

离子束外延生长半导体性锰硅化合物^{*}

杨君玲¹ 陈诺夫^{1,2} 刘志凯¹ 杨少延¹ 柴春林¹ 廖梅勇¹ 何宏家¹

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室, 北京 100083)
(2 中国国家微重力实验室, 北京 100080)

摘要: 利用质量分析的低能双离子束外延技术得到了半导体性的锰硅化物, $Mn_{27}Si_{47}$ 和 $Mn_{15}Si_{26}$. 俄歇电子谱深度组分测量结果表明, 在单晶 Si 的表面淀积了一薄层厚度约为 37.5 nm 的 Mn, 另一部分 Mn 离子成功注入进 Si 基底里, 注入深度为 618 nm. 在 840°C 条件下在流动 N₂ 气氛中对生长样品进行退火, X 射线衍射结果表明退火后 $Mn_{27}Si_{47}$ 和 $Mn_{15}Si_{26}$ 结晶更好.

关键词: 半导体性锰硅化物; 硅单晶; 质量分析的低能离子束

PACC: 4180G; 7220; 7550P

中图分类号: TN304.054

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)11-1429-05

1 引言

在过去的 20 年里, 过渡金属硅化物作为硅基微电子学的组成部分引起人们很大的关注. 这类物质具有优良的电学性质、高的热稳定性并且不易氧化, 在超大规模集成电路中具有良好的应用前景, 可用于栅、互联和可靠的高垒肖特基结或低接触电阻的欧姆接触^[1].

大多数过渡金属硅化物表现出的是金属性, 已知有 9 个稳定的半导体性过渡金属硅化物, 即 Cr-Si₂^[2]、 $MnSi_x$ ^[3,4]、 β -FeSi₂^[5]、Ru₂Si₃^[6]、ReSi_{1.75}^[7]、Os-Si、Os₂Si₃、OsSi₂^[8] 和 Ir₃Si₅^[9]. 它们的能隙从 0.12 到 2.3 eV. 目前为止, 大多数研究主要集中在 β -FeSi₂^[1].

半导体性过渡金属硅化物可在先进的 Si 技术和热电应用上发挥重要的作用, 在以下几个应用领域引起人们的很大兴趣和关注: 光电器件、光纤互联、红外探测器、光生伏特和热电应用^[1,10].

富 Si 的锰硅化物具有半导体性而且耐高温, 可成为在高温环境下使用的热电转化元件. 这种硅化物最早是 Boren^[11] 和 Hansen^[12] 给出的按理想配比

的 $MnSi_2$. 后来, 许多研究者的大量实验结果证明, 富硅的锰硅化物不是理想配比的 $MnSi_2$, 而是 Si 含量从 63.0% 到 63.6% 范围的半导体性的 $MnSi_{1.73}$ (Higher Manganese Silicides(HMS))^[13-15]. 在所有半导体性的硅化物中, $MnSi_x$ 的结构是最复杂的, x 值在 1.71 和 1.75 之间时, 存在几个四方相^[15]: Mn_4Si_7 、 $Mn_{26}Si_{45}$ 、 $Mn_{27}Si_{47}$ 、 $Mn_{15}Si_{26}$ 等. 它们具有类似的四方单胞: Mn 子晶格的一个单胞包含 4 个原子, 而且沿着晶轴 c 方向 $c_{Mn} = 0.436$ nm; Si 原子在垂直于 c 轴的方向形成等效层. 最常得到的半导体性 HMS 相是 $Mn_{15}Si_{26}$ ^[11].

迄今为止, 对 HMS 这种半导体性硅化物的研究非常有限, 尤其是在电学、光学、磁学及交叉领域方面的研究更少, 这就限制了对它的应用. HMS 不仅具有半导体性质, 而且还包含有磁性元素, 它必定存在与磁有关的一些性质, 它的一些半导体性质也会随着外加磁场和内部磁有序状况而发生一些变化. 如今磁性和半导体结合研究方兴未艾, 对它进行研究在理论和实际上都很有意义. 另一方面, Si 是地球上含量最丰富的元素之一, 是目前运用最广泛的半导体材料, 而且无毒. 用硅材料可克服资源和环境问题.

* 国家重点基础研究专项经费(G20000683)和攀登计划(PAN 95-YU-34)资助项目.

杨君玲 女, 1970 年出生, 博士研究生, 从事磁性半导体材料研究.

