

Si(111)衬底上 IBE 法外延生长 β -FeSi₂ 薄膜的研究*

李 慧 马 辉 丁维清

(北京师范大学分析测试中心 北京 100875)

秦复光

(中国科学院半导体研究所 北京 100083)

摘要 本文采用质量分析的低能离子束外延法(以下简称 IBE 法)在 Si(111)衬底上外延生长了 β -FeSi₂ 薄膜, 并进行了 X 射线衍射测量分析; 与扫描电镜配合验证了 β -FeSi₂ 外延薄膜的形成。实验结果表明: 所得 β -FeSi₂(101)或(110)面基本平行于 Si(111)面, 验证了 Si(111)上 β -FeSi₂ 外延薄膜的形成; 并对失配度做了精确的计算; 薄膜形貌呈岛屿状分布, 同时分析了生长条件对薄膜形貌的影响。

EEACC: 0510D, 2530B, 2520

1 前言

寻找新型光电子材料, 以实现光电子器件与微电子器件的集成一直受到人们很大重视。 β -FeSi₂是一种具有半导体导电特性的重要硅化物。近年来, 引起人们新的兴趣。它的正交晶系结构可看作扭曲的 CoSi₂面心立方晶格结构^[1,2]。据 U. Birkholz 等人所作的光电测量表明^[3], 采用固相外延技术在 Si 衬底上生长的 β -FeSi₂ 薄膜, 具有直接带隙, 禁带宽度为 0.89eV, 与用二氧化硅制成的光学纤维的传输窗口匹配得很好。后来, H. P. Geserich 等人所作的实验^[4]及 K. N. Mason 的理论分析^[5]也证明了 β -FeSi₂ 薄膜的这种光电特性。故 β -FeSi₂ 有希望应用于光纤通讯、大规模集成电路通讯及红外探测系统, 成为颇具发展潜力的光电子新材料。

目前, 用于 Si 上外延生长 β -FeSi₂ 薄膜的技术国际上通常有: 固相外延(SPE-Solid Phase Epitaxiay)、反应淀积外延(RDE-Reactive Deposition Epitaxiay)、分子束外延(MBE-Molecular Beam Epitaxiay)等。在前两种方法(SPE 和 RDE)中, 由 β -FeSi₂ 薄膜的生长机

* 本文获国家自然科学基金资助

李 慧 女, 1972 年生, 本文为作者在北京师范大学攻读硕士学位时所作, 目前已毕业分配到北京有色金属研究总院半导体工程中心工作

丁维清 男, 1936 年出生, 教授, 北京师范大学分析测试中心 X 射线衍射实验室主任

秦复光 男, 1937 年出生, 副研究员, 中国科学院半导体所半导体材料实验室主任

1996 年 4 月 5 日收到初稿, 1996 年 11 月 5 日收到修改稿

制所决定,可以得到的正化学比的薄膜厚度受到很大限制(一般不超过30nm). 对分子束外延(MBE)而言,因Fe与Si的共淀积不再有这个限制,获得的薄膜晶格质量与SPE和RDE相比也有较大提高. 中科院半导体所经过反复实践发现采用IBE法同样可能生长出质量较好的 β -FeSi₂薄膜,采用这种研究方法在国际上尚属首次^[6]. 与SPE或RDE相比,由于淀积到Si衬底上的Fe离子具有一定的移动动能,使得在相同的衬底温度下可以用低能离子束外延法可以生长出比SPE和RDE方法得到的厚度大得多的 β -FeSi₂薄膜;而且低能离子束外延设备带有质量分析器,即使原材料纯度不高,也能获得同位素纯的离子. 这对于外延层质量控制也是大有好处的.

对采用SPE、RDE、MBE技术制备的 β -FeSi₂薄膜的结构特性已有报道^[7~14];对于采用IBE法生长出的薄膜,秦复光、姚振钰等人已利用RHEED、AES深度剖面分析、垂直入射的光透射测量、HALL测量等技术手段对其进行了研究^[6,15],其中RHEED分析结果表明了Si(111)上 β -FeSi₂单晶薄膜的形成,但还未作过XRD分析,而XRD技术是鉴别相的存在,判定薄膜与衬底的外延关系的最精确的实验手段;若辅以SEM形貌分析更可直观地看到是否生成了薄膜及薄膜的形貌情况. 为此本文即采用IBE法,在Si(111)衬底上外延生长 β -FeSi₂,用X射线衍射仪法对其结构特性做了较详细的测量和结果分析研究,并辅以扫描电镜作形貌分析.

