

低束流钕离子注入外延硅薄层的结构研究

曾宇昕^{1,2} 程国安^{2,3} 王水凤² 肖志松³

1 (中国科学院半导体研究所 北京 100083)

2 (南昌大学 南昌 330047)

3 (北京师范大学低能核物理研究所 教育部射线束材料工程开放实验室 北京 100875)

摘要 采用金属蒸气真空弧 (MEVVA) 离子源以低束流方式将 Nd 离子注入到外延硅片中, 经高温快速退火处理, 制备了结晶良好的钕硅掺杂层。用扫描电子显微镜 (SEM)、反射式高能电子衍射 (RHEED) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析了在不同退火条件下样品注入层相结构的变化。研究表明, 经高温热处理, 注入层形成结晶良好的钕硅化合物, 出现由 Nd_5Si_4 相向 NdSi 相转变的趋势。并对其转变过程进行了初步探讨。

关键词 离子注入, 钕硅化合物, 结构

中图分类号 O474

稀土金属硅化物近年来日益引起人们的广泛关注, 这是因为稀土硅化物具有较低的电阻率, 在 n 型硅上有最低的肖特基势垒高度 (0.3—0.4 eV)^[1], 在微电子器件制造中有利于形成良好的欧姆接触。另一方面, 掺钕硅发光研究所取得的巨大进展^[2,3] 为实现硅基光电子集成开辟了一条有效途径。

制备稀土硅化物的方法主要有沉积技术、分子束外延技术和离子注入技术^[4]。离子注入技术可以避免沉积技术中稀土金属元素的高反应活性而造成的污染, 也不必象分子束外延技术那样对硅衬底质量、超高真空度等实验条件提出苛刻的要求。因此, 离子注入技术是一种较为简便而有效的稀土硅化物的合成方法。Nd³⁺ 是广泛应用于光学晶体 (激光材料) 中的激活离子, 在可见光区和近红外区有着丰富的吸收谱带, 有优异的光学特性^[5,6]。本文采用金属蒸气真空弧 (MEVVA) 离子源将稀土 Nd³⁺ 以低束流方式注入到硅外延片中, 并着重对注入层的结构进行了分析讨论。

1 实验方法

衬底材料选用 P/P⁺-Si [111] 外延片, 电阻率为 1.2—1.4 $\Omega \cdot \text{cm}$, 外延层厚度为 14 μm 。用 MEVVA 离子源进行 Nd³⁺ 注入, 加速电压为 45 kV, 注入的平均能量为 99 keV, 束流密度为 4.5 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 离子注量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 。注入后样品经快速热退火 (RTA) 处理, 退火温度分别为 700°C、800°C、900°C 和 1000°C, 退火时间均为 20 s, 高纯 N₂ 为保

护气。用 AMRAY-1910FE 型场发射扫描电镜 (SEM) 对样品的表面进行观测, 样品的反射式高能电子衍射 (RHEED) 测试在 JEM-200CX 透视电镜 (TEM) 上完成, 并用日本理学 D/Max-III B 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品物相结构进行了表征。

2 结果与讨论

当 Nd 离子的注入能量为 99 keV 时, 用 Trim 96 程序计算, 可知 Nd 离子的平均注入深度 R_p 大约为 50 nm, 浓度分布呈高斯分布, 溅射系数为 3.209/ion。实验过程采用低束流 (4.5 $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 注入, 基体温度仅为 80°C 左右。用场发射扫描电镜对上述注入态和退火样品进行表面形貌观测, 由于采用低束流, 注入态样品表面较平整, 辐照损伤小, 基体温升不高, 未见有明显晶粒形核析出 (见图 1a)。样品经高温退火, 不仅修复了由高能辐照损伤所造成的缺陷, 而且使注入的稀土 Nd 离子活化。随着退火温度的升高, 样品表面注入层逐渐有细小晶粒析出。图 1b 为注入样品在 800°C 快速热退火 (RTA) 的形貌。与注入态相比较, 800°C 快速热处理后的样品, 表面稍有起伏、略为粗糙。当退火温度达到 900°C, 样品表面有细致均匀的晶粒析出, 成为形核中心 (图 1c); 而在 1000°C 快速热处理 20 s 后, 晶粒明显长大, 形成钕硅化合物, 并呈现均匀的岛状分布 (见图 1d)。

