

Ce-Si 多层膜中铈硅化物的形成*

何 杰¹ 许振嘉^{1,2} 钱家骏^{1,3} 王玉田¹ 王佑祥^{1,2}

¹(北京中国科学院半导体研究所)

²(北京中国科学院表面物理实验室)

³(中国科学院北京电子显微镜实验室)

1990年2月26日收到

超高真空条件下,在 Si(100) 衬底上相间蒸镀稀土金属铈(200 埃)和硅(200 埃)薄膜,形成多层膜结构,并对其进行恒温炉退火和红外快速退火处理。然后利用 AES、RBS、XRD 和 TEM 等分析技术对所得各样品进行分析,发现 Ce-Si 多层膜在 150°C 的低温下经 2 小时退火即可发生反应,形成混合层。随着退火温度从 150°C 上升,CeSi_x 逐步形成,并在 300—400°C 之间完全反应。经 RBS 确定的化学配比为 CeSi_{1-x}。在 150—400°C CeSi_x 的形成过程中,选区衍射分析发现,在低温时薄膜中有些区域就存在小晶粒,但直到 900°C 10 秒退火后,薄膜也只是多晶,而并未发现单晶外延迹象。

主题词 铈, 硅, 多层膜, 硅化物

一、引言

近十年的研究表明,在硅衬底上生长稀土金属薄膜并经热处理形成的硅化物,是一类新型的硅化物材料^[1]。稀土金属 Ce 具有 4f 电子结构,呈现变价性质,且与氧的亲和能力极强,这给研究工作带来很大困难。若想使这类硅化物在器件方面能有所应用,必须进行大量研究工作才能实现。但是,有关这方面的工作目前还十分少。杨熙宏等研究了离子束混合诱导稀土金属 Ce 与 Si 的反应及硅化物的形成问题^[2]。过去我们发现^[3],在常规恒温退火条件下,稀土 La、Ce 等薄膜与硅在 200°C 只须 1 小时即发生反应形成互混层,但直到 600°C 1 小时退火后,X 射线衍射谱才证实二硅化物相的出现。因此我们认为在反应过程中存在一个中间过渡相的温区。为了深入了解这一过渡相,我们进行了更深入一步的工作。本文主要利用 AES 深度剖面、卢瑟福背散射(RBS)、X 射线衍射(XRD)以及透射电镜(TEM)分析了 Ce-Si 多层膜在不同温度退火后的成份、物相和结晶状况。

二、实验

用 Balzers UMS 500 UHV 镀膜机制备样品。静态真空为 10^{-9} — 10^{-8} 托, 动态真空为 10^{-8} — 10^{-7} 托。采用双电子枪蒸发淀积, 蒸发速率 ~ 4 埃/秒。薄膜厚度由石英振子自

* 国家自然科学基金资助项目。

动监控,精度为1埃。蒸发时衬底温度保持在150°C,这样可以除去吸附的气体,并使蒸镀的稀土薄膜与硅衬底有良好的附着性。在Si(100)衬底上相间蒸镀Ce(200埃)膜和Si(200埃)膜,总厚度为5200埃。最上面蒸镀Si膜以防止Ce氧化,起保护膜作用。这种多层膜结构具有放大界面的效果,便于分析界面的信息。

镀膜后将样品移出,进行热处理。实验中采用两种热处理方式:电阻加热恒温炉退火和红外快速热退火。对退火后的样品进行AES深度剖面分析和2MeV He⁺离子RBS分析,以确定样品的组分,并利用XRD分析样品的化学物相,TEM选区衍射研究薄膜内的结晶状况。

三、结果与讨论

虽然我们做了许多努力,但AES分析表明,样品中仍有少量的氧,最高含量处约有30%,样品的AES深度剖面呈波浪形,Si与Ce之比约为2:1,对应氧信号的一系列“峰”,Si信号出现了一系列“谷”,而Ce信号只是略有起伏,这说明氧和硅在薄膜中都是与铈化合的。AES和RBS的结果一致表明,在150°C 2小时退火后,薄膜就形成了非均匀的混合层。图1示出了不同条件退火后样品的RBS谱。随着温度从150°C到400°C逐步上升,混合层逐步均匀,到300—400°C之间,RBS谱已变化甚微,说明反应已基本完成。由背散射产额确定薄膜的化学配比,发现在150°C 2小时退火后, Si:Ce ≈ 1.79:1, 在250°C 和 300°C 1小时退火后, Si:Ce ≈ 1.65:1, 在400°C 1小时退火后, Si:Ce ≈ 1.75:1, 说明薄膜反应的最终产物为铈的缺陷二硅化物: CeSi_{2-n}, n ≈ 0.25, 而在150—300°C退火的样品处于反应的过渡相阶段,在此阶段Si成份出现滑坡现象,这与单层膜情形下过渡相中出现的富Ce层是对应的^[3],我们认为这很可能与Ce膜中较多的含氧量有关。关于这一现象的确切解释,尚有待进一步的工作。

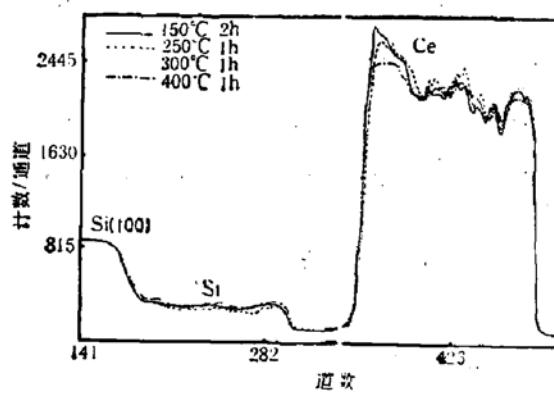


图1 Ce-Si 多层膜的RBS谱

我们对样品进行了TEM选区衍射分析,发现在反应的过渡相就已出现微细晶粒,但直到反应彻底后,薄膜也只是由多晶组成,而没有单晶外延的迹象。图2(见图版1)是250°C 1小时退火后,样品的TEM选区衍射像,可以清楚地看到多晶环,以及CeSi_{2-n}产生的衍射斑点。

