

C掺杂对离子注入合成 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的影响*

李晓娜^{1,2} 聂 冬¹ 董 阖¹ 徐 雷³ 张 泽²

(1 三束材料改性国家重点联合实验室大连理工大学分部, 大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

(2 中国科学院北京电子显微镜实验室, 北京 100080)

(3 三束国家重点联合实验室复旦大学分部, 上海 200433)

摘要: 采用离子注入方法制备 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜, 选择 C 作为掺杂元素, 得到了 $\beta\text{-FeSi}_2$ 硅化物层与基体间的界面平直、厚度均一的高质量薄膜。经透射电镜分析可知, 引入 C 离子后硅化物层的微结构向有利于薄膜质量的方向发展, 晶粒得到细化, $\beta\text{-FeSi}_2$ 层稳定性提高。从微结构角度考虑, 引入 C 离子对于提高 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的质量是很有益处的。进一步进行光学吸收表征, 发现 C 离子的引入对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的 E_g^d 值没有产生不良影响。讨论了 E_g^d 值的影响因素, 如制备方法、工艺参数、基体取向、掺杂离子种类、掺杂离子数量、退火温度等等, 解释了文献报道的不同 E_g^d 值。

关键词: $\beta\text{-FeSi}_2$; 半导体薄膜; 金属硅化物; 离子注入; 透射电子显微镜

PACC: 6170T; 6180J; 6855; 8115J

中图分类号: TN 304. 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2001)12-1507-09

1 引言

近年来, 硅基金属硅化物薄膜作为一个研究热点受到人们的关注。研究主要集中在金属硅化物薄膜的生长以及硅化物/硅界面性质方面, 这主要是因为在硅上生长金属硅化物薄膜质量的高低将直接关系到其在微电子以及硅基光电器件中的应用。在众多的金属硅化物中, $\beta\text{-FeSi}_2$ 作为一种环境友好的半导体材料极为引人注目。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 作为热电材料已得到应用, 此外它还是一种很有前途的光电材料。文献报道^[1-3], $\beta\text{-FeSi}_2$ 具有 $E_g^d = 0.85\text{--}0.89\text{ eV}$ 的直接带隙, 而且在 $1.54\mu\text{m}$ 处观察到有较强的荧光信号, 再加上该材料成本低、稳定性高, 所以可用于制备硅基光电器件。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的制备方法很多, 如固相外延法(SPE)、反应沉积外延法(RDE)、分子束外延法(MBE)等。离子束合成法(IBS)可直接制备用于异质结发光二极管的埋层硅化物, 另外它还是半导

体工业中的一种成熟的掺杂方法。以往对于铁硅化物薄膜的研究大多集中于纯 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的制备和性能测试上, 如 Yang^[4,5]、Daraktchieva^[6] 和李慧^[7] 等人分别利用离子束结合不同的后续退火条件得到了厚度不同的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 埋层和表层薄膜。对于 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜微量掺杂的研究进行得很少, 而且主要集中在微量元素的掺杂上, 如 Takakura 等人^[8] 利用 RDE 法制备 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜时掺杂了微量的 Mn 元素, 对于与 Si 同族元素的掺杂还没有报道。根据我们以前的研究结果^[9-12], 由于 $\beta\text{-FeSi}_2$ 晶界取向关系复杂, 膜基界面常存在多种不同取向关系, 所以很难得到高质量的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜。因此, 我们选择 C 作为掺杂元素^[12], 试图利用微量的 C 调整 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相的结构参数, 减少膜基的失配度, 提高薄膜质量。同时, 由于 C 和 Si 属同族元素, 价态相同, C 掺杂到 Si 基体中不会对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 与 Si 基体的光电性能产生显著影响。

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59872007)。

李晓娜 女, 1972 年出生, 讲师, 博士研究生, 现从事半导体薄膜微结构方面的研究。

董 阖 男, 1963 年出生, 教授, 博士生导师, 现从事准晶、非晶和微电子材料方面的研究。

2001-01-11 收到, 2001-04-08 定稿

© 2001 中国电子学会

Christensen 曾计算 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的能带结构^[13], 他发现 $\beta\text{-FeSi}_2$ 除具有一个直接带隙外, 还有一个约为 0.80eV 的间接带隙(室温下), 间接带隙与下一个直接带隙之间存在大约 20meV 的能量差值。这一间接带隙得到了一些实验的证实^[14-16], 然而更多的人讨论的是关于 $\beta\text{-FeSi}_2$ 存在一个直接带隙。有文献报道^[1-3], $\beta\text{-FeSi}_2$ 具有 $E_g^d = 0.85\text{--}0.89\text{eV}$ 的直接带隙, 还有人证实 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的直接带隙在 0.83—0.87eV 内变化。实际上, E_g^d 值的变化受很多因素的影响, Yang^[4,5] 等人测量了其用 IBS 方法制备的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜, 指出在测量温度从 10K 到 300K 的变化范围内存在一个直接带隙, 10K 时 $E_g^d = 0.904\text{eV}$, 室温时 $E_g^d = 0.847\text{eV}$ 。本文中, 我们将讨论掺杂 C 和非掺杂 C 两种铁硅化物层显微结构以及带隙的变化, 总结 C 离子的引入对硅化物层微结构以及光学性能的影响。

