展宽. 这是由于注入离子与基体原子发生碰撞, 基体原子离开其晶格位置, 留下空位和间隙原子, 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 原子大部分处于间隙位置, 碰撞形成的间隙 Si 原子和注入的 C 原子都使周围晶格膨胀, 在基体双晶 X 射线衍射峰的小角位置出现损伤引起的晶格膨胀畸变的衍射. C 原子的共价半径小于 Si 原子的共价半径, 如果在退火过程中 C 原子进入晶格位置, 与 Si 形成 Si_{1-x}C_x 合金, 将引起周围晶格的收缩, 在基体衍射峰的高角度位置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的应变大小成比例, 也就是与合金中的 C 原子的含量成比例. 合金的衍射峰与基体衍射峰之间的角距离越大, 合金中 C 原子的含量越高. 850℃退火 30 s 后, 3A 样品中出现了位于基体(004)衍射峰两侧的振荡峰. 高角度位置的衍射峰与基体衍射峰之间的角距离非常小, 显然 3A 样品 850℃退火后, 离子注入引起的损伤没有完全消除, 进入晶格位置的 C 原子的数量很少. 950℃退火 30 s 后, 衍射谱没有变化. 而 1 050℃退火后, 3A 样品中对应损伤的振荡峰消失, 并在基体衍射峰的高角度位置出现了晶格收缩畸变的衍射, 衍射的分布比较宽. 100 keV 的 C 离子注入 Si 中的非晶化的剂量约为 1 × 10¹⁶ 离子/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 ~ 950℃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. 1 050℃退火过程中缺陷团簇中的部分 C 原子将进入晶格位置, 但形成了高缺陷的合金区域.

图 2 为 2A 样品在不同温度下退火后的双晶 X 射线衍射谱. 850℃退火 30 s 后并没有出现如 3A 样品退火后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一系

图 1 3A 样品退火前后的双晶 X 射线衍射谱

列的振荡峰, 即 850℃退火 30 s 后, 样品中形成了晶格收缩不同的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金区域. 2A 样品中 C 离子注入后的损伤大约是 3A 的 2 倍, 与 C 离子注入 Si 中非晶化所需的损伤接近, C 离子注入后将形成非晶化的区域. 在 850℃退火过程中, 结晶首先由晶体/非晶的界面开始^[8], 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. 2A 样品 950℃退火后衍射谱没有明显的变化, 表明合金在 950℃仍比较稳定.

1 000℃退火 30 s 后, 位于高角度位置的衍射峰向小角度位置位移, 表明合金引起的晶格收缩畸变减小, 合金的应变部分释放. 1 050℃退火 30 s 后, 样品中晶格收缩畸变的衍射几乎消失, 合金中的应力基本释放. 与 3A 样品 1 050℃退火的谱相比, 2A 样品中的应力更容易释放, 即随着合金中 C 原子含量的增大, 合金中应力更容易释放, 合金的稳定性更差.

图 3 为 1A 样品在不同温度下退火后的双晶 X 射线衍射谱. 衍射谱随退火温度的变化与 2A 样品的相似, 低于 950℃合金比较稳定, 1 050℃合金中的应力基本释放. 另外, 1A 样品中合金的衍射峰与基体衍射峰之间的最大角距离与 2A 样品的非常接近, 它们中的应变也接近, 但离子注入 1A 样品中的 C 原子浓度是 2A 样品中的 1.5 倍. 这表明随着注入 C 原子含量的增加, 只有部分注入的 C 原子进入晶格位置参与 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成.

由于 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的晶格常数小于 Si 的晶格常数, Si 中的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金处于应变状态, 利用高分辨的双晶 X 射线衍射测量的应变大小, 即 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的晶格常数相对于 Si 晶格常数的改变, 可以计算 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金中 C 原子的含量. 假设应变只在垂直方向, 由 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金衍射峰与基体衍射峰之间的最大角距离, 按照 Kelires^[10]理论计算的 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 的晶格常数 $a_{\text{rel}} = a_{\text{Si}} - 2.439x + 0.5705x^2$ (a_{Si} 为 Si 的晶格常数, x 为 C 含量)计算的 C 含量列于表 2 中. 为便于对比, 按照王玉田等人^[11]给出材料中的应变和掺杂浓度之间的关系计算的 C 含量也列于表 2 中, 两者的结果非常接近. 从表中可以看出, 3A 样品在 850 和 950℃退火后, 约 10%的注入 C 原子进入晶格位置, 而 1 050℃退火后, 70%的注入 C 原子进入晶格位置, 即缺陷团簇中的部分 C 原子溶解进入晶格位置. 2A 样品在 850 和 950℃退火后, C 原子基本全部位于晶格位置, 1 000℃退火后, 约 30%的注入 C 原子位于晶格位置, 而 1 050℃退火后, 合金几乎消失. 1A 样品在 850 和 950℃退火后, 注入 C 原子的 67%进入晶格位置, 而 1 050℃后, 只有 6.7%的注入 C 原子位于晶格位置. 这表明 $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$ 合金的形成和稳定性与注入 C 离子的剂量有关, 如果注入 C 离子的剂量比较小(C

图 3 1A 样品不同温度退火后的双晶 X 射线衍射谱

图 2 2A 样品不同温度退火后的双晶 X 射线衍射谱

浓度小于 0.6%), 需要比较高的退火温度形成合金. 而随着 C 离子注入剂量的增加, 合金在比较低的温度下形成, 但高温退火过程中合金的稳定性相对较差. 当注入 C 的剂量超过一定量时, 退火过程只有部分 C 原子进入晶格位置形成合金.