图3示出了Ce-Si多层膜经不同退火后的XRD谱,可以看出,样品处于过渡相时,显然是由于晶粒过分细小,才使得各衍射峰很弱且展宽,彼此联成一片,导致互相湮没,待反应完全后,晶粒长得足够大,各衍射峰才变得很强、很锐。用ASTM卡^[4]标定衍射谱后,发现在过渡相阶段,就已出现了四方结构CeSi₂($a = 4.156$ 埃, $c = 13.84$ 埃)的两条谱线(112)和(004),(112)是CeSi₂最强的谱线,(004)与Si衬底取向一致,显然是择优生长方向;当退火温度升高至300—400℃时,随着CeSi₂晶粒的生长,其它较强谱线如(103)、(105)、(107)也相继出现,整套衍射谱对应于四方CeSi₂的衍射谱,说明此时反应已基本完成。

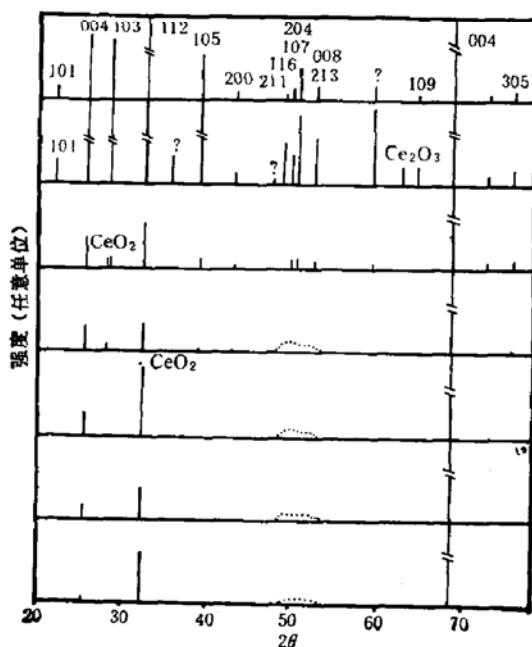


图 3 Ce-Si 多层膜的 XRD 谱

在稀土与硅的反应中 Si 是主要扩散元^[1,2], 对于稀土金属 Ce, 由于在较低温度下与 Si 形成的混合层中只存在一些微晶, 反应中 Si 主要是穿过大量的晶粒间界或非晶区域向 Ce 扩散的, 因此从实验结果看, Ce 与 Si 的反应起始温度一般不会受到衬底取向的影响, 这正是我们在对单层膜的研究中未发现衬底取向影响的原因^[3].

四、 结 论

- Ce-Si 多层膜经 150°C 2 小时退火即可发生反应, 形成不均匀的混合层, 混合层中含有 CeSi₂ 的微晶; 随退火温度升高, 混合层逐步均匀, 微晶逐步长大, 到 300—400°C 1 小时退火后, 混合层基本均匀, 并形成 CeSi₂ 多晶。退火温度再升高, 混合层内成份不变, 晶粒继续长大, 到 800°C 达到极限。
 - 反应的过渡相和最终相都是四方结构的 CeSi₂ ($a = 4.156$ 埃, $c = 13.84$ 埃), 只是结晶状况不同, 由 RBS 确定的终相化学配比为 CeSi_{1.75}, 即缺陷二硅化铈。
 - 虽然在很低温度 (150°C) 下, 混合层中某些区域就已出现 CeSi₂ 晶粒, 但直到

800℃ 1小时恒温退火或红外 900℃ 10秒快速退火以后, 薄膜固相反应的产物也只是由多晶组成, 而没有发现形成单晶外延层的迹象, 看来制备 Ce-Si 单晶外延结构将是一个很艰巨的工作。

参 考 文 献

- [1] G. Rossi, *Surface Sci. Report.*, 7, 1 (1987). 许振嘉、王守武主编《半导体器件研究与进展》第二卷, 即将出版, 科学出版社。
- [2] 杨熙宏、毛思宁、陈坚、刘家瑞、杨锋、许天冰, *半导体学报* 10(11), 846(1989).
- [3] C. C. Hsu, Y. X. Wang, J. Hu, J. Ho, J. J. Qian, *J. Vac. Sci. Technol.*, A7,(5), 3016(1989).
- [4] ASTM. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*. 1979.

Cerium Silicide Formation in Thin Ce-Si Multilayer Films

He Jie¹, Xu Zhenjia^{1,2}, Qian Jiajun^{1,*} Wang Yutian¹ and Wang Youxiang^{1,2}

¹(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

²(Laboratory for Surface Physics, Academia Sinica, Beijing)

³(Beijing Laboratory of Electron Microscopy, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

Alternating layers of Si(200 Å thick) and Ce (200 Å thick) up to 26 layers were deposited by electron evaporation under UHV condition on Si(100) substrate at 150°C. Isothermal, rapid thermal annealing have been used to react these Ce-Si multilayer films. AES, RBS, XRD and TEM have been used to study these multilayer films after annealing. There is a medium phase during the gradual formation of CeSi₂ from 150 to 400°C. And only polycrystals were formed in the solid state reaction even after RTA at 900°C for 10s.

Key words Ce, Si, Multilayer, Silicide