图 2 为低束流 Nd 离子注入硅外延层经不同温度快速热处理 (RTA) 后的 RHEED 照片。注入样

国家自然科学基金 (69766001) 资助

第一作者: 曾宇昕, 男, 1974 年出生, 2002 年于南昌大学获硕士学位, 现为中科院半导体研究所博士研究生

收稿日期: 2001-08-20, 修回日期: 2001-11-20

品表面为典型的非晶结构,观察不到任何衍射环或衍射斑,经退火后则呈现明显的有规律变化(见图2)。图2a为700°C退火样品,能观察到较为模糊的两弥散多晶环;在800°C时多晶环的反衬度逐渐加大(图2b);在900°C时已能观察到清晰的弥散衍射环(图2c),当退火温度为1000°C时,图片上呈现一组非常清晰的衍射环及分布在环上的晶格衍射斑点(图2d)。由掠角衍射公式 $R \cdot d = L \cdot \lambda$ (R 为照片上

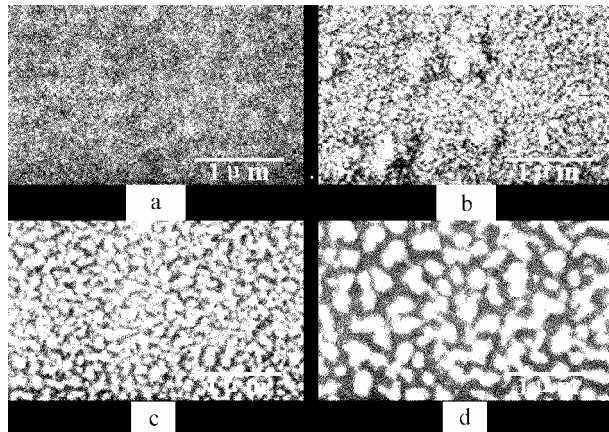


图1 Nd^{3+} 注入硅的 SEM 图像 (30,000×)

- a. 注入: $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; b. 快速热退火: 800°C, 20s;
c. 快速热退火: 900°C, 20s; d. 快速热退火: 1000°C, 20s

Fig.1 SEM micrographs of Nd^{3+} implanted silicon (30,000×)

- a. As implanted: $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$; b. RTA: 800°C, 20s;
c. RTA: 900°C, 20s; d. RTA: 1000°C, 20s

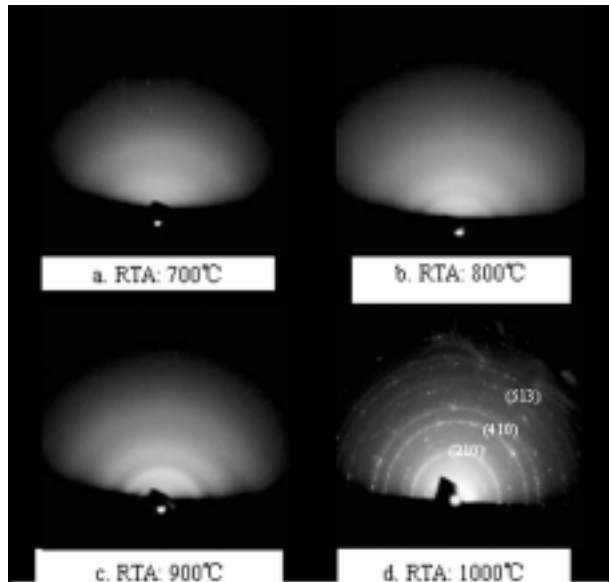


图2 Nd 离子注入硅基薄膜的 RHEED 照片

Fig. 2 RHEED diffraction patterns of Nd ion implanted silicon

格点间距, $L = 31.2 \text{ cm}$ 为相机焦长度, $\lambda = 0.0371 \text{ \AA}$ 为电子束波长) 测算出各衍射环所对应的晶面间距 d , 可知在 1000°C 退火处理形成 NdSi 相。因此, 在快速高温退火 ($>900^\circ\text{C}$) 环境下, 注入硅基片中的 Nd 离子扩散加剧, 与基体硅原子之间相互作用增强, 在表面注入层形成分布均匀的硅化物。同时, 由高能辐照造成的晶格损伤在高温下也逐渐修复, 晶格原子通过扩散迁移进行重整, 由注入态的非晶相逐渐形成有确定物相结构的稀土钕硅化物。

