

用质量分离的低能离子束外延法生长 β -FeSi₂ 半导体外延膜的初步研究

姚振钰 任治璋 王向明 刘志凯 黄大定

(中国科学院半导体研究所, 北京, 100083)

秦复光 林兰英

(中国科学院, 半导体研究所, 半导体材料科学实验室, 北京, 100083)

1991年12月18日收到, 1992年3月30日修改定稿

采用质量分析的低能离子束外延法生长了半导体性质的 β -FeSi₂ 外延薄膜。就我们所知, 在用同类方法的研究中, 国际上尚属首次。AES 测量及 RHEED 观察肯定了外延的 β -FeSi₂ 的存在; 垂直入射的光透射谱又证实了外延膜是具有直接禁带的、禁带宽度为 ~ 0.84 eV 的半导体性质的薄膜。室温下的霍尔迁移率 μ_H 可达 $600 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, 比文献报道高两个量级。

PACC: 6180J, 6855, 7360F

一、引言

对具有半导体性质的 β -FeSi₂ 薄膜的研究开始于八十年代中期^[1,2]从那时起, 在 Si 上实现 β -FeSi₂ 的异质结外延已成为一个重要的研究方向。为此, 人们较早就开始也是较多地采用的实验方法是电子束蒸发^{[1],[3]}和离子束溅射^{[2],[4]}。去年以来又有离子束注入法^[5,6]及分子束外延(MBE)^{[7][8]}开始采用。我们注意到, 采用 MBE 法已得到厚度为 $300 \text{ \AA}$ 的外延膜, 反射的高能电子衍射(RHEED)表明有菊池线的存在, 这是以往从未得到过的良好结果, 但他们还仅限于结构研究。

我们首次采用质量分析的低能离子束外延法(Mass-Analyzed Low-Energy Ion Beam Epitaxy, 可简作 MALE-IBE, 以下文中更简单地称作 IBE)实现了半导体 β -FeSi₂ 薄膜在 Si 上的异质结外延, 其厚度为 $\sim 1500 \text{ \AA}$, RHEED 表明存在清晰的菊池线, 俄歇电子谱(AES)的剖面分析证明有良好的正化学比。我们还作了初步的光学及电学性质的测量, 表明了 β -FeSi₂ 具有带宽为 ~ 0.84 eV 的直接禁带, 室温下霍尔迁移率可达 $600 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。关于禁带宽度与他人结果相近^[2], 而关于霍尔迁移率则仅见多晶膜的两个测量结果, 其一为 $3.0 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[2], 另一为 $2.3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ^[3]。

二、实验和样品

IBE 是一项正在开发中的新一代的成膜工艺。我们使用的世界上第一台双离子束外延系统(即 DIBE 系统)是完全国产的, 有关其基本结构及异于它法的独特性能可参见文献^[9]。

此项研究是在与另一种硅化物——金属性的 CoSi₂ 的研究同时进行的, 由于作 CoSi₂ 时所用的原材料 Co₂O₃ 中含 Fe, 也由于离子源外壳系不锈钢件, 当 Co₂O₃ 在离子源中与 CCl₄ 一起经弧光放电电离化后也可产生 ⁵⁶Fe⁺ (见图 1), 作为淀积物质粒子的 ⁵⁶Fe⁺ 在通过质量分析器后作二次聚焦, 又经静电偏转再过减速透镜, 最后以 100—500 eV 的能量淀积在靶室中的 Si 衬底上, 衬底所在的靶室静态真空度可达 7×10^{-6} Pa.

实验中采用了 n-Si(111) ($\rho \sim 10 \Omega \text{cm}$) 作衬底, 在放入靶室前先作常规清洁处理, 在放入靶室淀积 ⁵⁶Fe⁺ 离子前采用过 Cl⁺ 或 H⁺ 离子(其能量为 100—500 eV)作表面处理, Cl⁺ 离子与 ⁵⁶Fe⁺ 离子来自同一个离子源. 这可参见图 1, H⁺ 离子则是来自另一个离子源, 对外延生长来说, 这样的离子轰击处理要比高真空中 800℃ 的加温处理的效果差些.

