

# La, Ce 及 Nd 稀土金属硅化物的生成\*

牟善明 王佑祥 殷士端 张敬平

(中国科学院半导体研究所,北京)

刘 家 瑞

(中国科学院物理研究所,北京)

1989年4月11日收到

用 AES, X-射线衍射和 RBS 等方法分析研究了热反应与离子束混合 La, Ce 及 Nd 稀土金属膜和硅反应生成硅化物的物理过程。实验表明:不同的生成条件如热反应温度或离子束混合的剂量能生成富金属硅化物,单硅化物和二硅化物,但最终稳定相都是二硅化物  $\text{LaSi}_2$ ,  $\text{CeSi}_2$  和  $\text{NdSi}_2$ 。氧的沾污不但影响生成的硅化物相和质量,甚至阻止硅化物的生成。镀膜时的衬底温度和防止氧化的保护层对硅化物薄膜的质量,平整度,均匀性等都有明显的影响。

**主题词** 稀土金属, 硅化物, 热反应, 离子束混合

## 一、引言

在所有的金属硅化物中,以稀土硅化物与 n 型硅衬底接触的肖特基势垒最低<sup>[1]</sup>,只有 0.35—0.4 eV,而且具有生成温度低,热稳定性好,电阻率低<sup>[2]</sup>等能满足微电子学要求的特性,这使稀土硅化物的研究具有独特的意义。但稀土金属的活泼性给制备硅化物带来了多方面的困难,目前国内外在这方面的工作还很少, Nd 的硅化物的研究甚至还未见文献报道,本文讨论分析了生成 La、Ce 及 Nd 硅化物的物理过程与机制。

稀土金属又称 4f 金属,其电子结构特征是次外层的 4f 亚层电子未填满,这使得稀土金属异常活泼,极易氧化,很难用制备难熔金属或近贵金属硅化物的一般方法生成稀土金属硅化物。本文在超高真空下,在清洁表面的衬底硅上蒸镀 La, Ce 和 Nd 稀土金属膜,并在原位不破坏真空的条件下蒸镀一层保护膜以防止在暴露大气时稀土金属膜被氧化,然后用离子束混合或热反应生成稀土金属硅化物。

稀土金属硅化物方面的文献一般只讨论了最终稳定相二硅化物<sup>[3,4]</sup>,本文不仅分析了二硅化物的生成,而且对中间相如富金属硅化物和单硅化物进行了研究,并着重讨论了氧沾污对生成硅化物的影响这一有实际意义的问题。此外,本文分析了镀膜时的衬底温度和保护膜等对硅化物生成的影响。

\* 国家自然科学基金资助项目。

## 二、实 验

将电阻率为  $10\text{--}20\Omega \cdot \text{cm}$  的单晶 Si 衬底用常规化学清洗方法清洗后，用 UMS 500 镀膜机的超高真空电子枪蒸发淀积技术在 Si 衬底上蒸镀稀土金属膜。镀膜前的靶室静态真空优于  $5 \times 10^{-9}$  托，对 La/Si 系和 Ce/Si 系，先在  $10^{-8}$  托的真空下对 Si 衬底进行 10—15 分钟的  $400^\circ\text{C}$  加热除气以除去部分残留吸附在 Si 衬底上的  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^-$  水蒸汽等杂质，镀膜时真空优于  $2 \times 10^{-7}$  托，蒸镀稀土膜后再蒸镀一层保护膜，蒸镀稀土膜和保护膜的速率为  $3\text{\AA/s}$  左右，样品见表 1。

在真空  $1 \times 10^{-6}$  托的退火炉中对样品进行 60 分钟的热反应或在真空为  $1 \times 10^{-6}$  托的靶室中  $25^\circ\text{C}$  的温度下对样品进行束流强度为  $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$  的  $\text{Ar}^+$  离子束混合，取用计算机模拟程序 TRIM'88 算出的对应于稀土和保护膜总厚射程的离子能量，样品的热反应温度和离子束混合剂量见表 2。

