

离子束混合诱导稀土金属 Ce 与 Si 的 界面反应及硅化物的形成*

杨熙宏^{a)} 毛思宁^{b)} 陈 坚

(北京大学技术物理系)

刘家瑞 杨 锋 许天冰

(中国科学院物理研究所, 北京)

1988年11月10日收到

本文详细讨论了离子束混合下, Ce/Si<100> 双层膜体系界面反应的动力学过程以及硅化物的形成规律。样品经 150 KeV Ar 离子注入, 辐照温度从 LNT 到 300°C, 剂量从 5×10^{14} 到 8.1×10^{16} Ar/cm²。界面反应形成的硅化物为 CeSi₂, 其结构为体心正交结构。硅化物是分层生长的, 厚度与注入剂量的平方根成线性关系, 这说明界面反应是扩散控制的。与近贵金属/硅体系和难熔金属/硅体系相比较可以看出, 稀土金属 Ce/Si 体系的相变过程与难熔金属/硅体系的相似; 而混合的动力学行为与近贵金属/硅体系的相似。本文还讨论了化学驱动力和辐射增强扩散对混合的贡献。

主题词: 离子束混合, 混合量, 稀土金属, 硅化物, 级联碰撞, 化学驱动力, 辐射增强扩散

一、引 言

由于金属硅化物有电阻率低、热稳定性好、容易刻蚀、可以形成肖特基势垒等特点, 因而在超大规模集成电路工艺中受到广泛的重视。它具有良好的欧姆接触和肖特基接触^[1]。特别是近年来发现, 某些稀土金属(如 Er、Gd 等)硅化物对 n 型硅可以形成很低的肖特基势垒 ($\phi_{Bn} \sim 0.3-0.4\text{eV}$)^[2], 低于所有其它的硅化物。因而可望在红外探测器和集成电路工艺中形成浅结等方面获得重要的应用。

虽然稀土金属硅化物有许多优点, 但由于稀土金属很活泼, 在空气中极易氧化, 对界面污染十分敏感, 所以用一般的退火工艺制备稀土金属硅化物有一定的困难。另外, 用火炉热退火形成的稀土金属硅化物容易产生“表面深洼效应”, 严重影响了硅化物的电学性能^[3]。

以往的研究工作表明, 离子束混合在诱导薄膜材料改性方面是一种行之有效的

* 国家自然科学基金资助项目。

a) 北京大学重离子所。

b) 清华大学物理系。

段^[4]。它通过荷能离子在固体中碰撞过程,将能量传递给靶原子及核外电子,通过随后的热峰效应和辐射增强扩散效应,界面原子相互交混。因而有降低反应温度、消除界面污染、改变表面拓扑性质的特点。对于离子束混合诱导近贵金属/硅体系和难熔金属/硅体系的反应过程,人们已经做了大量的系统研究^[5]。但是稀土金属/硅体系的反应目前知道的尚少。本文着重讨论了 Ar 离子混合诱导稀土金属 Ce 与 Si 反应的动力学过程以及稀土金属硅化物的形成规律。

二、实验条件

我们采用具有〈100〉晶向的 P 型硅做衬底,硅片都经过标准的化学清洗工艺清洗。样品是在瑞士 Balzer 双电子枪超高真空镀膜机上制备的。背景真空为 2×10^{-8} 托,镀膜时真空好于 3×10^{-7} 托。蒸发速率为 $\sim 4 \text{ \AA/s}$,衬底温度约为 140°C 。样品几何结构如图 1 所示,用电子枪将 550 \AA 的 Ce 淀积在〈100〉单晶硅衬底上。该厚度基本与 150 KeV Ar 在 Ce 中核能损分布的峰值相匹配。为了防止稀土金属在空气中氧化,在其上又淀积了 100 \AA 的 Nb 做保护层。

离子注入是在 200 KeV 注入机上完成的。注入离子为 Ar,能量为 150 KeV 。液氮温度 (LNT) 注入时,靶室真空好于 3×10^{-6} 托;室温 (RT) 注入时,靶室真空 $\sim 2 \times 10^{-5}$ 托;若在高温下注入,靶室真空 $\sim 5 \times 10^{-5}$ 托。实验中,平均束流密度 $\sim 5 \mu\text{A/cm}^2$ 。衬底温度从 LNT 到 300°C ,剂量范围是 5×10^{14} 到 $8.1 \times 10^{16} \text{ Ar/cm}^2$ 。辐照中衬底温度由热电偶监控。