2 实验

实验所用样品由中国科学院半导体所采用IBE技术制得^[6].

2.1 样品的制备

实验所用仪器为低能双离子束实验系统. 有关它的基本结构及独特性能参见文献[6]. 制备时Fe离子产生于CCl₄+Fe为源材料的离子源中,并以25keV的能量从离子源中拉出形成离子束流. Fe离子束流首先通过质量分析器做二次聚焦,然后经静电偏转再过减速透镜,最后以100~500eV的能量淀积在靶室中的硅衬底上,再在一定的温度下做原位退火. 衬底所在靶室静态真空间可达 7×10^{-6} Pa,衬底做水平扫描以提高薄膜的均匀性.

实验中采用 $2 \times 2\text{cm}^2$ n-Si(111)(电导率 ρ 约为 $100\Omega \cdot \text{cm}$)作衬底. 在放入靶室前作常规清洁处理和离子轰击表面处理. 所得样品表面为镜面状,略呈金黄色.

3个样品淀积温度和退火温度都相同,分别为600℃和800℃. 具体生长条件见表1.

表1 样品的生长条件

| 样品号 | 能量/eV | 束流/ μA | 淀积时间/min | 退火时间/min |
|-----|-------|-------------------|----------|----------|
| 1-1 | 150 | 50~70 | 55 | 60 |
| 1-2 | 150 | 40~50 80~100 | 39 14 | 30 |
| 1-3 | 150 | 100 | 45 | 30 |

2.2 实验条件

X射线衍射仪型号为D-MAX/3A,Cu靶,Ni滤光片,电压40kV,电流40mA. 采用 θ - 2θ 扫描方式. 扫描电镜型号为H-600,加速电压25kV.

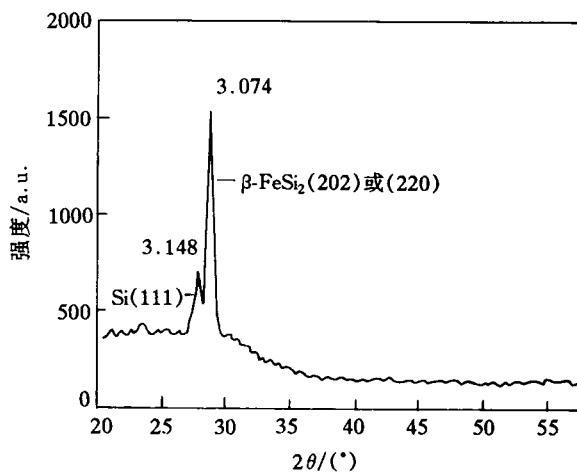


图 1 1-1 号样品的 XRD 图谱

与 Si(111) 面基本平行, 即 $\beta\text{-FeSi}_2$ (101) 或(110)面和 Si(111)面是基本平行的关系。

3.2 失配度

3.2.1 Si(111)面与 $\beta\text{-FeSi}_2$ (101)或(110)面的匹配^[6,9]

从理论上讲, 在 Si(111) 上可以观察到两种匹配情况, 如下: ① $\beta\text{-FeSi}_2$ (110)面与 Si(111)面匹配, 同时 $\beta\text{-FeSi}_2$ [001]方向与 Si<001>方向平行。晶格失配度沿 Si<112>和<011>方向分别为 -5.55% 和 1.95%, 平均失配度为 -2.5%。② $\beta\text{-FeSi}_2$ (101)面与 Si(111)面匹配, 同时 $\beta\text{-FeSi}_2$ [010]方向与 Si<011>方向平行。晶格失配度沿 Si<112>、<110>方向分别为 -5.35% 和 1.48%, 平均失配度为 -2.2%。