2 实验方法

将单晶硅片经清洗后放入 MEVVA (Metal Vapour Vacuum Arc Ion Source) 80-10 型离子注入系统的真空室内, 按照表 1 所示的注入参数来进行注入实验, 注入顺序为先注 Fe 后注 C。在注入的过程中, 系统的真空度始终保持在 $2.67 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 左右, 基片温度不超过 300°C。注入后的样品要进行 500、600、700、850°C 保温 1h 的真空退火处理。采用透射电镜(Philips-CM 12) 进行薄膜的电子显微结构分析。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的光学吸收的测量是采用 UV-3010PC 型可见红外分光光度计来测量的, 并用一片相同取向的未注入离子的空白单晶硅片作为参比, 来测量注入生成的硅化物层的光学吸收。

表 1 注入参数

Table 1 Implantation Parameters

样品编号	注入 Fe 离子		注入 C 离子		C 离子剂量/Fe 离子剂量
	加速电压/kV	注入剂量/ cm^{-2}	加速电压/kV	注入剂量/ cm^{-2}	
样品 1 Si(100)	60	4×10^{17}	-	-	-
样品 2 Si(100)	60	4×10^{17}	20	4×10^{15}	1%
样品 3 Si(100)	60	4×10^{17}	20	2×10^{16}	5%
样品 4 Si(111)	60	4×10^{17}	-	-	-
样品 5 Si(100)	50	4×10^{17}	20	4×10^{15}	1%
样品 6 Si(100)	50	4×10^{17}	20	8×10^{15}	2%
样品 7 Si(100)	50	4×10^{17}	20	2×10^{16}	5%
样品 8 Si(100)	50	4×10^{17}	20	2×10^{15}	0.5%

3 实验结果及讨论

3.1 电子显微学研究

3.1.1 电镜实验结果

Fe 离子以 60kV、 $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的条件(样品 1)注入到硅基体中, 会生成厚度为 90nm 的注入层。图 1 所示为样品 1 在不同退火温度的截面电镜形貌, 入射电子束(观察方向)都垂直于 Si(110)。注入的非平衡过程导致表面形成两个非晶层, 如图 1(a) 所示。再经平面样品电镜分析可知, 最外表面为铁硅化物与非晶的混合层, 如图 2(a) 所示, 在这一层中有纳米量级的硅化物组成的小团镶嵌在非晶中。图 2

(b) 是硅化物小团的衍射结果, 标定这张衍射谱证实硅化物呈 $\beta\text{-FeSi}_2$ 型结构。从图 1 中测量此层厚度约为 50nm 左右。在表面非晶层下, 还形成一层厚度约为 40nm 的非晶埋层。图 2(c) 为非晶区的选区电子衍射。非晶层以下是 Si 基体, 靠近非晶层的部分分布有大量的注入诱发缺陷和立方 γ 型铁硅沉淀物, 关于这个注入损伤层的叙述请参看我们以前的文章^[9, 10]。

将注入后的薄膜分别进行 500、600、700、850°C 1h 的真空退火, 如图 1(b)—1(e) 所示。经平面电子衍射分析, 可知经这些温度退火后形成的硅化物都是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相。随着退火温度升高, 注入形成的两层非晶都开始晶化, 到 600°C 退火后, 两层非晶都已晶化完毕, 由于初始状态不同, 此时虽然都晶化了, 但

还是存在明显的界面。随退火温度的升高,顶层硅化物变得越来越薄,埋层厚度增加,到850℃退火后,硅化物只有一层。另外随退火温度升高, β -FeSi₂硅化物层的颗粒在逐渐长大,从600℃退火开始的截面电镜形貌上就可以观察到,硅化物层在有的地方向基体内部生长,使得 β -FeSi₂/Si界面平整度逐渐下降,到850℃时硅化物层已经断裂收缩成岛状。注入损伤随退火温度的升高得到恢复,从500℃到850℃的升温过程中,我们可以明显地看到缺陷在逐步减少。

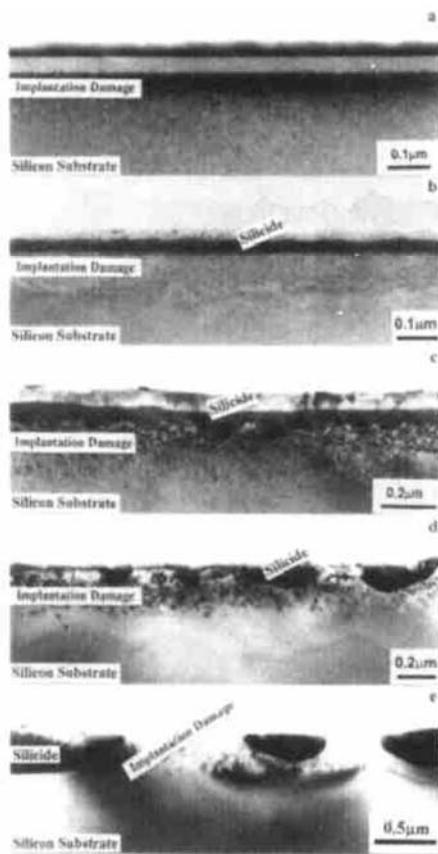


图1 样品1在不同退火温度下的截面电镜形貌 入射电子束(观察方向)都垂直于Si(110) (a)未退火; (b) 500℃/1h; (c) 600℃/1h; (d) 700℃/1h; (e) 850℃/1h

FIG. 1 Cross-Section TEM Images Taken from Sample 1 at Different Annealing Temperatures The viewing direction is vertical to Si(110) plane (a) As-Implanted; (b) 500℃/1h; (c) 600℃/1h; (d) 700℃/1h; (e) 850℃/1h

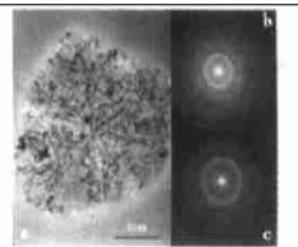


图2 对应于图1(a)的平面电镜形貌(a)以及非晶区(c)和硅化物小团(b)的选区电子衍射 后者表明此时已经有 β 相生成。

FIG. 2 Plane View Image (a) of Figure 1(a) and Corresponding Electron Diffraction Pattern of Silicides Clusters(b) and Amorphous Matrix (c) The last pattern indicates that the β phase has already been formed in isolated clusters in the as-implanted state.