用 XRD 步进扫描对上述样品的相结构进行了分析(见图3)。由图3可知, 当注量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 、束流为 $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 在 800°C 和 700°C 退火 20 s, 注入层形成的为非晶相(见图3中曲线 c、d), XRD 谱图中只能观测到很弱的 (111) 硅主峰; 经 900°C 退火后, 注入层主要生成的是 Nd_5Si_4 相, 同时伴有相对较弱的 NdSi 相(曲线 b); 当退火温度达到 1000°C 时, 两相混合物的衍射峰都有所增强, 而此时 NdSi 相增强较为显著, 衍射峰相对较强而且尖锐(曲线 a)。低束流 Nd 注入 Si 样品经不同退火处理后的 XRD 数据如表 1 所示。由表 1 可见, 将实验测定的晶面间距(d_m)和 PDF 卡片的标准晶面间距(d_s)相比较, 可以初步确定衍射晶面指数(hkl)和形成的物相结构。在 900°C 氮气保护下退火 20 s, 形成多晶 Nd_5Si_4 和 NdSi 的混合物。当经过 1000°C 退火, 逐渐形成 NdSi 相, 观测结果与 RHEED 衍射结果相一致。因此, 经 1000°C 高温退火处理, 析出的稀土钕硅化合物存在由 Nd_5Si_4 相向 NdSi 相转变的趋势。

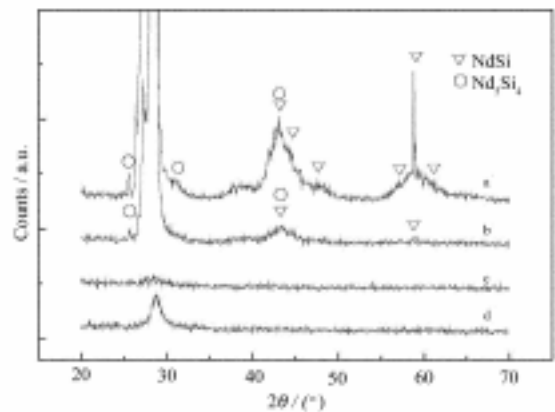


图3 Nd 注入 Si ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 不同退火温度下的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectra of Nd ($1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) implanted Si under different annealing temperature

- a. RTA: 1000°C, b. RTA: 900°C, c. RTA: 800°C, d. RTA: 700°C

表 1 Nd 注入 Si ($1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$, $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) 不同温度下退火的 XRD 值Table 1 XRD data of Nd implanted Si ($1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$, $4.5 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) under different annealing temperature

实验数据 (900°C)		标准 PDF 索引		实验数据 (1000°C)		标准 PDF 索引		
Experiment data		Standard PDF index		Experiment data		Standard PDF index		
$d_m/\text{\AA}$		$d_s/\text{\AA}$	hkl	Phase	$d_m/\text{\AA}$	$d_s/\text{\AA}$	hkl	Phase
3.4768		3.47	202	Nd ₅ Si ₄	3.1728	3.17	212	Nd ₅ Si ₄
2.9331		2.9436	002	NdSi	2.0849	2.0879	311	NdSi
2.3510		2.361	205	Nd ₅ Si ₄	2.0315	2.0378	212	NdSi
2.3132		2.314	303	Nd ₅ Si ₄	1.9201	1.9271	401	NdSi
2.2334		2.222	116	Nd ₅ Si ₄	1.9046	1.9081	103	NdSi
2.0299		2.018	216	Nd ₅ Si ₄	1.5382	1.5346	321	NdSi
1.6117		1.6118	213	NdSi	1.4517	1.4593	511	NdSi
1.5752		1.5721	501	NdSi	1.4289	1.4270	502	NdSi