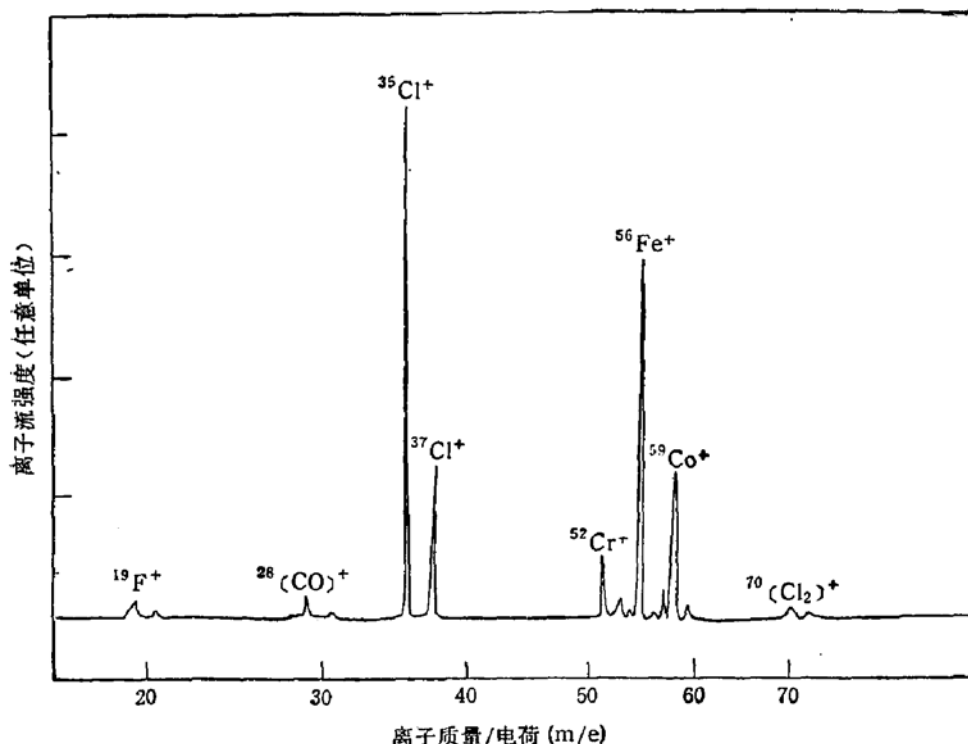


图 1 Co₂O₃ + CCl₄ 的质量分析谱图

在完成两步衬底预处理后, 样品制作进入最后阶段——淀积与退火. 典型的工艺条件是这样的: 150 eV 的 ⁵⁶Fe⁺ 离子淀积在 600℃ 的 Si 衬底上, 当束流为 150 μA 时淀积 15', 然后再把衬底温度升到 800℃, 在高真空中作原位退火处理共 30'. 最后得到的是镜面状的样品, 略呈金黄色, 可供各项测量和分析.

三、测量与分析

1) AES 的深度剖面结果表明(见图 2), Fe 与 Si 的原子百分比在实验误差范围内为正化学比, 即 Fe:Si = 1:2, 而且组分的深度分布十分均匀, 这可以说明 600℃ 的淀积温度及 800℃ 的原位退火对 Fe 与 Si 在一定范围内的互扩散及最终形成 β -FeSi₂ 来说是适宜的. 图 2 中也示出了 C 及 O 的含量除在 $\leq 100 \text{ \AA}$ 的表面处均属痕量范围, 而表面极薄层内不可忽略的 C 及 O 的存在应与高温下衬底上残留的 C、O 沾污的外扩散及真空中残余气体中水汽及碳氢化合物的掺入是有关系的. 另外, AES 的微分谱也表明了除少

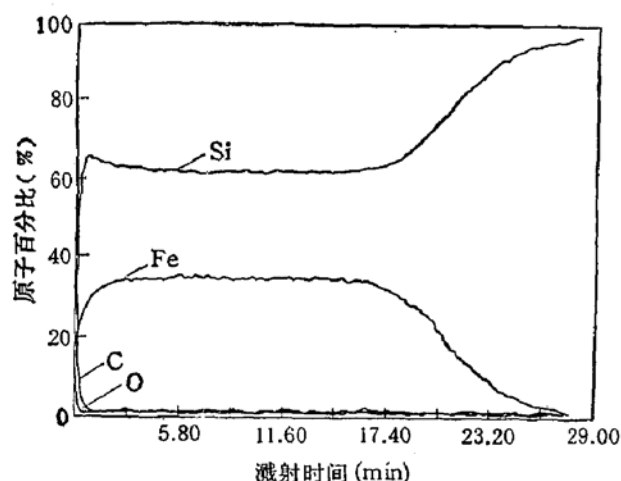
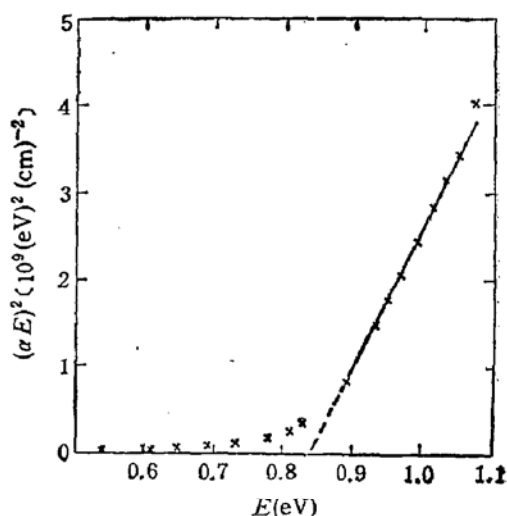
图2 β -FeSi₂ 的 AES 深度剖面