3.2.2 失配度的计算

X 射线衍射仪法计算失配度的公式为:

$$\Delta d/d = - \operatorname{ctg}\theta \times \Delta\theta$$

对 Si(111)衬底上的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 晶体薄膜来说, 式中的 θ 为 Si(111)峰所对应的布拉格角, $\Delta\theta$ 为 Si(111)峰与 $\beta\text{-FeSi}_2$ (202)或(220)衍射峰所对应的布拉格角之差。计算结果如表 2 所示, 并与理论值做了比较。

3 实验结果与讨论

3.1 X 射线衍射谱分析

图 1~3 依次为 1-1、1-2、1-3 号样品的 X 射线衍射图谱(图 3 见图版 I)。可看出, 全都只有 Si(111) 和 $\beta\text{-FeSi}_2$ (202) 或(220) 衍射峰, 在衍射仪探测灵敏度范围内, 未见其它衍射峰。对于 d 值为 0.307nm 左右的衍射峰, 由于实验条件所限, 难以区分此衍射峰究竟是 $\beta\text{-FeSi}_2$ (202) 还是(220) 衍射峰或者为两者的叠加峰。这验证了 Si(111) 上外延的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相的存在, 并且 $\beta\text{-FeSi}_2$ (202) 或(220) 面

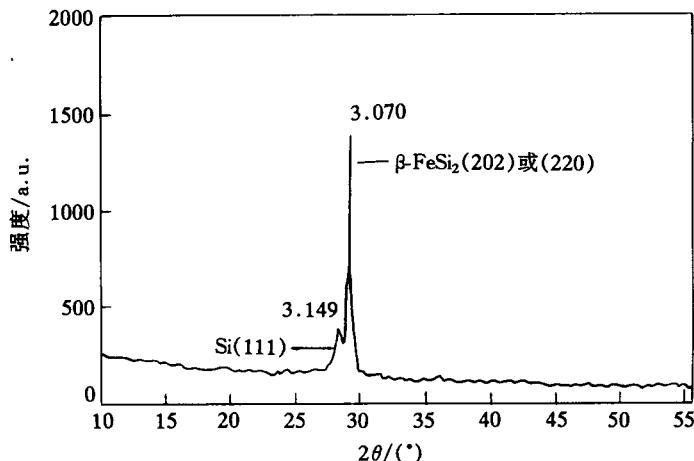


图 2 1-2 号样品的 XRD 图谱

表2 失配度的理论值与实验值的比较

| | 样品号 | | | 理论值 | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1-1 | 1-2 | 1-3 | 1 | 2 | 平均值 |
| 失配度/% | -2.31 | -2.45 | -2.41 | -2.55 | -2.23 | -2.39 |

注: 1 为 β -FeSi₂(110)平面与 Si(111)平面的理论平均失配度;

2 为 β -FeSi₂(101)平面与 Si(111)平面的理论失配度; 平均值为 1 和 2 的算术平均值

分析表 2 可知, 1-1、1-2、1-3 号样品的失配度的实验值与理论平均值比较, 误差绝对值分别为 0.08%、0.06%、0.02%, 都在 0.1% 以内。失配度的理论值与实验值的接近, 说明 β -FeSi₂ 覆盖层晶格畸变很小, 衬底与覆盖层界面处应力很小。

3.3 扫描电镜形貌分析

图 4~6 分别为 1-1、1-2、1-3 号样品的表面 SEM 照片(见图版 I). 与 XRD 相结合有利于评价薄膜质量。从 SEM 照片看出, 3 个样品都形成了 β -FeSi₂ 薄膜, 薄膜呈大小不一的岛状分布。3 个样品的岛状物平均直径大小如表 3 所示。

从表 3 可知, 平均直径大小的顺序为: 1-2 < 1-1 < 1-3, 其中 1-1 号样品的表面形貌比较平滑, 岛状物比较均匀, 属于较理想的情况; 1-2 号样品的微晶颗粒最小, 不均匀, 1-3 号样品趋向于形成连续薄膜, 表面形貌比较粗糙, 起伏较大, 岛状物线度最大。

表3 比较薄膜岛状分布平均直径大小

| 样品号 | 平均直径 D/ μm |
|-----|-----------------------|
| 1-1 | 0.145 |
| 1-2 | 0.087 |
| 1-3 | 0.267 |