文献[7]研究了 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 、大束流 $50 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 钕离子注入单晶硅的情况,发现在注入态就形成 NdSi₂ 和 Nd₅Si₄ 两种硅化物的混合物,这是由大束流注入的温升 ($\sim 400^\circ\text{C}$) 所带来的离子束增强扩散效应产生的^[8]。样品经 1000°C 快速退火后发生相的转变,钕硅化合物由 NdSi₂ 向 Nd₅Si₄ 转变。而在本研究中采用低束流钕离子注入,注入过程温升较低 ($\sim 80^\circ\text{C}$),在注入态未能形成结晶良好的硅化物。注入态和退火样品均未观测到 NdSi₂ 相的形成,这不仅和注入剂量、束流大小及热处理的过程有关,还和注入钕离子与硅的化学配比及 NdSi₂ 相的生长动力学有密切关系。通过对样品形貌和物相的观测,我们观察到经高温退火处理,特别是 900°C 以上高温处理后,样品表面有晶粒形核析出,从而形成了钕硅化合物,晶粒随退火温度的升高而长大,并存在由 Nd₅Si₄ 相向 NdSi 相转变的趋势。我们认为在 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 注量条件下,虽然钕离子浓度在基片表面注入层中呈近高斯分布,高浓区位于表面下 50nm 处,但在表面和体内仍然是硅原子浓度占优势。经高温退火处理,钕离子热扩散加剧,从而引起表面钕离子浓度发生变化,由注入的非晶相逐渐向富钕硅化物相 (Nd₅Si₄) 转变。同时,在高温下,基体晶格重整化,硅原子与钕离子相互作用增强,并与形核的 Nd₅Si₄ 反应,最终形成 NdSi 相, $\text{Nd}_5\text{Si}_4 + \text{Si} \rightarrow 5\text{NdSi}$ 。这样可降低由于富钕重离子掺杂造成的晶格畸离与失配,从而降低体系的自由能。这与文献[8]报道的富硅硅化物具有更高的生成热 ($-\Delta H_f$)、更低的自由能、更加稳定的结论相一致。

3 结论

采用低束流方式将注量为 $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 的 Nd 离子注入硅外延片中,注入层形成无序的非晶态,未见有钕硅化合物颗粒析出。经 $700\text{—}800^\circ\text{C}$ 快速热处理 (RTA) 也未能形成确定的硅化物相,表面形貌粗化,已有细小晶粒形核析出。随着退火温度的升高, 900°C 时有明显硅化物生成,形成了 Nd₅Si₄、NdSi 两相混合物。 1000°C 时钕硅化合物结晶趋于完善,并由 Nd₅Si₄ 相逐渐向 NdSi 相转变。

参考文献

- 1 Tu K N, Thompson R D, Tsaur B Y, Appl Phys Lett, 1981, **38**(8):626—628
- 2 Polman A. J Appl Phys, 1997, **82**(2):1—39
- 3 Coff S A, Franzo G, Priolo F. MRS Bulletin, 1998, 25—32
- 4 姚淑德, 吴名枋, 陈守元, 等. 核技术, 1999, **22**(2): 69—72
YAO Shude, WU Mingfang, CHEN Shouyuan, *et al.* Nucl Tech, 1999, **22**(2): 69—72
- 5 XU Guangxian, Rare earths. Second edition, Beijing: Metallurgical Industry Publishing Corporation, 1995, 125
- 6 曾宇昕, 王水凤, 程国安, 等. 发光学报, 2002, **23**(4): 377—380
ZENG Yuxin, WANG Shuifeng, CHENG Guoan, *et al.* Chin J Lumin, 2002, **23**(4): 377—380
- 7 肖志松, 程国安, 张通和, 等. 北京师范大学学报, 1999, **35**(2): 200—203
XIAO Zhisong, CHENG Guoan, ZHANG Tonghe, *et al.* J

- Beijing Normal University, 1999, 35(2): 200—203
- 8 ZHANG Tonghe, WU Yuguang. Ion beam material modification science and application, Beijing:Scientific Press, 1999,182—187

Phase structure of silicon-based film implanted with low flux Nd ion

ZENG Yuxin^{1,2} CHENG Guoan^{2,3} WANG Shuifeng² XIAO Zhisong³

1(Institute of Semiconductors, the Chinese Academy of Sciences, Bijing 100083)

2(Nanchang University, Nanchang, 330047)

3(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Radiation Beam and Materials Engineering Open Laboratory, Beijing Normal University, Beijing, 100875)

Abstract Neodymium ions were implanted into silicon epitaxial layer with MEVVA ion source in low ion flux. Nd silicides with good properties were synthesized after rapid thermal annealing (RTA). Comprehensive analyses including scanning electron microscope (SEM), reflection high energy electron diffraction (RHEED) and X-ray diffraction (XRD) show that the Nd silicides formed by MEVVA ion implantation have good crystalline quality. The XRD result indicates a phase transition from Nd_5Si_4 to NdSi , and the transition process is also discussed.

Key words Ion implantation, Nd silicide, Phase

CLC O474