2001-01-03 收到, 2001-03-21 定稿

©2001 中国电子学会

HMS 薄膜通常是通过固相反应实现的, Mn 膜先沉积到 Si 衬底上, 然后经历一个一步或两步退火过程。根据已有的报道, 如果用一步退火方式, 要观察到 HMS 的最低退火温度约 487—502℃^[11]。本文用质量分析的低能双离子束外延技术(Mass-analyzed low energy dual ion beam epitaxy, 简称IBE)系统获得 Mn₁₅Si₂₆ 和 Mn₂₇Si₄₇, 随后对生长样品进行了热退火处理。质量分析离子束外延技术系统利用离子束的质量分析功能, 在超高真空条件下可制备其它工艺不易实现的难提纯、难化合、易氧化的特殊材料。Mn 是一种很易氧化、很难提纯的物质, 用这种方法就可克服 Mn 本身的这种弱点, 使 Mn 达到同位素纯。

2 材料制备

2.1 实验设备

实验采用的设备是具有质量分析功能的低能双离子束外延系统。这个系统由离子束系统和真空沉积室两部分组成。被淀积的材料在离子源装置中电离, 形成的离子在高电场中加速, 从离子源中引出离子流。离子流经过磁分析器进行质量分离, 得到所需的离子, 纯度达到同位素纯度级。离子束经过二次聚焦及偏转进入高真空的外延生长室, 在生长室中通过减速透镜, 能量降低, 达到预定的低能值, 最后到达衬底表面, 淀积成薄膜。本台设备的结构和工作原理参见文献[16]。其基本性能参数为: 靶室静态真空中度为 5.3×10^{-8} Pa; 靶室动态真空中度为 1.2×10^{-5} Pa; 离子能量 30—1500 eV(连续可调); 可分选原子量为 1—207(H-Pb); 衬底温度为室温—800℃。

2.2 衬底的腐蚀和清洗

材料生长所用的衬底为 n 型的单晶 Si(111)。为除去衬底表面的污物、重金属离子和二氧化硅, 在实验之前首先对 Si 衬底进行处理, 包括清洗和腐蚀。

首先对 Si 衬底进行清洗, 按以下七步顺序进行:(1)用去离子水反复清洗;(2)无水乙醇超声清洗 5min;(3)丙酮超声清洗 5min;(4)四氯化碳超声清洗 10min;(5)丙酮超声清洗 5min;(6)无水乙醇超声清洗 5min;(7)去离子水冲洗干净。

然后依次用下列腐蚀液处理:

(1) 清洗好的 Si 片放进 1 号腐蚀液 H₂O₂:

NH₃·H₂O : H₂O = 1 : 1 : 5 中煮至沸腾, 随后取出, 用去离子水冲洗;

(2) 经 1 号腐蚀液处理后的 Si 放进 2 号腐蚀液 HCl : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 5 中煮至沸腾, 随后取出, 用去离子水冲洗;

(3) 经 2 号腐蚀液处理后的 Si 放进 3 号腐蚀液 H₂SO₄ : H₂O₂ = 3 : 1 中煮至沸腾, 随后取出, 用去离子水冲洗干净。

2.3 样品生长

将清洗腐蚀好的单晶 Si 片放进 IBE 的生长室里。然后, 通过其中的一个离子束通道, 用 Ar⁺ 轰击 Si 衬底表面, 以除去表面吸附的灰尘污物, 轰击时间为 10min。随后, 将 Si 衬底加热到 250℃, 进行样品生长。生长时, Mn 离子的能量为 1000 eV, 离子剂量约为 $1.5 \times 10^{18}/\text{cm}^2$, 生长时间为 60min。生长时采取较高的离子能量是为了使 Mn 离子能够浅注入到 Si 衬底里, 以便更好地形成富 Si 的半导体性锰硅化合物。

2.4 样品退火处理

对部分样品进行退火处理, 退火处理用的是带自动温度控制的退火炉。为了防止样品生长面上 Mn 元素的挥发, 退火前先将一个经抛光处理的 Si 片清洗干净, 让样品的生长面贴着这一 Si 片放置, 确保生长面不暴露在外。退火在 840℃ 条件下进行, 同时通以流动的 N₂, 流动速率为 0.5 L/min。退火时间为 70min, 退火结束后在空气中冷却。

3 测试分析

为了了解 Mn 离子的注入结果、沿深度的变化情况以及新相的结构和形成情况, 利用俄歇电子谱(Auger Electron Spectroscopy, 简称 AES)和 X 射线衍射谱(X-Ray Diffraction, 简称 XRD)对生长的样品进行了分析研究。