表 1

稀土膜/Si 样品	预处理	稀土膜	厚度(Å)	保护膜	厚度(Å)	镀膜时衬底温度( $^\circ\text{C}$ )
多晶 Si/La/Si	$10^{-8}$ 托	La	500	多晶 Si	200	120
Nb/La/Si	$400^\circ\text{C}$	La	570	Nb	150	160
Nb/Ce/Si	15分钟	Ce	500	Nb	150	150
Mo/Nd/Si		Nd	900	Mo	150	150
25°C Mo/Nd/Si		Nd	900	Mo	150	25

表 2

稀土膜/Si 样品	离子束混合反应			热反应温度( $^\circ\text{C}$ )
	离子	能量(keV)	剂量( $\text{cm}^{-2}$ )	
多晶 Si/La/Si	$\text{As}^+$	250	$(1,5,10) \times 10^{14}$	200, 300, 400, 600, 800
Nb/La/Si	$\text{Ar}^+$	170	$(2,5,10) \times 10^{14}$	300, 400, 600, 800
Nb/Ce/Si	$\text{Ar}^+$	150	$(2,5,10) \times 10^{14}$	300, 400, 600, 800
Mo/Nd/Si	$\text{Ar}^+$	200	$(0.5,1,5,10) \times 10^{14}$	
25°C Mo/Nd/Si	$\text{Ar}^+$	200	$(0.5,1,5,10) \times 10^{14}$	

用 AES, X-射线衍射和 RBS 实验对样品的成分, 硅化物相, 结构和元素组分等进行了综合分析。

## 三、实验结果和讨论

图 1(a) 的 RBS 表明, 对 La/Si 进行温度为  $200^\circ\text{C}$  的热反应时, La 不与 Si 发生反应,  $300^\circ\text{C}$  时, 图 1(b) 的 X-射线衍射图出现较小的四角结构的  $\text{La}_3\text{Si}_2$  峰和正交结构的  $\text{LaSi}$  峰,  $400^\circ\text{C}$  时, 在主要生成四角结构的  $\text{LaSi}_2$  的同时还存在少量的  $\text{LaSi}$ , 温度  $400^\circ\text{C}$  以上如  $600^\circ\text{C}$  或  $800^\circ\text{C}$ , 只生成单一相的二硅化物  $\text{LaSi}_2$ 。对离子束混合, 如剂

量为  $(1-2) \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , 从图 2(b)可看出  $\text{La}_3\text{Si}_2$  和  $\text{LaSi}$  两相同时生成, 剂量增大至  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  时, 生成单一的  $\text{LaSi}_2$  相, 剂量继续增至  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$  时, 不再发生相的变化。