上面所述为没有掺杂C离子的硅化物层的微结构分析。掺杂C离子后,注入样品结构和形貌产生了显著变化。我们选择与样品1有同样的Fe离子注入参数的样品2来做比较。图3所示为掺杂C离子后的注入样品2随退火温度的变化而呈现的截面电镜形貌,同样入射电子束垂直于Si(110)。C离子的剂量为Fe离子剂量的1%。观察未退火注入样品截面(如图3(a))电镜形貌可知,掺杂C离子并没有使硅化物层产生明显的变化,仍然呈双层非晶结构。进行平面电镜分析可知,外表层中仍是非晶和硅化物小团并存(如图4(a))。与图2(a)相比可知,此时的小团内的硅化物尺寸较未掺杂时有所减小。图4(b)为硅化物小团的电子衍射图,标定这些衍射环可知硅化物呈 β -FeSi₂结构。图4(c)仍然是非晶区的衍射图。将样品2进行真空退火,掺杂C离子的作用就表现出来了。如图3(b)所示,在500℃退火后,形成了平整度极高的硅化物薄膜,硅化物/硅界面平直,硅化物层厚度均匀。直观地看,此时硅化物分顶层、中间层和底层等三层,然后再往下是硅基体。其中中间层为还未晶化的非晶层,上下两层的晶化相经电子衍射分析得出都是形成了 β -FeSi₂。从注入后形成的双层非晶结构到退火后非晶层的上方和下方都是晶化层,非晶层被夹到中间这种结构,可以得出结论,晶化是从非晶区的顶部和底部同时进行的。引入C离子后硅化物/硅界面平整度明显提高,硅化物层中颗粒度减小,这说明C离子的引入具有提高界面质量和细化晶粒的作用。升高退火温度,非

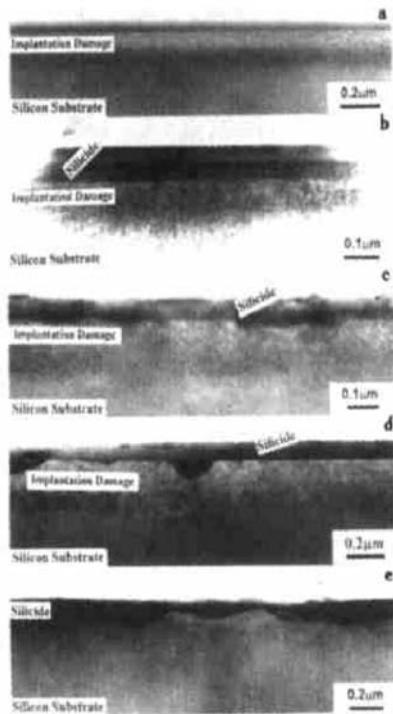


图 3 掺杂 C 离子的样品 2(Fe 离子注入参数: 60kV, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, C 离子注入参数: 20kV, $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, C 离子剂量/Fe 离子剂量= 1%) 在不同退火温度下的截面电镜形貌 入射电子束垂直于 Si(110)。(a) 未退火; (b) 500°C/1h; (c) 600°C/1h; (d) 700°C/1h; (e) 850°C/1h

FIG. 3 Cross-Section TEM Images of Sample 2 (Fe Implantation Parameters: 60kV, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, C Implantation Parameters: 20kV, $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, C Dose/Fe Dose= 1%) The view direction is vertical to Si(110) plane. (a) As-Implanted; (b) 500°C/1h; (c) 600°C/1h; (d) 700°C/1h; (e) 850°C/1h.

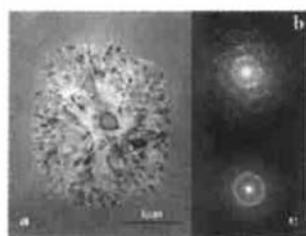


图 4 对应于图 3(a)的平面电镜形貌(a)以及硅化物小团(b)和非晶区(c)的选区电子衍射

FIG. 4 Plane View Image (a) of Figure 3(a) and Corresponding Electron Diffraction Pattern of Silicides Clusters (b) and Amorphous Matrix (c).