3.1 成分分析

对退火前的样品进行了 AES 测试, 以分析表面和沿深度方向组成变化情况。进行 AES 测试的仪器型号为 PHI-610/SAM。AES 谱表明样品表面含有的元素有 N、C、O、Mn 和 Si, 如图 1 所示。

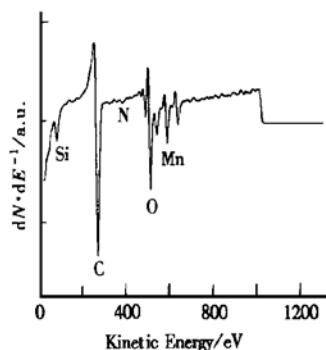


图1 样品表面的AES谱

FIG. 1 AES Spectra of the Sample Surface

在进行 AES 深度分析的过程中, 样品剥蚀到 588nm 深处还有微量 Mn, 如图 2 所示; 而剥蚀到 618nm 深处已没有了 Mn, 如图 3 所示。从这些结果可推知 Mn 离子的注入深度约为 618nm。

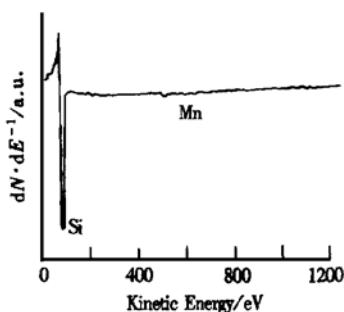


图2 样品在 588nm 深度处的 AES 谱

FIG. 2 AES Spectra of the Sample at the Depth of 588nm

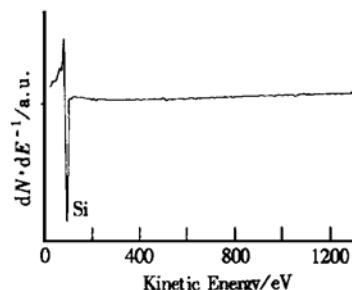


图3 样品在 618nm 深度处的 AES 谱

FIG. 3 AES Spectra of the Sample at the Depth of 618nm

图 4 是样品的 AES 深度成分分析图。从图中可看出, 注入元素 Mn 约在 37.5nm 处含量最高。从表面到 37.5nm 间的这一薄层可看做是 Mn 的外延

层。37.5—618nm 这个深度范围可看做 Mn 的注入层。N 和 C 是样品取出生长室后表面被沾污造成的。表面存在的氧高达 58%, 它是 Mn 在空气中氧化引入的, 这也从侧面表明了在取出生长室之前表面主要是 Mn。尽管表面的 O 多, 但它和 N 一样随着深度变化迅速降至微量。在整个分析深度范围内, Si 和 Mn 的相对含量不是单调增加或单调下降, 一些深度处 Mn 相对增大, 而同时 Si 相对减少, 这说明 Mn 是有偏聚的。

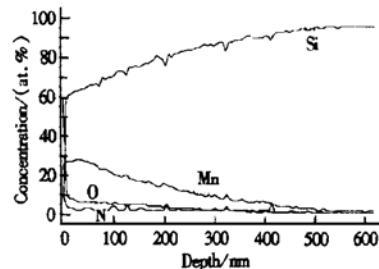


图4 样品的AES深度成分分析图

FIG. 4 AES Depth Profile of the Sample Before Annealing

3.2 结构分析

为了分析样品中的新相和结构, 对样品进行了 XRD 测试, 采用的设备是日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪, 使用的是 Cu K α 辐射。图 5 是样品退火前的 XRD 结果, 从图中可看出样品中共有 3 个新的结晶相: Mn₁₅Si₂₆、Mn₂₇Si₄₇ 和 Mn₃O₄。Mn₁₅Si₂₆ 的原子比可约化为 MnSi_{1.733}, Mn₂₇Si₄₇ 可约化为 MnSi_{1.741}, Mn₂₇Si₄₇ 的 Si 含量比 Mn₁₅Si₂₆ 相对多一点, 但它们都属于成分在 MnSi_{1.73} 附近的 HMS, 都是半导体性的。Mn₁₅Si₂₆ 属四方晶系, 空间群为 I-42d, 晶格常数 $a = 0.5525\text{nm}$ 、 $c = 6.555\text{nm}$ 。Mn₂₇Si₄₇ 也是四方晶系, 空间群为 P-4n2, 晶格常数 $a = 0.553\text{nm}$ 、 $c = 11.79\text{nm}$ 。图中最强峰是衬底 Si 的(111)晶面的衍射峰; 在 Si(111) 峰的低角度端的一个小峰是 Mn₁₅Si₂₆(1015) 晶面的衍射峰; 在 Si(111) 峰的右端即高角度端依次是 γ -Mn₂O₃(200) 晶面、Mn₁₅Si₂₆(200) 晶面、Mn₂₇Si₄₇(1142) 晶面、Mn₁₅Si₂₆(2115) 晶面、 γ -Mn₂O₃(220) 晶面、Mn₁₅Si₂₆(220) 晶面和 Mn₂₇Si₄₇(3027) 晶面的衍射峰。除了标出的这几个峰外还有一些小的伴峰, 这些小峰是其他一些很小的晶粒的衍射峰, 在择优重组的退火过程中, 它们都消失了(见图 6)。Mn₁₅Si₂₆ 和 Mn₂₇Si₄₇ 的峰较宽, 这是

$Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 结晶不好(非晶化)或晶粒细小的缘故。 γ - Mn_2O_3 是样品从生长室取出后 Mn 氧化而产生的。

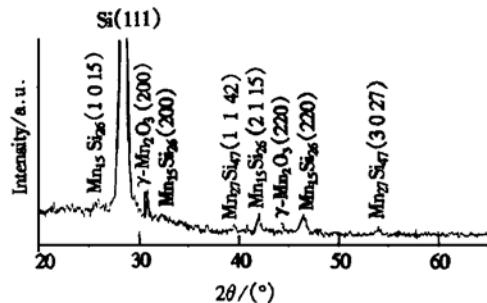


图 5 样品退火前的 XRD 谱图

FIG. 5 X-Ray Diffraction Spectra of the Sample Before Annealing

图 6 是样品退火后的 XRD 结果。除 Si 外退火后样品中共有四个结晶相： $Mn_{15}Si_{26}$ 、 $Mn_{27}Si_{47}$ 、 SiO_2 和 Mn_3O_4 。在低角度端的一个强峰是衬底 Si(111) 晶面的衍射峰。在 Si 峰的左端有两个峰，一个

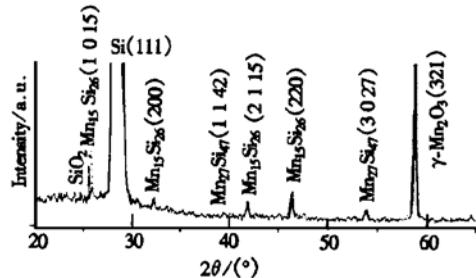


图 6 样品退火后的 XRD 谱图

FIG. 6 X-Ray Diffraction Spectra of the Sample After Annealing

SiO_2 峰，另一个是 $Mn_{15}Si_{26}$ (1015) 晶面的衍射峰。在 Si 峰的右端有 6 个峰，它们依次是 $Mn_{15}Si_{26}$ (200) 晶面、 $Mn_{27}Si_{47}$ (1142) 晶面、 $Mn_{15}Si_{26}$ (2115) 晶面、 $Mn_{15}Si_{26}$ (200) 晶面、 $Mn_{27}Si_{47}$ (3027) 晶面和 γ - Mn_2O_3 的(321)晶面的衍射峰。退火后 Mn_3O_4 的(200) 和(220) 晶面的衍射峰消失，出现了 γ - Mn_2O_3 (321) 晶面的衍射峰。而且又强又锐。这说明 γ - Mn_2O_3 在样品里结晶好而且有择优取向。 SiO_2 峰是高温下 Si 进一步氧化而且 SiO_2 结晶更好而致。退火后 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 的峰位基本未变，峰增强和变锐了一些，这说明退火后 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 结晶更好。

3.3 讨论

在引言中提到，如果采用 Mn 膜先沉积到 Si 衬底上，然后经一个一步退火的生长方式，要得到 HMS 的最低退火温度约 487—502℃，如果低于这个温度就得不到这种富 Si 的半导体性的 HMS 相。而本文的结果是，Si 衬底的温度仅为 250℃，就得到了 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 两种 HMS 相，这一事实说明，带能 Mn 离子轰击衬底，致使衬底的晶格紊乱，是有利于半导体性的 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 的成核和生长，也即是说离子轰击效应对获得 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 两相具有至关重要的作用。

4 结论

利用低能离子束外延系统，在 Mn 荷带 1000eV 的能量和 250℃ 衬底温度条件下，Mn 注入进衬底，获得了半导体性的 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 相。在实验精度范围内，在退火前和退火后样品中除了 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 外再没有生成其他的 Mn-Si 相。在生长过程中离子对衬底的轰击效应对 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 成核和生长起着极其重要的作用。而且，在 840℃ 条件下退火很有利 $Mn_{15}Si_{26}$ 和 $Mn_{27}Si_{47}$ 的生长。