图3 吸收系数与光子能量关系

量的 C、O 在表面上的存在及 AES 测量中难以避免的少量 Ar 的出现外,未见其它杂质。

2) RHEED 观察显示了与 MBE 法所生长的、厚度约为 $\sim 300 \text{ \AA}$ 的外延膜类似的结果^[7,8],清晰的菊池线标示了外延膜表面十分平滑,这与均匀、光亮的直观印象也是吻合的,关于均匀性还可从下面的 Hall 测量的结果中得到印证。

3) 垂直入射的光透射测量是探明 β -FeSi₂ 是否具有直接禁带及测量带宽的有效工具,图3示出了一种吸收系数与能量的关系曲线: $(\alpha E)^2 \sim E$ 。计算 α 时采用了扩展电阻测量所得的 $d \sim 1500 \text{ \AA}$ 的膜厚值。图3中的点是在透射光谱曲线上任意选点计算所得的结果。由图3可找出直线部分,这正好表明了我们的 β -FeSi₂ 具有直接禁带。由这一直线段外推与能量轴的交点处就是禁带宽度的光学测量值 $E_g \sim 0.84 \text{ eV}$,这与一些作者在多晶 β -FeSi₂ 上测得的结果^[2]是十分接近的。顺便提一下,近年来已见有两则理论计算^[10,11]公开发表,他们都证明了 β -FeSi₂ 具有直接禁带,其中的一项计算^[10]得到的禁带宽度为 $E_g \sim 0.80 \text{ eV}$ 。与我们的实验值十分接近。

4) 室温下的 Hall 测量表明 β -FeSi₂ 为 n 型的,这不同于别的作者所得的在多晶膜上的测量结果^[6],Hall 迁移率 μ_H 可达 $600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$,而且在改变电流一个量级时数据分散度 $< 1\%$ 。这表明了半导体的良好特性。另外,修正因子已达到 0.9998。这又表明了样品的均匀性很好。迄今我们仅见到国外两则多晶膜的 Hall 迁移率的数据,分别只有 $3.0 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[2] 及 $2.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[3]。

四、结 语

1) 源材料的质量分析谱及 AES 的微分谱可以确认 Fe 在 Si 上的淀积;AES 的深度剖面结果又肯定了 β -FeSi₂ 的形成;扩展电阻测量定出了 β -FeSi₂ 的厚度为 $\sim 1500 \text{ \AA}$;RHEED 则表明了良好的外延结果;垂直入射的光透射测量给出了此材料具有直接禁带及 $E_g \sim 0.84 \text{ eV}$,这进一步肯定了半导体性质的 β -FeSi₂ 的成功的外延生长;最后,室温下的 Hall 测量表明 β -FeSi₂ 具有高迁移率: $\mu_H \sim 600 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 。

2) 质量分析的低能离子束外延 (MALE-IBE) 对源材料的纯度乃至组分均无特别

要求, 如上所述, 我们采用的源材料 $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CCl}_4$ 在明面上并不含 Fe, 我们用它作出了 $\chi_{\min} \sim 4\%$ 的高质量的 CoSi_2 外延膜^[12], 还是用它, 只需变动一下质量分析器的磁场参数, 又作出了高迁移率的 β -FeSi₂ 外延膜. 这比 MBE 等法的采用 4—5 个 9 纯度的铁丝作源材料简单得多. 而且显而易见的是, 此法还适于作多种薄膜, 也可以作多层结构. 这些都是开发中的 IBE 法的长处所在.