3.4 分析生长条件对薄膜形貌的影响

比较 1-1、1-2 号样品, 它们的生长条件除了束流外, 其它大致相同, 1-1 号样品生长时束流为 50~70 μA , 小于 1-3 号样品的 100 μA , 根据 SEM 照片分析, 1-1 号样品的薄膜表面形貌优于 1-2 号样品, 这说明束流较小有利于形成好的薄膜形貌。

1-2 号样品起初以小束流(40~50 μA)淀积 39 分钟, 再以大束流(80~100 μA)淀积 14 分钟, 从 SEM 照片来看, 形貌不是很好, 这说明两步淀积不利于薄膜表面形貌的质量。

3 个样品的生长条件中, 淀积温度都为 600°C, 这是中国科学院半导体所秦复光等人采用 RHEED 法研究得到的能够生长出优良结晶质量的 β -FeSi₂ 薄膜的最佳衬底温度值^[15]; 退火温度都为 800°C, 这两个参数值与已发表的一些文献中关于生长条件的分析结果很相近。例如: H. C. Cheng 等人认为在高于 550 °C 时才开始形成稳定的 β -FeSi₂ 相, 1000K 的退火温度对于生长单一的 β -FeSi₂ 相是必需的^[16]; N. Jedrecy 等人认为 600 °C 是 RDE 法获得高结晶质量的 β -FeSi₂ 厚薄膜的重要参数^[8]。从扫描电镜照片来看, 1-1 号样品的薄膜形貌比较理想, 这说明 IBE 技术中采用淀积温度为 600 °C, 退火温度为 800 °C, 可以获得较好表面形貌的 β -FeSi₂ 薄膜。

4 结论

综上所述, 可以得到如下结论: ① X 射线衍射测量结果与 SEM 相配合表明了 Si(111) 上 β -FeSi₂ 外延薄膜的形成, 并且 β -FeSi₂(101) 或(110)面基本平行于 Si(111)面; ② 对样品所作失配度计算结果的实验值与理论值接近, 说明薄膜晶格畸变很小, 薄膜与衬底界面处应力不大; ③ 薄膜形貌呈岛屿状分布, 分析生长条件对薄膜形貌影响可以得到以下结论: 束

流小有利于提高形貌质量;两步淀积不利于形成较好的形貌;600℃的生长温度和800℃的退火温度能够获得形貌优良的 β -FeSi₂薄膜.

参 考 文 献

- [1] D. Shinoda, M. Asanabe and Y. Sasaki, J. Phys. Soc. Jpn., 1964, **19**: 269.
- [2] Y. Dusauaory, J. Protas, R. Wandji, *et al.*, Acta Crystallogr., 1971, **B27**: 1209.
- [3] U. Birkholz and J. Schelm, Phys. Status. Solidi, 1969, **34**: K177.
- [4] H. P. Geserich, S. K. Sharma and W. A. Theiner, Philos. Mag., 1973, **27**: 1001.
- [5] K. N. Mason, Prog. Cryst. Groth Character, 1979, **2**: 269.
- [6] 姚振钰,等,半导体学报,1992, **13**(8): 518.
- [7] S. Lagomarsino, F. Scarinci, C. Giannini *et al.*, J. Vac. Sci. Technol., 1991, **B9**: 2433.
- [8] N. Jedrecy, Y. Zheng and A. Waldhauer, Phys. Rev. B, 1993, **15**: 8801.
- [9] N. Cherief, J. Veuillen, T. A. Nguyen *et al.*, Vacuum, 1990, **41**: 1350.
- [10] S. Kennou, N. Cherief, R. C. Cinti, *et al.*, Surface Science, 1989, **211/212**: 685.
- [11] M. C. Bost and J. E. Mahan, J. Appl. Phys., 1985, **58**: 7.
- [12] J. E. Mahan, V. Le. Thanh, J. Cherrier *et al.*, J. Appl. Phys., 1993, **74**: 3.
- [13] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**: 21.
- [14] D. M. Crescen, G. Gaggiotti, J. Derrien *et al.*, Phys. Rev. B, 1990, **42**: 5871.
- [15] 秦复光,姚振钰,等,全国第八届电子束、离子束、光子束学术年会论文集,桂林,1995年,429.
- [16] H. C. Cheng, T. R. Yew and L. J. Chen, J. Appl. Phys., 1985, **57**: 5246.