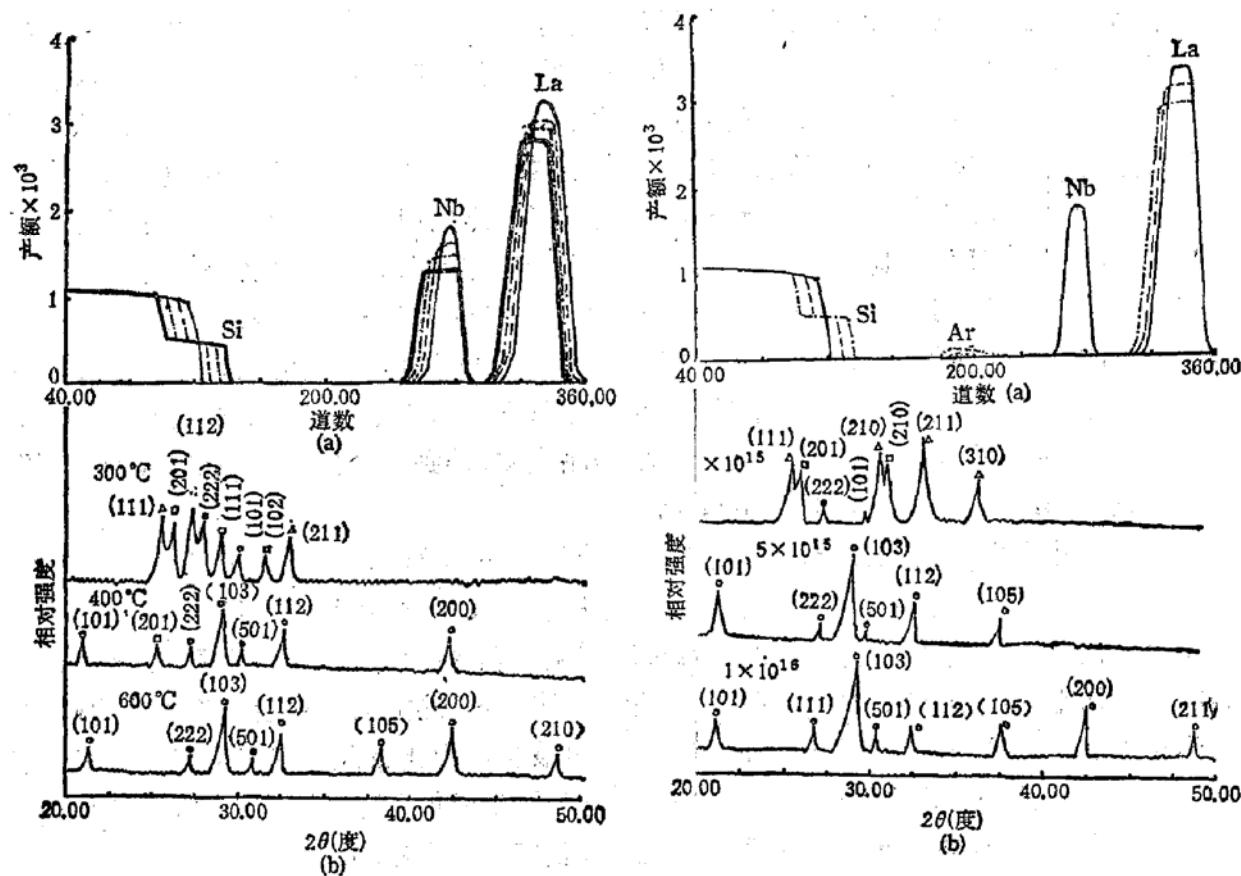


图 1 Nb/La/Si 系经不同温度热反应后的  
(a) RBS, 其中——200°C, ——300°C,  
——400°C, ——600°C.  
(b) X-ray 衍射图, 其中 ●  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  
△  $\text{La}_3\text{Si}_2$ , □  $\text{LaSi}$ , ○  $\text{LaSi}_2$

图 2 Nb/La/Si 系经不同剂量的  
离子束混合后的  
(a) RBS, 其中——原样品, —— $1 \times 10^{15}$   
 $\text{Ar}^+/\text{cm}^2$ , —— $5 \times 10^{15}\text{Ar}^+/\text{cm}^2$   
(b) X-ray 衍射图, 其中 ●  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  
△  $\text{La}_3\text{Si}_2$ , □  $\text{LaSi}$ , ○  $\text{LaSi}_2$

对 Ce/Si 系, 热反应温度为 300°C 时, 只生成少量的正交结构的 Ce/Si 化合物, 400°C 时得到共存的四角结构的  $\text{CeSi}_2$  和  $\text{CeS}$  两相, 但以  $\text{CeSi}_2$  为主, 400°C 以上如 600°C 或 800°C 时, 便只生成稳定的  $\text{CeSi}_2$ , 其 RBS 和 X-射线衍射图类似图 1。对离子束混合,  $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  的剂量作用于样品时得到  $\text{CeSi}$  化合物, 剂量为  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  时, 生成  $\text{CeSi}_2$  相, 剂量再增大如  $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ , 仍为  $\text{CeSi}_2$ , 其 RBS 和 X-射线衍射图类似图 2。

对 Nd/Si 系进行剂量为  $5 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  的离子束混合时, 金属不与硅反应, 如为  $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ , 生成正交结构的  $\text{Nd}_5\text{Si}_4$  相, 当剂量增大至  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  时, 得到稳定正交结构的  $\text{NdSi}_2$  相, 其 RBS 和 X-射线衍射图类似 La/Si 系的图 2。