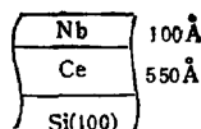


图 1 实验中 Ce/Si 样品的几何结构

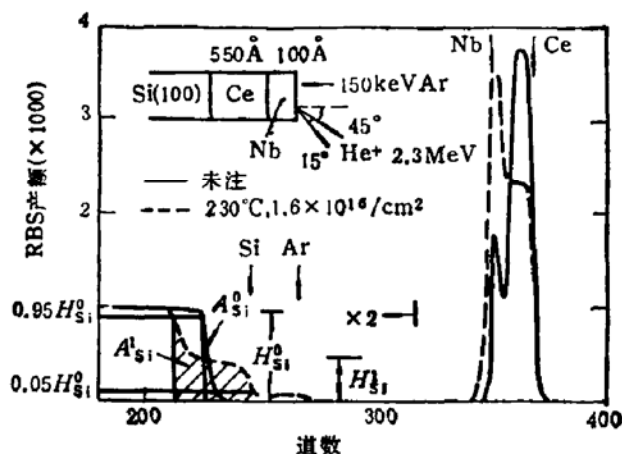


图 2 背散射数据处理示例。Nb/Ce/Si〈100〉样品在 230°C 下,混合前后的背散射谱

为了得到 Ce 和 Si 界面反应过程的信息,对注入后样品做了背散射分析。背散射实验条件为,分别采用 2.3 MeV 和 3.0 MeV 的 He^+ 做入射离子,入射束与样品的法线方向夹 45° 角。探测器的能量分辨率好于 15 KeV 。通过注入前后背散射谱硅边信号的变化,可以给出界面反应层中 Si 原子的混合量以及反应形成硅化物的化学配比^[6]。如图 2 所示,反应前后硅边信号的高度分别为 H_{Si}^0 和 H_{Si}^1 ; 用 A_{Si}^0 和 A_{Si}^1 分别表示反应前后, $95\% H_{\text{Si}}^0$ 到 $5\% H_{\text{Si}}^1$ 所对应的 Si 谱面积(阴影部分)。则界面反应层中硅原子混合

量为:

$$Q_{Si} = \frac{(A_{Si}^1 - A_{Si}^0)\delta E}{H_{Si}^0 [\epsilon(E_0)]_{Si}^{Si}} \quad (1)$$

硅化物的化学配比为:

$$Ce:Si = \left(\frac{H_{Si}^0}{H_{Si}^1} - 1 \right) \frac{[\epsilon(E_0)]_{Si}^{Si}}{[\epsilon(E_0)]_{Ce}^{Ce}} \quad (2)$$

其中 E_0 为入射 He 离子的能量, δE 为道宽, $[\epsilon(E)]$ 为阻止截面因子。

另外,为了确定反应层的物质状态和晶相结构,对某些样品还做了反射式电子衍射和 X 射线衍射分析。

三、实验结果

图 3 给出了 Ce/Si<100> 体系在室温下经不同剂量注入后的背散射谱, 这些谱清楚的反映了成分均匀的硅化物的形成过程。 通过用美国阿贡实验室提供的 RSVP 软件对背散射谱的模拟分析, 我们看到, 注入以前 Nb-Ce 和 Ce-Si 界面都是分开的, 没有明显的界面交混。 经 $1.6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 的 Ar 离子轰击后, Nb-Ce 界面除了少量的非均匀混合没有任何反应发生; 而在 Ce-Si 界面已经有部分 Ce 与 Si 反应形成了一种成分均匀的硅化物。 由 (2) 式计算出, 其化学配比为 $Ce:Si = 1:2 \pm 15\%$ 。 随注入剂量的增加, $CeSi_2$ 分层生长。 当剂量增加到 $4.9 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时, 全部的 Ce 都与 Si 反应形成了 $CeSi_2$ 。 X 射线衍射和反射式电子衍射证实了在 $3.6 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入下 $CeSi_2$ 多晶相的存在, 其晶格结构为体心正交结构, $ThSi_2$ 型。 但当剂量增加到 $8.1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 时, $CeSi_2$ 便完全转变为非晶态。