致谢: 在这项研究中, 王万年同志协助作了 Hall 测量, 严性天同志协助作了光透射测量, 王维明同志协助作了 AES 测量, 杨丽卿同志协助作了扩展电阻测量, 作者在此一并表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- [1] H. C. Cheng, L. J. Chen and T. R. Your, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **25**, 441(1984).
- [2] M. C. Bost and J. E. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **58**, 2696(1985).
- [3] O. Valassiadis and C. A. Dimitriadis and J. H. Werner, *J. Appl. Phys.*, **70** 890(1991).
- [4] M. C. Bost and J. E. Mahan, *J. Appl. Phys.*, **64**, 2034(1988).
- [5] D. J. Oostra, D. E. W. Vandenhoude, C. W. T. Bulle-Lieuwma and E. P. Naburgh, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1737(1991).
- [6] K. Radermacher, S. Manti, Ch. Dieker and H. Lüth, *Appl. Phys. Lett.*, **59** 2145(1991).
- [7] J. E. Mahan, K. M. Geib, G. Y. Robinson, R. G. Long, Yan Xinghua, Gang Bai, Marc-A. Nicolet and M. Nathan, *Appl. Phys. Lett.*, **56** 2126(1990).
- [8] S. Lagomarsino, F. Scarinci, C. Giannini, P. Castrucci, G. Savelli, J. Derrien, J. Chevrier, V. Le Thanh and M. G. Grimaldi, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9** 2433(1991).
- [9] Qin Fuguang, Wang Xiangming, Liu Zhikai, Yao Zhenyu, Ren Zhizhang, Su Shijun, Jiang Weisheng, W. M. Lau and Lin Lanying, *Rev. Sci. Instr.* in **62**, 2322(1991).
- [10] N. E. Christensen, *Phys. Rev.*, **B42**, 7148(1990).
- [11] R. Eppenga, *J. Appl. Phys.*, **68**, 3027(1990).
- [12] Yao Zhenyu, Qin Fuguang, Ren Zhizhang, Wang Xiangming, Liu Zhikai, Huan Dading, Lin Lanying & W. W. Lau, *Vacuum* (in press).

Study on Growth of Semiconducting β -FeSi₂ Epitaxial Thin Films by Mass-Analyzed Low Energy Ion Beam Epitaxy

Yao Zhenyu, Ren Zhizhang, Wang Xiangming, Liu Zhikai, Huang Dading

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083)

Qin Fuguang and Lin Lanying

(Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing, 100083)

Abstract

Semiconducting β -FeSi₂ epitaxial thin films have been grown by Mass-Analyzed Low Energy Ion Beam Epitaxy (MALE-IBE, or IBE) for the first time. The existence of β -FeSi₂ epitaxial films and its stoichiometry are confirmed by RHEED and AES, respectively. Normal incidence spectral transmittance data showed a narrow direct energy gap of 0.84eV of Semiconducting β -FeSi₂. The Hall mobility μ_H is about $600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at room temperature, which is the highest value achieved up to now as we know.

PACC: 6180J, 6855, 7360F

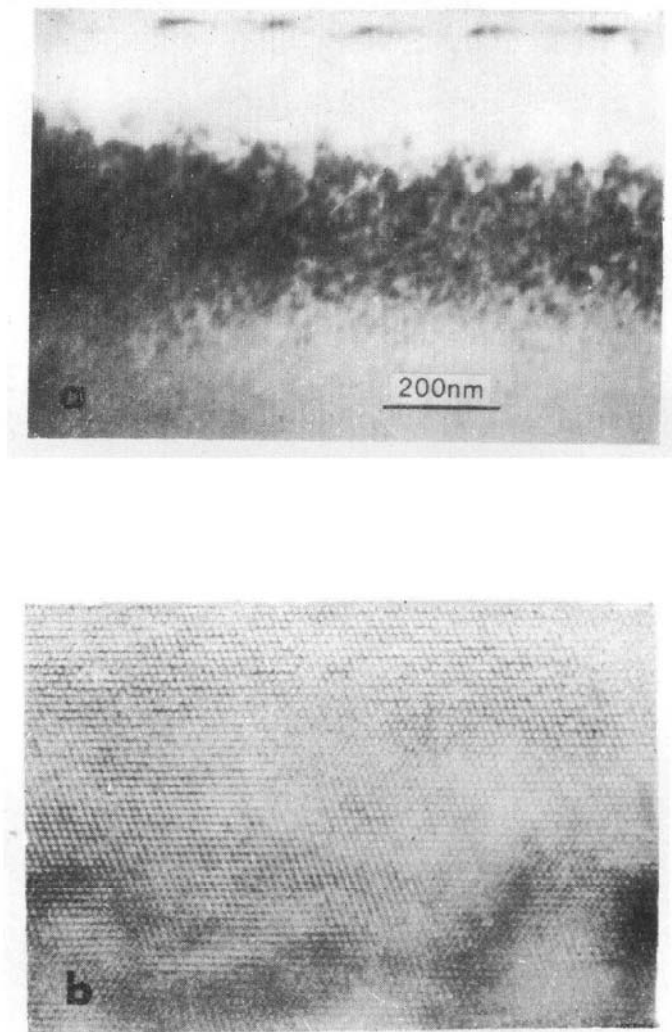


图 4 未退火的预非晶样品的 XTEM 照片