由 La/Si, Ce/Si 和 Nd/Si 系的 RBS 算出的硅与稀土金属的组分比与 X-射线衍射得到的硅化物的硅与稀土金属原子数比基本一致。

以上实验结果表明：在不同条件下 La, Ce 及 Nd 同 Si 生成不同的硅化物相，当热反应温度或离子束混合的剂量较低时，生成稀土富金属硅化物，单硅化物或两相共存。温度或剂量增高到某一临界值时，便生成最终稳定的二硅化物。这一生成规律与一般的金属/Si 系类同<sup>[5]</sup>。

当热反应温度或离子束混合剂量很低时，原子既不易扩散又受到金属和硅界面处沾污层的阻碍作用，因此不发生反应生成硅化物。而温度或剂量较低时，受共价键束缚的硅原子难于扩散或受碰撞而发生位移的硅原子数少，而稀土金属膜由于是多晶结构，原子容易通过晶粒间界输运到界面，从而与硅生成富金属硅化物<sup>[8]</sup>，如 La/Si 系的  $\text{La}_3\text{Si}_2$  和 Nd/Si 系的  $\text{Nd}_5\text{Si}_4$  等。尽管对衬底 Si 表面进行了预热处理，但在稀土和硅界面处仍存在以氧为主的沾污层，且其分布不均匀，使金属原子通过界面的扩散流各处不等，当某一微区内金属和硅的组分比接近某一稳定相时，则在该微区内生成相应的硅化物畴，这些畴若能结晶成核长大便能生成硅化物。不同组分的微区可以得到不同的相，这就有可能生成多相硅化物，如 La/Si 系同时生成  $\text{La}_3\text{Si}_2$  和  $\text{LaSi}$  相。如果反应条件不足以生成二硅化物的最终相而除此之外又只有一个相能结晶成核，得到的硅化物便是单相，如 Ce/Si 系只生成  $\text{CeSi}$ ，Nd/Si 系只生成  $\text{Nd}_5\text{Si}_4$ 。

对稀土硅化物，单硅化物的生成能低于二硅化物的<sup>[6]</sup>，如  $\text{LaSi}$  的生成能为 30 千卡/克分子， $\text{LaSi}_2$  的则为 44.4 千卡/克分子，因此只从生成能方面看，二硅化物较单硅化物更易生成，但实验结果表明先生成的是富金属硅化物和单硅化物，最后才是二硅化物，这是因为在稀土硅化物形成过程中的主扩散元是 Si<sup>[7]</sup>，Si 的扩散量直接影响生成的相，由于单硅化物在成核和生长过程中所需的原子数量最少，因此当温度或离子束混合剂量较低时，不足以激活大量硅原子扩散，从动力学角度看，生成单硅化物比较有利，但当温度或剂量加大到一定值，被激活扩散的原子数或通过碰撞发生位移的原子数大量增加，又能穿过界面沾污层的阻碍时，便生成自由能最低即最稳定的稀土二硅化合物，如 La/Si 系的  $\text{LaSi}_2$ ，Ce/Si 系的  $\text{CeSi}_2$  以及 Nd/Si 系的  $\text{Nd}_5\text{Si}_4$  等。

热反应生成硅化物主要取决于热力学的推动作用，即反应时金属原子和硅原子获得能量离开原来的平衡位置迁移到界面附近，然后结合成化合物晶格，而界面氧化物的沾污层对原子的扩散有阻碍作用，图 3\* 是 La/Si 系在 800℃ 条件下进行热反应的 TEM 照片，从图中可以看出由于界面沾污层的存在使生成的硅化物层不均匀。室温下离子束混合生成硅化物主要由原子的级联碰撞引起，由于注入离子可以打断或驱散稀土与硅界面的残留氧化物沾污层，从而降低了阻碍原子扩散的势垒，生成的硅化物均匀平整<sup>[8]</sup>，而且离子束混合时的温度可任意选取，如可取液氮温度下的离子束混合，生成的硅化物受污染比热反应低得多。

衬底温度明显影响硅化物的生成，图 4 是没有经预热处理的 Si 衬底在 25℃ 和 150℃ 温度下制备的 Nd/Si 样品经  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  剂量的离子束混合后的俄歇深度剖面图，从图 4 可以看出，150℃ 衬底温度下生成的硅化物比 25℃ 下的均匀，含氧量少，这是因为加热能驱除衬底 Si 表面上吸附的部分气体及沾污，而室温下不可避免地会在衬底表面吸

\* 图 3 见图版 1.