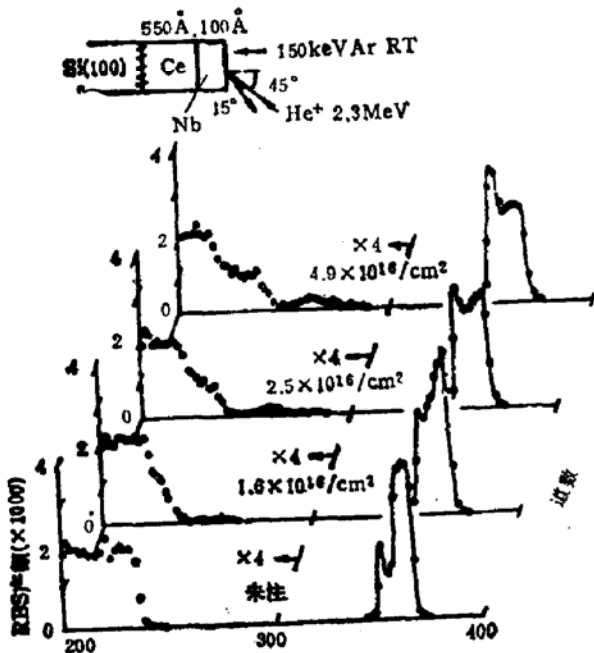


图 3 室温不同剂量注入下, Ce/Si 体系的背散射谱

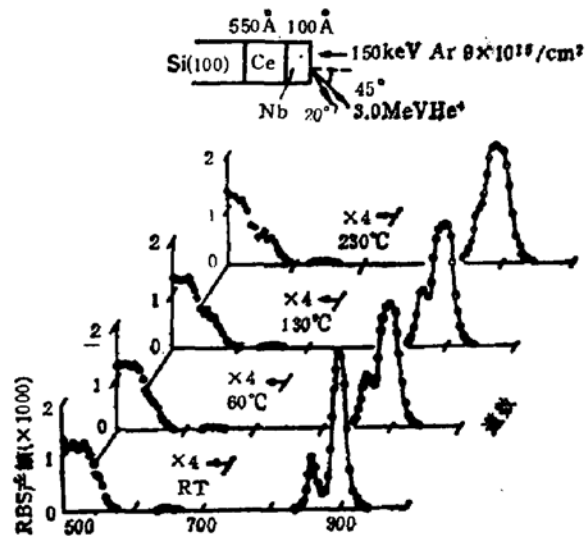


图 4 Ce/Si 样品在不同温度下, 经 $9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ Ar 离子注入后的背散射谱

Ce/Si 体系在 $9 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ Ar 离子注入下, 辐照温度从 LNT 到 230°C 的背散射谱由图 4 给出。从图上看, 在较低的注入温度下 ($T_{\text{irr}} \leq \text{RT}$), Ce-Si 界面只有少量的非均匀混合, 没有明显的硅化物形成。随注入温度的增加, 当 $T_{\text{irr}} \geq 60^\circ\text{C}$ 时, Ce 和 Si 反应, 在界面处明显形成了 CeSi_2 化合物, 反射式电子衍射分析给出其化合物是多晶相的。随注入温度的升高, CeSi_2 的厚度迅速增大。

四、讨 论

根据以往的研究, 离子束混合下过渡金属和硅的界面反应可以接近贵金属和硅的反应以及难熔金属和硅的反应分为两种类型^[5,7]。近贵金属和硅反应的温度较低, 在室温下混合都可以诱导出晶态的硅化物相, 反应生成的第一相为富金属的稳定硅化物相, 如 Ni_3Si 、 Pt_2Si 等; 难熔金属和硅的反应温度较高, 在室温下混合时, 一般只能在界面形成一个非晶的混合层, 反应生成的第一相为富硅的终相, 如 NbSi_2 、 WSi_2 等。本文中, Ar 离子束混合诱导 Ce/Si 体系界面反应的实验结果表明, CeSi_2 是反应的第一生成相, 也是反应的唯一生成相。在室温下一定的剂量范围内注入就能诱导出 CeSi_2 的多晶。所以, 离子束混合诱导稀土金属 Ce/Si 体系反应的相变规律类似于大多数难熔金属和 Si 的界面反应, 反应后只形成富硅的终相。但对难熔金属/硅体系, 室温下混合一般不能形成晶态的硅化物, 因此, Ce/Si 体系在室温下混合可以形成 CeSi_2 的多晶又说明 Ce/Si 体系界面反应的原子活性高于难熔金属/硅体系的, 而与近贵金属/硅体系的相似。