晶层继续晶化, 到 600°C 时完全晶化, 形成了一薄一厚两层叠加的硅化物层, 底层的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 随退火温度的升高界面平整度有所下降, 但与没有引入 C 离子的情况相比, 界面平整度总体上还是很好。当退火温度升高到 850°C 时(如图 3(e)), 硅化物收缩为一层, $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 界面平整度进一步下降, 但与没有引入 C 离子的情况相比, 此时硅化物层的连续性要好得多, 依然是呈连续的状态。这说明 C 离子的引入具有提高 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层热稳定性的作用。

3.1.2 电镜实验讨论

从我们以前的工作中知道^[9-11], 用离子注入法制备的铁硅化物薄膜由于退火温度诱发的相变次序为 $\gamma\text{-FeSi}_2 \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \alpha\text{-FeSi}_2$ 。实际上, 铁硅化物薄膜的相变次序在不同的制备条件下是不同的。据文献[17], 化学配比为 FeSi₂ 相有四种: α 、 β 、 γ 和 CsCl 型 FeSi₂。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 是半导体型正交相, 在温度 950°C 以下稳定存在。 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 是金属型四方相, 950°C 以上稳定存在。 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 是具有萤石结构的亚稳相, 它的晶格常数约等于 Si 的晶格常数, 在 300—500°C 区间转化为 $\beta\text{-FeSi}_2$ 。但是, Grimaldi^[18, 19] 等人采用脉冲激光轰击的非平衡态方法, 在 Si 基体上生长 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的过程中生成了约 100nm 厚的 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 层, 这个 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 层在直到 700°C 的时候还是稳定的。CsCl 型 FeSi₂ 具有缺陷 CsCl 结构, 通常稳定存在于 500°C 以下, 高于这一温度它将向 $\beta\text{-FeSi}_2$ 转化, 以纳米级颗粒形式存在, 所以经常不被观察到。按照上面的叙述, FeSi₂ 成分的相变顺序应为 $\gamma\text{-FeSi}_2 \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2 \rightarrow \alpha\text{-FeSi}_2$ 。但在 Behar^[17] 等人的实验中这种相变顺序被改变了, 他们采用的是离子注入和后续离子束诱发结晶的方法, 使得 FeSi₂ 相的相变顺序变为 $\gamma\text{-FeSi}_2 \rightarrow \alpha\text{-FeSi}_2$ 和 $\alpha\text{-FeSi}_2 \rightarrow \beta\text{-FeSi}_2$ 。对于出现这样的相变顺序, 他们给出的解释主要有两点: 一是 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 与 Si 基体间的失配较 $\beta\text{-FeSi}_2$ 与 Si 基体间的失配小, 二是 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 是非理想配比相, 含有大量的 Fe 空位, 而 $\beta\text{-FeSi}_2$ 是理想配比相, 在 Fe 元素不足的情况下, $\gamma\text{-FeSi}_2$ 倾向于先转变成 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 相。这两个理由虽然合理但不适用于大多数情况, 在大多数情况下, FeSi₂ 相的相变顺序还是按正常情况进行。在我们的实验条件下, 由于离子注入是非平衡过程, 注入离子是具有一定的速度进入基体的, 这相当于携带了一部分能量, 正是这些能量促成了 Si 与 Fe 的反应。在我们以前的工作中^[9-11], 我们指出过, Fe 离子以 50kV $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的条件注入到 Si 基体

中就会直接合成 β -FeSi₂相。本文中,我们选择了60kV的注入能量,剂量不变,原因是因为考虑到要在后续的过程中掺杂C离子。因为,C离子的原子序数非常小,原子非常轻,它很容易进入基体深处,我们增大了Fe离子的加速电压到60kV,并且尽量减小了C离子的加速电压,这样Fe离子可以分布得更深些,C离子可以分布得更浅些,目的是为了让C离子尽量分布在硅化物层的内部和硅化物/硅边界处来达到改善边界质量的作用。从上面所述的掺杂结果看,我们选择的注入参数达到了预期的目的。

离子注入常常导致非晶相的形成。Lin等人利用离子注入同样获得了Fe-Si非晶薄膜^[20]。在我们的掺杂C和未掺杂C样品中,注入后都生成了非晶层。采用离子注入法制备 β -FeSi₂薄膜,Fe离子以50kV $4\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 的条件注入就会直接合成 β -FeSi₂相,这是我们在以前的工作中就得出的结论。当加速电压增加到60kV剂量不变则导致了非晶化的发生,这主要是因为注入离子携带的能量增加,使得注入层内能量积累增加的结果。60kV注入离子的分布会较50kV时深一些。因为注入离子在一定的深度范围内呈高斯分布,在样品的最表层注入离子不是处于高斯分布的峰值地带,能量积累相对少一些,所以有些地方生成的还是 β -FeSi₂相的小团,没有完全非晶化。而在硅化物层下方分布的注入损伤区内,分布有 γ -FeSi₂相小颗粒和大量的注入诱发缺陷(关于此层的详细叙述请参看我们以前的文章^[9,10]),由于处于注入离子高斯分布的尾部,所以含有少量的Fe元素,这部分注入离子分布得较深,较其它的注入离子损失的能量多一些,不足以生成 β -FeSi₂相,所以生成了亚稳的 γ -FeSi₂相。从前面的叙述我们知道,亚稳的 γ -FeSi₂相在300—500℃温度区间会转化为 β -FeSi₂,而这里的亚稳 γ -FeSi₂相与大量的注入诱发缺陷共存,在直到700℃退火的条件下依然存在,只是在退火温度升高的过程中数量有所减少。我们认为在这里 γ -FeSi₂相稳定性提高的原因是由于 γ -FeSi₂相呈小颗粒分布在损伤区内,周围存在的大量缺陷和残余应力使得 γ -FeSi₂相向 β -FeSi₂相转变变得十分困难,这样就相当于提高了 γ -FeSi₂相的相变温度,增加了它的稳定性。我们的这种解释与前面提到的Grimaldi^[18,19]对于他们实验中的 γ -FeSi₂层在直到700℃的时候还稳定存在的解释很相似。