附氧和水汽等,从而对生成硅化物有较大的阻碍作用。

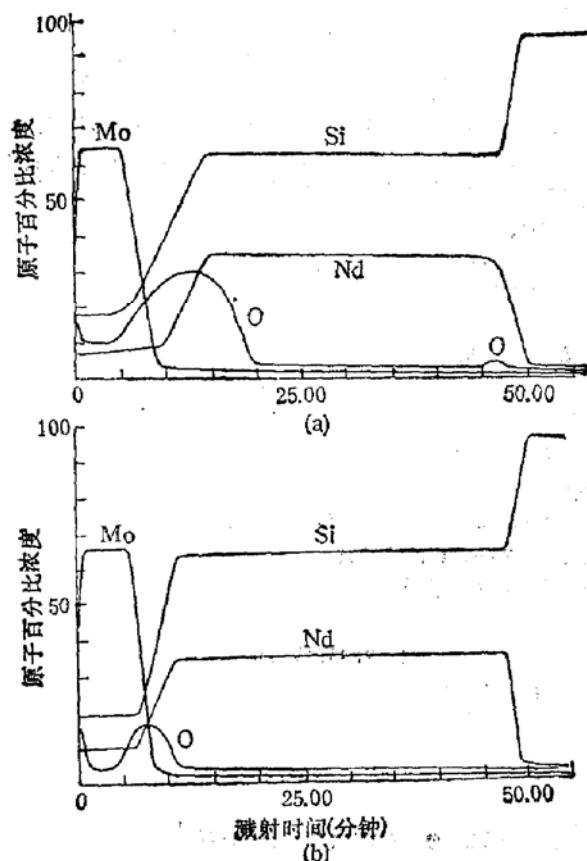


图4 衬底温度为(a)25℃(b)150℃条件下制备的Mo/Nd/Si样品经相同剂量 $5 \times 10^{15} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$ 的离子束混合后生成硅化物的俄歇深度剖面图

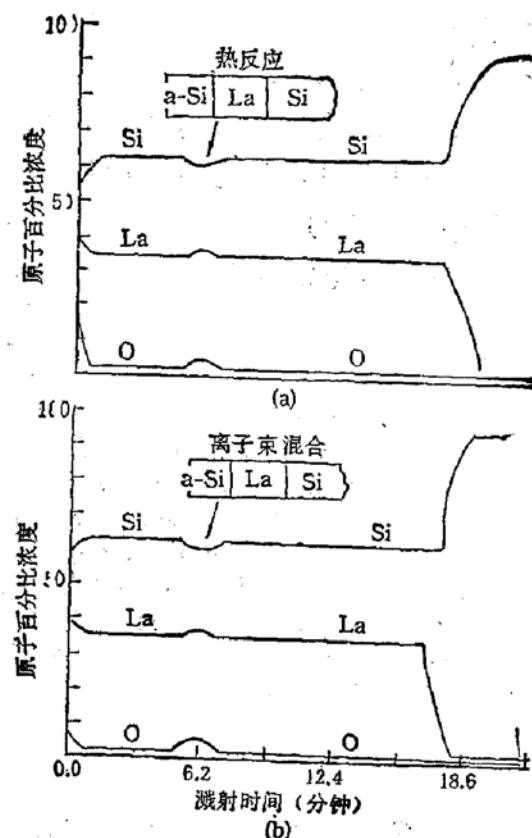


图5 多晶Si/La/Si样品经(a)800℃, 1h热反应和(b) $1 \times 10^{16} \text{As}^+/\text{cm}^2$ 剂量的离子束混合后的俄歇深度剖面图,箭头所指处为“断裂”层