参考文献

- [1] H. Lange, Phys. Stat. Sol. B, 1997, **201**: 3.
- [2] H. Lange, M. Giebler, W. Henrion, F. Fenske, I. Sieber and G. Oertel, Phys. Stat. Sol. B, 1992, **171**: 63.
- [3] H. Lange, W. Henrion, F. Fenske, Th. Zettler, J. Schumann and St. Teichert, Phys. Stat. Sol. B, 1996, **194**: 231.
- [4] Lin Zhang and D. G. Ivey, J. Mater. Sci., Mater. in Electronics, 1991, **2**: 116.
- [5] D. H. Tassis, C. L. Mitsas, T. T. Zorba, C. A. DiMitsiadis, O. Valassias, D. I. Siapkas, M. Angelakeris, P. Poulopoulos, N. K. Flevaris and G. Kiriakidis, J. Appl. Phys., 1996, **80**: 962.
- [6] C. B. Vining and C. E. Allevato, Proc. 10th Internat. Conf. Thermoelectrics, Babrow, Cardiff 1991, 167.
- [7] T. A. Nguyen Tan, J. Y. Veuillet, P. Muret, S. Kennou, A. Siokou, S. Ladas, F. Lahatra Razafindramisa and M. Brunel, J. Appl. Phys., 1995, **77**: 2514.
- [8] L. Schellenberg, H. F. Braun and J. Muller, J. Less-Common Metals, 1988, **144**: 341.
- [9] S. Petersson, J. A. Reimer, M. H. Brodsky, D. R. Campbell, F.

- D'Heurle, B. Karlsson and P. A. Tove, *J. Appl. Phys.*, 1982, **53**: 3342.
- [10] St. Teichert, R. Kilper, J. Erben, D. Franke, B. Gebhard, Th. Franke, P. Haussler, W. Henrion and H. Lange, *Applied Surface Science*, 1996, **104/105**: 679—684.
- [11] B. Boren, *Arkiv Kemi Min. Ged.*, 1993, **11A**: 1.
- [12] M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1959, 53.
- [13] V. A. Korshunov, F. A. Siclorenko, P. V. Gel'd and K. H. Davydov, *Fiz. Metal. Metalloved.*, 1961, **12**: 277.
- [14] L. D. Dudkin and E. S. Kuznetsova, *Poroshkovaya Metalurgiya*, 1962, **1**: 20.
- [15] I. Kawsumi, M. Sakata, I. Nishida and K. Masumoto, *Journal of Materials Science*, 1981, **16**: 355—366.
- [16] F. Qin, X. Wang, Z. Liu, Z. Ren, S. Sun, W. Jiang and W. M. Lau, *Rev. Sci. Instrum.*, 1991, **62**: 2322.

The Growth of Semiconductive Manganese Silicide by Ion Beam Epitaxy*

YANG Jun-ling¹, CHEN Nuo-fu^{1,2}, LIU Zhi-kai¹, YANG Shao-yan¹, CHAI Chun-lin¹,
LIAO Mei-yong¹ and HE Hong-jia¹

(1 *Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(2 *National Microgravity Laboratory of China, Beijing 100080, China*)

Abstract: By mass-analyzing low energy dual ion beam epitaxy technique, semiconductive manganese silicide, Mn₂₇Si₄₇ and Mn₁₅-Si₂₆, is obtained. Auger electron spectroscopy depth composition measurement shows that some Mn ions deposited on the single-crystal silicon can form a 37.5nm thick Mn film, and the other Mn ions can be successfully implanted into Si substrate with the depth of implantation of 618nm. At 840°C, the sample is annealed in flowing N₂. X-ray diffraction shows that the annealing is beneficial to the growth of Mn₂₇Si₄₇ and Mn₁₅Si₂₆.

Key words: semiconductive manganese silicide; single-crystal silicon; mass-analyzed low energy ion beam

PACC: 4180G; 7220; 7550P

Article ID: 0253-4177(2001)11-1429-05

* Project Supported by Special Funds for Major State Basic Research Project(G20000683), and the Ministry of Chinese National Science and Technology Under Contract PAN95-YU-34.

YANG Jun-ling female, was born in 1970, PhD candidate, whose research area is in the magnetic semiconductor.

Received 3 January 2001, revised manuscript received 21 March 2001

©2001 The Chinese Institute of Electronics