在所有的掺杂样品中,我们采用电镜分析和X

射线分析都没有观察到有Fe-C系和Si-C系化合物生成,这说明我们选择的C离子的注入剂量比较合适,而且离子注入本身均匀性很好。C离子主要是通过细化硅化物晶粒来实现提高薄膜界面质量的。

3.2 吸收实验

图5是不同退火条件下样品1(只注入Fe)中硅化物层的 $(\alpha t)^2$ 与E的关系曲线, α 为硅化物层的吸收系数,t为硅化物层的厚度,E为光子能量。随退火

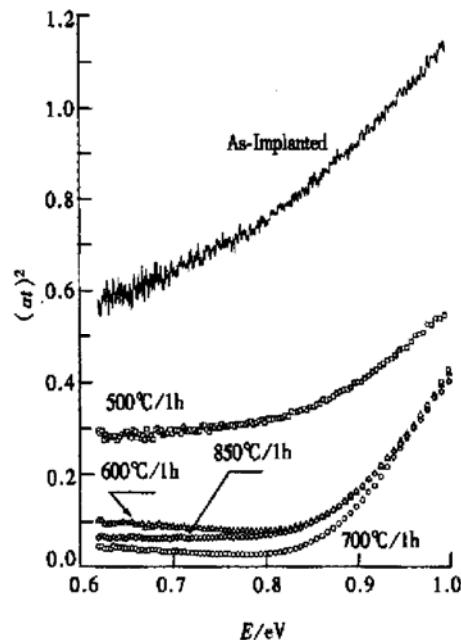


图5 不同退火条件下样品1中(只注入Fe)硅化物层的 $(\alpha t)^2$ 与E的关系曲线

FIG. 5 Photon Absorption Spectra of $(\alpha t)^2$ as Function of Photon Energy E Measured for the Fe-Implanted Sample (Sample 1) Annealed at Different Temperatures

温度的升高,曲线的倾斜度在逐渐增加。在前面的微结构分析中我们知道,注入样品在未退火条件下,主要含有大量的非晶,此时的吸收曲线并不能反映 β -FeSi₂的吸收特性,所以我们不研究此时的硅化物层的吸收特性,我们关心的是退火后生成的 β -FeSi₂层的吸收特性。图中显示退火后 β -FeSi₂薄膜存在一个直接带隙, E_g^d , 直接带隙是通过将曲线外延至 $\alpha^2 = 0$ 时的E值来确定的^[4,5]。

通常情况下材料显微结构的改变会对 E_g^d 的值产生影响。离子注入会对Si基体造成一定程度的损伤,其中包括层错、间隙原子等等,同时,注入后铁离子与硅基体作用会生成少量 γ 型的铁硅化物,分布

在注入损伤区, 这些都会对吸收产生影响。退火温度升高, 注入损伤会逐渐恢复, 而且 γ 型的立方铁硅化物也会逐渐转化为 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相并上移到 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层中, 使得由这些因素造成的吸收会逐渐减小。这也就是从 500°C 到 850°C 的曲线背底会逐渐减小的原因之一。另外, 图中的曲线都没有从零点开始, 其原因与实验测量有一定的关系, 测量时我们以同一片空白单晶 Si 片做参考, 但是注入后退火温度不同所形成的硅化物薄膜的表面状态与空白单晶硅片的表面状态相比也有所不同, 也使得测试片与空白硅片的反射有所不同, 就造成一个微小的背底存在, 这个背底值相对较小, 可以忽略。

图 6 是从图 5 中获得的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜直接带隙 E_g^d 值随退火温度的变化曲线。500°C 退火后, $\beta\text{-FeSi}_2$ 层开始出现, 但是此时非晶层的晶化过程还没有进行完全, 还有非晶层的吸收特性反映在曲线中, 所以 500°C 的曲线较其它温度的曲线整体提高了一定

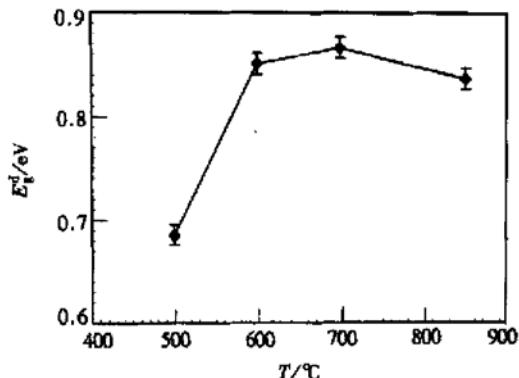


图 6 从图 5 中获得的硅化物薄膜直接带隙 E_g^d 随退火温度的变化关系

FIG. 6 Band Gap Values E_g^d Obtained from Figure 5 as Function of Annealing Temperatures

水平。正是由于这个原因, E_g^d 值相对较低, 并非完全真实 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的 E_g^d 值。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 从非晶层晶化生成微细晶粒, 然后晶粒随退火温度升高逐渐相互兼并长大。这一过程中随退火温度的升高, 残余应力逐渐减少, 会使得 E_g^d 的值增加。文献[21]中也提到过残余应力的减少能导致 E_g^d 的值缓慢增加。这就是 E_g^d 值随退火温度升高而增加的主要原因。600°C 退火硅化物层中已经不含有非晶了, 硅化物层中全是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相, 但与 700°C 和 850°C 时的曲线相比, 还有一个相对高一点儿的背底, 这主要是由于注入损伤的恢复没有更高温度退火进行得完全, 所以此时