从 Ce-Si 体系的平衡合金相图上看^[8], 存在有六种稳定的 Ce-Si 化合物: Ce_3Si_3 、 Ce_3Si_2 、 Ce_3Si_1 、 CeSi 、 Ce_2Si 和 CeSi_2 。按照 S. S. Lau 等的预言^[9], “离子束混合下金属和硅界面反应生成的第一相与热退火下得到的相同, 可以用 Walser-Bené 规则预言”。其中 Walser-Bené 规则认为^[10]: “金属/硅体系反应的第一生成相应是相图中最低共晶点附近的最高熔点化合物”。我们也对 Ce/Si 样品作了热退火实验, 发现反应形成的第一硅化物相确与离子束混合得到的相同。但由 Walser-Bené 规则给出的 Ce-Si 体系的第一生成相为 Ce_3Si_3 , 这显然与实验结果矛盾。说明不能用 Walser-Bené 规则预言 Ce/Si 体系的反应。

其实, 薄膜的界面反应是一个非平衡的过程, 它既依赖于反应化学驱动力的大小, 又依赖于各种元素在界面处的扩散流。尤其是对于无限源的双层膜体系, 界面反应层中金属和硅的组分比是不确定的, 它在界面原子的扩散过程中随时调节。我们知道, 双层膜体系的界面反应可以被分为两个过程: 首先是金属原子和硅在界面反应形成硅化物分子; 其次是硅化物分子重新组合, 结晶为晶态的硅化物相。前一过程主要是受金属和硅在界面的扩散流控制。通过扩散金属和硅在界面的微区中相互碰撞, 形成一个界面交混区。如果微区内金属与硅组分比恰好处于相图中某一稳定的或亚稳的硅化物附近, 而且金属和硅碰撞的能量又高于化学反应的激活能, 则微区内的金属和硅将首先反应形成硅化物分子。第二个过程不再改变硅化物的成分, 只改变微区中硅化物的状态。这一过程中热力学驱动力的贡献是主要的, 结晶出有利于降低体系自由能的晶态结构。从以上分析可以看出, 无限源体系界面反应的相变过程主要依赖于界面处各种元素的扩散流, 而热力学判据

处于次要地位。在这种情况下,如果在某一金属/硅体系中,靠近相图中主要扩散元一侧的某一硅化物相有最大生成热的绝对值,则反应生成的第一相将是这一硅化物相。

根据 L. S. Hung 等近期的工作^[11],金属/硅双层膜体系界面反应的主扩散元对于不同的金属和不同的退火工艺都将是不同的。如果热退火下硅是主扩散元,则离子束混合下的主扩散元也将是硅;如果热退火下金属是主要扩散元,则离子束混合下金属和硅的扩散都不能忽略。对于稀土金属/硅体系, Baglin 等的研究表明^[12],在热退火下硅是主扩散元,所以离子束混合下的主扩散元也将是硅。根据以上的讨论可以这样解释我们的实验结果:由于在离子束混合中, Ce/Si 体系的主扩散元是 Si,从 Ce-Si 相图看,靠近 Si 一侧的 CeSi₂ 相有最高的熔点, $T_m \approx 1620^\circ\text{C}$ 。说明 CeSi₂ 相生成热的绝对值最大,即反应驱动力是 Ce-Si 体系的所有硅化物中最大的。因此,在离子束混合下, Ce/Si 界面反应的第一生成相为富硅的 CeSi₂ 相。