保护膜的选取也影响硅化物的生成质量。图5为La/Si系用多晶Si作保护膜时生成的硅化物俄歇深度剖面图,从图5可以看出,热反应或离子束混合生成的硅化物都不均匀,且出现一“断裂层”。这是因为保护膜虽能防止稀土膜在暴露大气时氧化,但加热蒸镀保护膜时要放出少量气体导致稀土膜的少量氧化,便存在一氧化层。虽然此氧化层阻挡在保护膜和稀土之间但由于保护膜多晶Si中的Si原子通过晶粒间界进行扩散比在单晶硅中容易得多,多晶Si保护膜仍比单晶Si容易与稀土金属反应,从而使La/Si和La/多晶Si生成的化合物不能合成一个整体而在交界处出现图5所示的“断裂”层。如果保护膜足够厚,衬底硅在没有来得及参与反应前,稀土已全部与多晶Si反应生成化合物,在此情况下虽观察不到“断裂”层,但由于衬底不参与反应和氧的沾污使硅化物对衬底的附着性较差。

选用保护膜材料时,鉴于上面所叙,必须同时考虑防止稀土金属氧化和不与稀土金属混合或反应这两方面的因素。采用Nb和Mo做保护层基本能满足上述要求,生成的硅化物均匀,平整,如图4(b)。

## 四、结 论

对于 La/Si, Ce/Si 和 Nb/Si 三个稀土金属硅系统, 不同热反应温度和离子束混合剂量条件下生成  $\text{La}_3\text{Si}_2$ ,  $\text{LaSi}$ ,  $\text{LaSi}_2$ ,  $\text{CeSi}$ ,  $\text{CeSi}_2$ ,  $\text{Nd}_5\text{Si}_4$ ,  $\text{NdSi}_2$  等不同的硅化物, 最终的稳定相是二硅化物  $\text{LaSi}_2$ ,  $\text{CeSi}_2$  和  $\text{NdSi}_2$ . 在样品制备和热处理中沾污的氧影响生成的硅化物相和硅化物的均匀性平整度等。衬底温度的适当选取有助于改善硅化物的质量。多晶硅保护膜的保护作用不及金属 Nb 和 Mo.

感谢许振嘉, 杨熙洪, 胡俊, 肖光明, 崔玉德等同志的有益讨论和帮助。

## 参 考 文 献

- [1] K. N. Tu, R. D. Thompson, and B. Y. Tsaur, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 625(1981).
- [2] V. M. Koleshko, V. F. Belitsky and A. A. Khodin, *Thin Solid Films* **141**, 277(1981).
- [3] J. E. Baglin, F. M. d Heurle and C. S. Petersson, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 594(1981).
- [4] R. D. Thompson, B. Y. Tsaur and K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 535(1981).
- [5] J. M. Poate K. N. Tu and J. M. Mayer, John Wiley & Sons, Inc. 1978;  
中译本: 薄膜的相互扩散和反应, 张永康译, 国防工业出版社, 1983年版。
- [6] 稀土物理化学常数, 冶金工业出版社, 1978年版。
- [7] J. E. Baglin, F. M. d Heurle and C. S. Petersson, *J. Appl. Phys.*, **52**, 2841(1981).
- [8] S. S. Lau, C. S. Pai, and C. S. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, 77(1982).

## Formation of La, Ce and Nd Rare Earth Metal Silicides on Silicon

Mou Shanming, Wang Youxiang, Yin Shiduan, Zhang Jingping

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

and Liu Jiarui

(Institute of Physics, Academia Sinica, Beijing)

### Abstract

Auger Electron Spectroscopy, X-Ray Diffraction and Rutherford Backscattering Spectrometry are used to investigate the formation of La, Ce, and Nd rare earth metal silicides from thermal and ion beam induced reaction between Si and rare earth metals. Metal-rich silicides, monosilicides, disilicides are formed at different growth conditions, such as annealing temperature, implantation dose, etc. The contamination of oxygen not only inhibits the formation of silicides, but also to some extent determine the silicide phases and the quality of thin films. The prominent influence of substrate temperature and coating overlayer to prevent from oxidation on roughness, uniformity, and quality of silicide thin film is also discussed.

**Key words** Rare earth metals; Silicides; Heat annealing reaction; Ion beam mixing