E_g^d 值要相对低一些。850°C 时的 E_g^d 值相对于 700°C 时有所下降的原因是由于 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层开始断裂收缩, $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的连续性下降。因此, 最能真实反映 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层 E_g^d 值的是 700°C 退火后的吸收曲线。

下面我们来研究影响硅化物层 E_g^d 值的因素有哪些。首先是硅基体的取向, 图 7 是 Si(100) 和 Si(111) 基体上外延的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层 (Fe 离子: 60kV, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) 经 700°C 退火后的吸收曲线。由图可见, 两种基体取向的 E_g^d 值有微小的变化: Si(111) 的 E_g^d

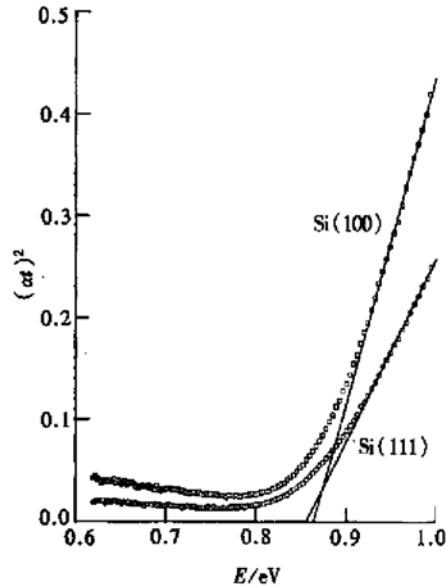


图 7 Si(100) 和 Si(111) 基体上外延的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层 (Fe 离子: 60kV, $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) 经 700°C/1h 退火后的吸收曲线。

FIG. 7 Photon Absorption Spectrum of the $\beta\text{-FeSi}_2$ Layer on Si(100) and Si(111) After Annealing at 700°C/1h

值 (0.855eV) 较 Si(100) 的 E_g^d 值 (0.865eV) 小 0.01eV。我们在实验测量中, 已经用同取向的空白 (未注入 Fe 离子和 C 离子) 单晶硅片作为参比, 扣除了基体的吸收, 基体本身吸收的影响可以忽略, 我们认为是由于硅基体取向不同, 使得在 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层在生长过程中以不同的取向关系作为主要的生长方向, 所以生长结果是得到了有取向差别的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层, 由 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的不同取向导致了带隙宽度的微小变化。但是, 我们可以看到这个微小的差别是在有关 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的文献所报道过的正常带隙范围内变化的。这就从另一个方面证实了基片取向会影响 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的结构。

我们也考察了掺杂C离子对 E_g^d 值的影响。图8所示为Fe离子注入参数为50kV $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, C离子的注入参数分别为20kV 4×10^{15} 、 8×10^{15} 、 2×10^{16} 、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的四个样品(样品5—8)经700°C

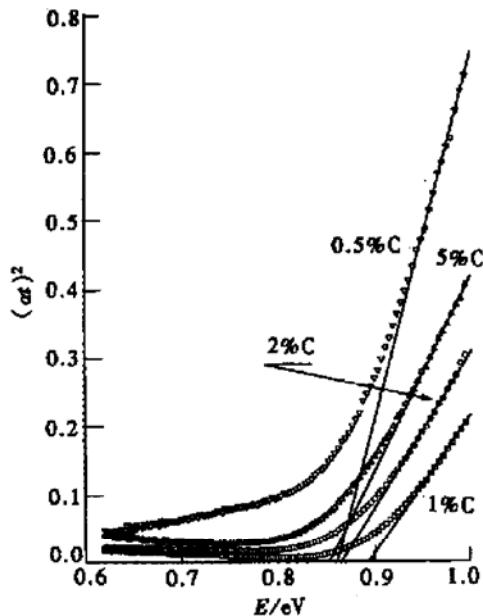


图8 Fe离子($50\text{kV}, 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$)、C离子(20kV , C离子剂量/Fe离子剂量: 1%、2%、5%、0.5%的样品)样品5—8, 经 $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ 退火后的吸收曲线。

FIG. 8 Photon Absorption Spectra of Samples 5—8 (Fe: $50\text{kV}, 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, C: 20kV , C-Ions/Fe-Ions: 1%、2%、5%、0.5%) Annealed at $700^\circ\text{C}/1\text{h}$.

退火后的吸收曲线。由图可见,在Fe离子的注入能量为50kV时,C离子的掺杂量不同,导致不同的 E_g^d 值。观察图9(从图8中获得的 E_g^d 值随C离子的掺杂量的变化)我们看到,当C离子注入剂量/Fe离子注入剂量在1%—5%的范围内变化时,随C离子的掺杂量的增加, E_g^d 值在减小,这是因为掺杂的C离子取代了 β -FeSi₂晶格中部分Si,因为C的原子半径小于Si的原子半径,使得掺杂的C离子越多 β -FeSi₂晶格常数变得越小,晶格常数的减小又导致倒易空间布里渊区扩大,所围能带变宽,导致带隙逐渐变窄。然后,我们再来看C离子的掺杂量占Fe离子注入量的百分数为0.5%时的 E_g^d 值,此时 E_g^d (0.5% C) $< E_g^d$ (1% C),这个值变小的原因在于C离子的掺杂量极小时它占据的是 β -FeSi₂晶格中的间隙位置,在C离子的掺杂量在0.5%—1%的范围内变化时,存在一个C离子由间隙型向置换型转换