室温下注入时,由(1)式计算出 Ce/Si 体系硅原子的混合量 Q_{Si} 随注入剂量的变化曲线由图 5 给出。该图清楚的反映出, Ce/Si 界面反应存在有三种不同的剂量范围。当注入剂量 $\phi < \phi_{th} = 5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 时, Ce-Si 界面的混合量很小,没有明显的化学反应发生。硅原子混合量随注入剂量平方根的增加率为 $2.12 \times 10^8/\text{cm}^2$ 。当

$$\phi_{th} < \phi < \phi_{cr} = 4.4 \times 10^{16}/\text{cm}^2$$

时, Ce-Si 界面有明显的化学反应发生,混合量 Q_{Si} 与剂量的平方根成线性关系,

$$Q_{Si} \approx 3.16 \times 10^9 \times (\phi^{1/2} - \phi_{th}^{1/2})/\text{cm}^2$$

说明离子束混合诱导的 Ce-Si 界面反应是“扩散控制”的。当 $\phi > \phi_{cr}$ 时,混合量随剂量的增加变化缓慢,没有进一步明显的界面混合发生。混合量随注入剂量平方根的增加率变为 $2.35 \times 10^8/\text{cm}^2$ 。

为了和理论模型进行比较,我们还用 TRIM' 88 对 150 KeV Ar 离子注入 Ce/Si 样品的碰撞过程进行了模拟。图 6 表示原子的总移位数随深度的分布。在 Ce/Si 界面处,总移位数 $n = 1.69/(\text{\AA} \cdot \text{离子})$ 。因此根据级联碰撞混合模型^[13],界面 Si 原子混合量

$$Q_{Si} = 0.577 \sqrt{n N_{Si} \langle r^2 \rangle} \phi^{1/2}/\text{cm}^2,$$

其中 N_{Si} 为硅的原子数密度, $\langle r^2 \rangle^{1/2} \approx 10 \text{\AA}$ 。所以,当 $\phi < \phi_{th}$ 时,理论值和实验值可

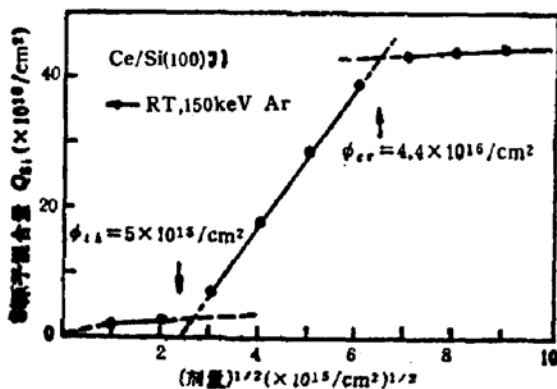


图 5 室温下, Ce/Si 体系中硅原子混合量随注入剂量平方根变化的曲线

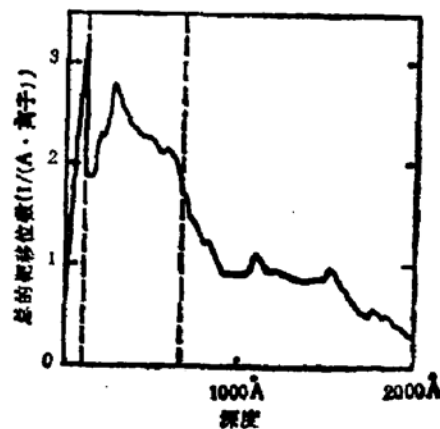


图 6 用 TRIM' 88 对 150KeV Ar 注入 Ce/Si 体系所造成的靶原子移位数随深度的变化的模拟

以相比,说明此时混合过程的主要贡献是线性级联碰撞;当 $\phi_{th} < \phi < \phi_{cr}$ 时,理论值比实验值小了近二十倍。这一差别说明,室温下当注入剂量超过 ϕ_{th} 时,化学驱动力和辐射增强扩散对混合的贡献是主要的,而级联碰撞对混合的贡献可以忽略。化学驱动力对混合的贡献可以由下面讨论简单给出:当化学作用不可忽略时,在规则溶解的近似下,扩散系数变为^[14]: $D = D_0[1 - 2\Delta H_{mix}/kT]$,其中 ΔH_{mix} 为混合热。对 Ce-Si 体系由 Miedema^[16] 的理论给出 $\Delta H_{mix} < -2.1\text{eV/atom}$,因此室温下当化学驱动力被激活时,Ce-Si 界面反应的扩散系数将被增大近一百倍。所以混合量 $Q_{Si} \propto \sqrt{D}$ 将被增大近十倍。当剂量进一步增加超过 ϕ_{cr} 时,由于全部的 Ce 都与 Si 反应生成了 CeSi_2 ,所以进一步增加注入剂量时,化学驱动力将被抑制,使混合随剂量增加的变化大大减小。此时,混合主要是由原子的碰撞引起的强迫输运贡献的。