Study on Iron Dissilicide (β -FeSi₂) Epitaxial Thin Films on Si(111) Substrate by Mass-Analyzed Low-Energy Ion Beam Epitaxy

Li Hui, Ma hui and Ding Weiqing

(Analyzing and Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Qin Fuguang

(Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083)

Received 5 April 1996, revised manuscript received 5 November 1996

Abstract The Low Energy Ion Beam Epitaxy (IBE) technique has been used for preparing β -FeSi₂ thin films epitaxially grown on Si(111) substrates and the films have been analyzed by X-Ray Diffraction. The results testified by the formation of epitaxial β -FeSi₂ film on Si(111) combined with SEM have indicated that β -FeSi₂ (101) or (110) planes approximately parallel to Si(111) plane. The lattice misfit has been calculated precisely. The film's morphology is islanding. The effect of growing conditions on the film's morphology is analyzed.

EEACC: 0510D, 2530B, 2520

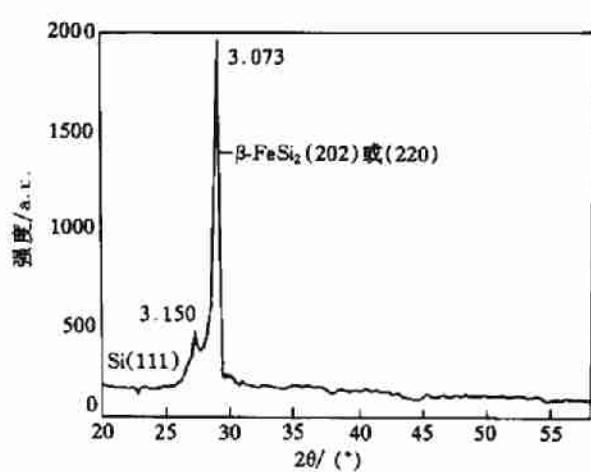


图 3 1-3 号样品的 XRD 图谱

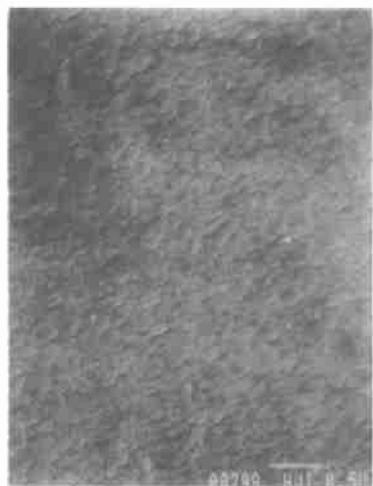


图 4 1-1 号样品的表面 SEM 照片

放大倍数为 2 万倍

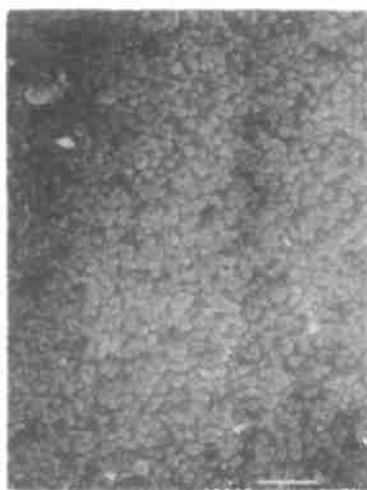


图 5 1-2 号样品的表面 SEM 照片
放大倍数为 2 万倍

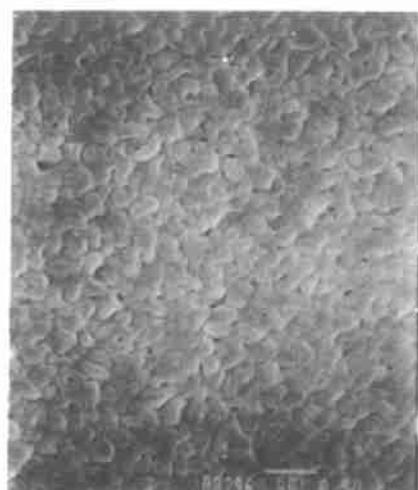


图 6 1-3 号样品的表面 SEM 照片
放大倍数为 2 万倍