的极限。在这个极限以下,随C离子的掺杂量增加,间隙C离子使 β -FeSi₂晶格逐渐膨胀,晶格常数增大,导致倒易空间布里渊区所围能带变窄,所以带隙变宽,宽到极限值所在的带隙值。如果C离子的掺杂量继续增加,那么C离子由间隙型转换为置换型,晶格常数又开始变小、带隙变窄。我们没有测量这个极限的C离子掺杂量。Takakura^[8]等人利用RDE法制备 β -FeSi₂薄膜时掺杂了微量的Mn元素,他们观察到Mn会占据 β -FeSi₂晶格中Fe的位置,在Mn的溶解度(在 β -FeSi₂中的)范围内, E_g^d 值随Mn的增加而减小,因为Mn的原子半径小于Fe的原子半径,所以Mn的加入使得 β -FeSi₂的晶格常数变小, E_g^d 值就变小了。这个结果与我们的结果相一致。同样,我们看到 E_g^d 值随C离子的掺杂量变化而产生的变化也是在 β -FeSi₂的正常带隙范围内变化的。

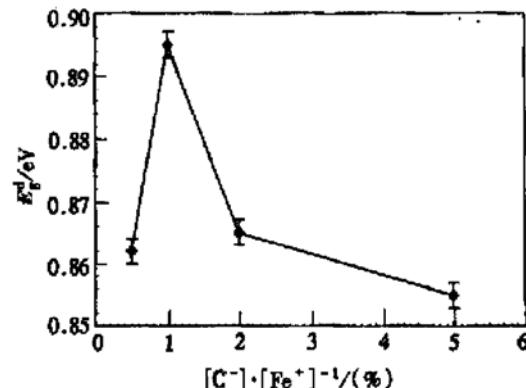


图9 从图8中获得的 E_g^d 值随C离子的掺杂量的变化。

FIG. 9 Band Gap Values E_g^d Obtained from Figure 8 as Function of Carbon Dossage.

当Fe离子加速电压增加到60kV时, β -FeSi₂层对C掺杂的敏感度降低。图10所示为Fe离子注入参数为60kV $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, C离子的注入参数分别为20kV 0.4×10^{15} 、 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的三个样品经700°C退火后的吸收曲线。我们对比以下这三条曲线,可以看到当Fe离子加速电压增加到60kV后,掺杂1%和5%的样品 E_g^d 值也减少了,但与Fe离子加速电压为50kV时比变化得小一些,即此时 β -FeSi₂层的 E_g^d 值对C离子掺杂量敏感度降低了,其原因尚不明了。比较700°C时所有注入条件下的 E_g^d 值发现,它们都在文献报道过的 β -FeSi₂的正常 E_g^d

值的范围内变化, 这说明 C 离子的引入对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的 E_g^d 值没有产生明显影响。从另一个方面考虑, 我们可以利用掺杂微量的 C 来微调 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的 E_g^d 值。

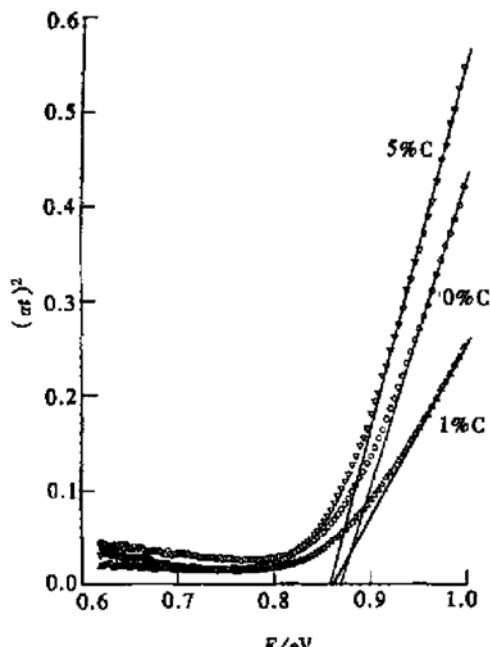


图 10 Fe 离子 (60kV , $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$)、C 离子 (20kV , 0.4×10^{15} 、 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$) 注入的样品经 $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ 退火后的吸收曲线

FIG. 10 Variation of Absorption of Sample 1—3 (Fe: 60kV , $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$, C: 20kV , 0.4×10^{15} 、 $2 \times 10^{16}\text{cm}^{-2}$) Annealed at $700^\circ\text{C}/1\text{h}$

由上面的论述我们还可以总结出, E_g^d 值受很多因素的影响, 比如制备方法不同会得到不同取向的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层, E_g^d 值相应就不同; 同一种制备方法采用的工艺参数不同, 也会导致生成的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层有所不同, 比如 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层取向、掺杂离子种类、掺杂离子数量、退火温度等等, 这些也就会使得不同的研究小组所测得的 E_g^d 值有所不同。

4 结论

将 Fe 离子以 60kV , $4 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$, C 离子以 20kV , $4 \times 10^{15}\text{cm}^{-2}$ 的条件注入到硅基体中, 退火温度升高到 500°C 时, 硅化物层与基体间的界面就变得非常平直, $\beta\text{-FeSi}_2$ 层厚度也很均匀, 直到退火温度升高到 850°C 时硅化物层依然连续。经比较可知, 引入 C 离子后硅化物层的微结构向有利于薄膜质