五、结 论

本文详细地讨论了 Ar 离子束混合下 Ce/Si<100> 体系的混合动力学过程以及硅化物的形成规律。通过与离子束混合下,近贵金属/硅体系和难熔金属/硅体系的比较,可以看出 Ce/Si 体系的相变过程类似于难熔金属/硅体系的,混合后只能形成富硅的 CeSi_2 相;而其反应的原子活性又类似于近贵金属/硅体系的。在室温注入的情况下, CeSi_2 分层生长,混合量正比于剂量的平方根,说明硅化物的生长过程是扩散控制的。化学驱动力和辐射增强扩散对混合诱导反应的贡献是主要的。

参 考 文 献

- [1] S. P. Murarka, *Silicide for VLSI Application*, (1983, Academic Press, New York).
- [2] K. N. Tu, R. D. Thompson and B. Y. Tsaur, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 626(1981).
- [3] R. D. Thompson, B. Y. Tsaur, K. N. Tu, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 535 (1981).
- [4] J. W. Mayer, B. Y. Tsaur, S. S. Lau and L. -S. Hung, *Nucl. Instr. and Meth.*, **182/183**, 1 (1981).
- [5] YANG Xihong, MAO Sining, CHEN Jian, LIU Jiarui and YANG Feng, *Vacuum*, **39**, 191(1989).
- [6] Wen-Zhi Li, H. Kheyrandioh, Z. AL-Tammi and W. A. Grant, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 724 (1987).
- [7] 毛恩宁、杨熙宏、陈坚,核技术,**3**,52(1988).
- [8] W. G. Moffatt, *The Handbook of Binary Phase Diagrams* General Electric Company, Schenectady, N. Y. (1978).
- [9] S. S. Lau, B. X. Liu *et al.*, *Ion Mixing and Surface Layer Alloying*, ed. by M.-A. Nicolet and S. T. Picraux (1984).
- [10] R. W. Walser and R. W. Bent, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 624(1979).
- [11] L. S. Hung *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B19/20**, 654(1987).
- [12] J. E. E. Baglin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **52**, 2541 (1981).
- [13] S. Matterson, *Appl. Phys. Lett.*, **38**, 1(1981).
- [14] W. J. Johnson *et al.*, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B7/8**, 657(1985).

Ion-Induced Interface Reaction between Si and Rare-Earth-Metal Ce and the Formation of Silicide*

Yang Xihong⁺, Mao Sining⁺⁺ and Chen Jian

(Department of Technical Physics, Peking University)

Liu Jiarui, Yang Feng and Xu Tianbing

(Institute of Physics, Academic Sinica, Beijing)

Abstract

The mixing kinetics and silicide formation were characterized for Ce/Si<100> bilayer samples by ion beam mixing. The implanted ion was 150 keV Ar⁺, and the irradiation temperatures ranged from LNT to 300°C. The silicide thus formed was CeSi₂ with a centered tetragonal structure. The thickness is proportional to the square root of the ion dose indicating that its growth is diffusion limited. Comparisons of the Ce/Si system with near-noble metal/Si systems and refractory metal/Si systems revealed that in the formation sequence of silicides, Ce/Si system is quite similar to refractory metal/Si systems, but in the mixing kinetics of the silicides, it is similar to near-noble metal/Si systems.

KEY WORDS: Ion beam mixing, Amount of Mixing, Rare earth metal, silicide, Chemical driving force, Radiation enhanced Diffusion, Cascade mixing

* The Project Supported by National Natural Science Foundation of China.

⁺ Present address: Institute of Heavy Ion Physics, Peking University, Beijing, China.

⁺⁺ Present address: Department of Physics, Tsinghua University, Beijing, China.