表 2 Si_{1-x}C_x 合金中的 C 含量 (原子量百分比)

温度/℃	Kelires ^[10]			王玉田等人 ^[11]		
	3A	2A	1A	3A	2A	1A
850	0.05	1.16	1.21	0.05	1.00	1.04
950	0.05	1.09	1.11	0.05	0.94	0.96
1 000	—	0.32	—	—	0.28	—
1 050	0.37	—	0.10	0.3	—	0.09

如果 C 原子进入替代位形成 Si_{1-x}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. 图 4 为不同样品退火后的 Raman 光谱, 950℃退火后 3A 样品中几乎观察不到 Si-C 的振动模, 而 2A 和 1A 样品中 Si-C 的振动模比较强. 1 050℃退火后, 1A 样品中的 Si-C 振动模几乎消失, 而 3A 样品中可以观察到比较弱的 Si-C 合金振动模. 这表明 950℃退火 30 s 后, 1A 和 2A 样品中形成了 Si_{1-x}C_x 合金, 而 3A 样品中几乎没有形成 Si_{1-x}C_x 合金. 而退火温度升高到 1 050℃时, 1A 样品中合金消失, 而 3A 样品中仍存在合金相. Raman 光谱中 Si_{1-x}C_x 合金的振动模随退火温度的变化与双晶 X 射线衍射得到的结果一致.

3 结论

在 Si 中注入 0.6%~1.5% 的 C 离子, 高温退火可以形成 Si_{1-x}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 Si_{1-x}C_x 合金的形成. 随着注入 C 离子剂量的增大, 注入产生的损伤增强, 容易形成 Si_{1-x}C_x 合金. 但当注入的剂量增大到一定程度时, Si_{1-x}C_x 合金的应变将趋于饱和, 即只有部分 C 原子进入晶格位置形成合金相. Si_{1-x}C_x 合金一旦形成, 在 950℃仍比较温度, 但温度高于 1 000℃, 合金的部分应力将释放, 部分 C 原子离开晶格位置. 随着合金中 C 原子浓度的升高, 合金的稳定性相对变差.

图 4 1A~3A 样品在不同温度退火后的 Raman 光谱

参 考 文 献

1 Chandrasekhar D, McMurran J, Smith D J, et al. Strategies for the synthesis of highly concentrated Si_{1-y}C_y diamond-structured systems. Appl Phys Lett, 1998, 72(17): 2117~2119
<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-16-1709>

- 2 Chevacharoenkul S, Ilzhoefer J R, Feijóo D, et al. Recrystallization of silicon amorphized by carbon implantation. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1434~1436
- 3 Wong H, Lou J, Cheung N W, et al. Cross-sectional transmission electron microscopy study of carbon implanted layers in silicon. *Appl Phys Lett*, 1991, 57(8): 798~800
- 4 Taylor W J, Tan T Y, Gösele U. Carbon precipitation in silicon: why is it so difficult? *Appl Phys Lett*, 1993, 62: 3336~3338
- 5 Posthill B, Rudder R A, Hattangady S V, et al. On the feasibility of growing dilute C_xSi_{1-x} epitaxial alloys. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(8): 734 ~736
- 6 Rim K, Mitchell T O, Singh D V, et al. Metal-oxide-semiconductor capacitance-voltage characteristics and band offset for $Si_{1-y}C_y/Si$ herterostructures. *Appl Phys Lett*, 1998, 72(18): 2286~2288
- 7 Osten H J, Bugiel E, Zaumseil P. Self-organization during $Si_{1-y}C_y$ alloy layer growth on Si(001) using homogeneous coevaporation. *J Appl Phys*, 1997, 82(1): 231~235
- 8 Poate J M, Foti G, Jacobson D C. *Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electron Beams*. New York: Plenum, 1983. 133
- 9 Strane J W, Lee S R, Stein H J, et al. Carbon incorporation into Si at high concentration by ion implantation and solid phase epitaxy. *J Appl Phys*, 1996, 79: 637~646
- 10 Kelires P C. Short-range order, bulk moduli, and physical trends in c- $Si_{1-x}C_x$ alloys. *Phys Rew B*, 1997, 55: 8785~8787
- 11 王玉田, 陈诺夫, 何宏家, 等. 半绝缘 GaAs 单晶化学配比的 X 射线双晶衍射 Bond 方法测量. *半导体学报*, 1998, 19(4): 265~274

(2000-02-09 收稿, 2000-05-20 收修改稿)