量的方向发展, 晶粒得到细化, $\beta\text{-FeSi}_2$ 层稳定性提高。因此, 从微结构角度考虑, 引入 C 离子对于提高 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的质量是很有益处的。对注入产生的硅化物薄膜进行退火, 不仅会消除注入损伤, 改善薄膜质量, 而且对注入层的吸收特性也有影响。从 500°C 到 700°C 退火的过程中, E_g^d 值逐渐增加, 这主要是由于退火过程中残余应力逐渐减小, 注入损伤逐渐恢复的结果。对比掺杂 C 和未掺杂 C 的样品, 证实 C 离子的引入对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的 E_g^d 值没有产生明显影响。C 离子的引入对 E_g^d 值只产生了微小的改变, 这种改变是可以通过选择掺杂量来调节的, 所以我们可以利用这一点来微调 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的 E_g^d 值。综合来说, C 离子的引入有利于得到高质量的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜。另外, E_g^d 值受很多因素的影响, 如基体取向、掺杂离子种类、掺杂离子数量、退火温度等, 这样也就使得不同的研究小组所测得的 E_g^d 值有所不同。

参考文献

- [1] M. C. Bost and J. E. Mahan, *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**: 2696; 1988, **63**: 839.
- [2] T. D. Hunt, K. J. Reeson, R. M. Gwilliam *et al.*, *Journal of Luminescence*, 1993, **57**: 25—27.
- [3] H. Katsumata, Y. Makita, N. Kobayashi *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, **36**: 2802—2812.
- [4] Z. Yang, K. P. Homewoog, M. S. Finney *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1995, **78**: 1958.
- [5] Z. Yang and K. P. Homewoog, *J. Appl. Phys.*, 1996, **79**: 4312.
- [6] V. Darakchieva, M. Baleval, E. Goranova *et al.*, *Vacuum*, 2000, **58**: 415.
- [7] LI Hui, Ma Hui, DING Weiqing *et al.*, Study on Iron Dissilicide ($\beta\text{-FeSi}_2$) Epitaxial Thin Films on Si(111) Substrate by Mass-Analyzed Low-Energy Ion Beam Epitaxy, *Chinese Journal of Semiconductors*, 1997, **18**: 264 (in Chinese) [李慧, 马辉, 丁维清, 等, Si(111)衬底上 IBE 法外延生长 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的研究, 半导体学报, 1997, **18**: 264].
- [8] K. Takakura, T. Suemasu and F. Hasegawa, *Thin Solid Films*, 2000, **369**: 253—256.
- [9] S. Jin, H. Bender, X. N. Li *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 1997, **108**: 116.
- [10] X. N. Li, C. Dong, S. Jin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 1998, **103/104**: 231.
- [11] LI Xiaona, Jin Xing, Dong Chuang *et al.*, *Journal Dalian University of Technology*, 1997, **37**: 234—237 (in Chinese) [李晓娜, 金星, 董闯, 等, 大连理工大学学报, 1997, **37**: 234—237].
- [12] X. N. Li, D. Nie, Z. M. Liu *et al.*, *Journal of the Korean Vacuum Society*, 2000, **9S1**: 146.

- [13] N. E. Christensen, Phys. Rev. B, 1990, **42**: 7148.
- [14] K. Radermacher, R. Carius and S. Mantl, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 1994, **84**: 163.
- [15] H. V. Kanel, U. Kafader, P. Sutter *et al.*, MRS Symp. Proc., 1993, **320**: 73.
- [16] C. Giannini, S. Lagomarsino, F. Scarinci *et al.*, Phys. Rev. B, 1992, **45**: 8822.
- [17] M. Behar, H. Bernas, J. Desimoni *et al.*, J. Appl. Phys., 1996, **79**(2): 752.
- [18] M. G. Grimaldi, P. Baeri, C. Spinella *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**: 1137.
- [19] M. G. Grimaldi, G. Franzo, S. Ravesi *et al.*, Appl. Surf. Sci., 1992, **74**: 19.
- [20] X. W. Lin, Liliental, Z. Weber, J. Washburn, J. Desimoni, H. Bernas, Proceedings of the 51st Annual Meeting of Microscopy Society of America, 1993, 808—809.
- [21] V. Birkholz and J. Schelm, Phys. Status Solidi, 1968, **27**: 413.

Influences of Carbon Doping on β -FeSi₂ Film Synthesized by Ion Implantation*

LI Xiao-na^{1,2}, NIE Dong¹, DONG Chuang¹, XU Lei³ and ZHANG Ze²

(1 State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams,

Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2 Beijing Laboratory of Electron Microscopy, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(3 State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Ion-beam synthesis of metallic silicide thin films in Fe-Si system doped with C is investigated with the aim to fabricate high-quality semiconducting β -FeSi₂ layer on silicon substrate. The structure morphology evolution is characterized using transmission electron microscopy. Carbon-doped film has a higher quality than binary Fe-Si films. In particular, annealing at 500—700°C leads to the formation of a flat and continuous β -type silicide layer. Ion-beam synthesis of metallic silicide thin films of Fe-Si system doped with C can indeed improve the β -FeSi₂ film quality and thermal stability. An optical emission spectroscopy characterization of the IBS films is reported and the factors influencing the band gap values such as synthesis process, Si substrate orientation, doping, and annealings are discussed.

Key words: β -FeSi₂; semiconductor film; metallic silicide; ion implantation; TEM

PACC: 6170T; 6180J; 6855; 8115J

Article ID: 0253-4177(2001)12-1507-09

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 59872007.

LI Xiao-na female, lecturer, PhD candidate. She was born in 1972 and is engaging in the research on microstructures of semiconducting films.

DONG Chuang male, professor, tutor of PhD candidate. He was born in 1963 and is engaging in the researches on quasicrystal, amorphous alloy and microelectronic materials.