

退火条件对 β -FeSi₂ 形成的影响*

陈向东 王连卫 林 贤 林成鲁 邹世昌

(中国科学院上海冶金研究所信息功能国家重点实验室 上海 200050)

摘要 本文采用反应沉积-固相外延法制备 β -FeSi₂ 薄膜. 不同温度及持续时间后退火处理的 X 射线衍射分析表明降低衬底温度, 延长退火时间可以提高样品晶体质量. 利用卢瑟福背散射方法研究了 β -FeSi₂ 的形成过程中的 Si 的扩散, 探讨了退火形成 β -FeSi₂ 的形成机制.

PACC: 6855, 6490

1 引言

β -FeSi₂ 作为一种新型的光电子材料, 在常温下有 0.85eV 的直接带隙, 有希望用来制作近红外光 6 元探测器, 并且它与成熟的硅器件工艺相容, 因此吸引了越来越多研究工作者的光趣^[1]. 固相外延法(SPE; Solid Phase Epitaxial)^[2]是最早使用的制备 β -FeSi₂ 的方法, 它是先在室温下在硅表面沉积一层铁薄膜, 然后在一定温度下退火, 通过铁, 硅在界面的相互扩散, 实现固相反应, 形成铁硅化物. SPE方法制备的 β -FeSi₂晶粒小, 晶体质量差. 反应沉积外延(RDE; Reactive Deposition Epitaxial)^[3], 则是直接将铁沉积到热的硅衬底上而形成 β -FeSi₂. 用这一方法 β -FeSi₂ 的晶体质量有所提高, 但其所能达到的厚度受铁的沉积速率及硅扩散的限制, 且表面形貌较差. 本文采用的方法介于两者之间, 不妨称它为反应沉积-固相外延法, 首先把铁沉积到热的硅衬底上, 即先在硅衬底上生长一层富铁的铁硅化物薄膜, 再经退火形成 β -FeSi₂. 这里我们选择衬底温度为 550°C, 调整不同退火条件, 以期获得较好质量的 β -FeSi₂ 薄膜. β -FeSi₂ 在 Si(100) 上外延生长具有两种取向关系^[4]: A 取向, β -FeSi₂(100) || Si(001), 取向关系为 β -FeSi₂(010) || Si(110); B 取向, β -FeSi₂(001) || Si(001), 取向关系为 β -FeSi₂(010) || Si(001). 因为存在两种取向关系, 外延生长的 β -FeSi₂ 的薄膜往往是多晶, 晶体中存在很多缺陷.

* 本课题得到上海市重大自然科学基金资助

陈向东 男, 1972 年生, 中国科学院上海冶金研究所半导体物理与半导体器件物理专业 94 级研究生

王连卫 男, 1965 年生, 中国科学院上海冶金研究所半导体物理与半导体器件物理专业博士

林成鲁 男, 1943 年生, 博士生导师, 从事半导体物理与半导体器件物理研究

1994 年 4 月 17 日收到初稿, 1994 年 7 月 29 日收到修改稿

2 实验

n(100)(5-8 $\Omega \cdot \text{cm}$)硅片经标准 1C 工艺清洗后,放入 UMP500p 型超高真空镀膜仪中,采用电子束蒸发沉积高纯度铁,铁蒸发前真空度为 $\sim 10^{-10}$ mbar,蒸发时为 $\sim 10^{-9}$ mbar,衬底温度为 550 $^{\circ}\text{C}$,铁的沉积速率为 0.4nm/s,沉积厚度为 100nm,厚度和速率由石英监测仪测量,速率由四极质谱仪控制.

样品后退火,取以下两个条件:(1)在国产 KST-2 型卤钨灯快速退火炉中 10 分钟退火,退火温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,700 $^{\circ}\text{C}$,800 $^{\circ}\text{C}$,氮气保护,气流量为 1 升/分.(2)在 HTA-I 型退火炉中退火两个小时,退火温度为 600 $^{\circ}\text{C}$,700 $^{\circ}\text{C}$,800 $^{\circ}\text{C}$,氮气保护,气流量 2.5 升/分.

X 射线衍射谱(XRD;X-Ray Diffraction),卢瑟福背散射谱(Rutherford Backscattering Spectrometry)用于分析铁硅化物的组分、结构以及晶体质量.XRD 采用 CuK α 谱线($\lambda=0.154\text{nm}$),RBS 采用 2MeV He⁺,散射角为 165 $^{\circ}$.

3 结果与讨论

如图 1XRD 谱所示,未退火薄膜的主要成分为 Fe₃Si 和 FeSi,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 10 分钟主要相是 FeSi,700 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 10 分钟,主要相变为 β -FeSi₂,从织构上看,这时晶体质量比 800 $^{\circ}\text{C}$ 下退火 10 分钟获得的样品好.图 2 是在不同温度 2 小时退火处理后样品的 XRD 谱,可以看

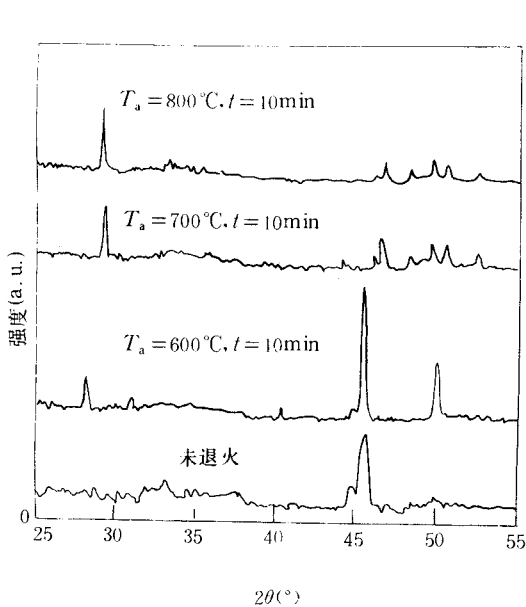


图 1 退火前后不同温度下快速退火 10 分钟后样品的 X-射线衍射谱

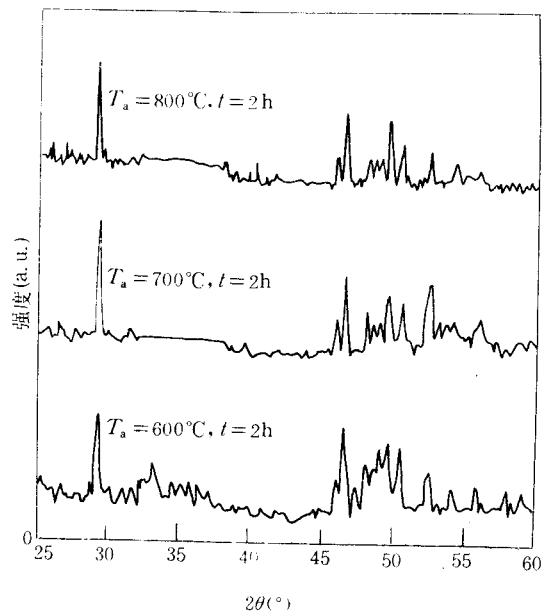


图 2 不同温度下退火 2 小时后样品的 X-射线衍射谱

出,退火温度为 600°C 时, Fe_3Si 就与 Si 完全反应生成 $\beta\text{-FeSi}_2$, 且这时 $(040)_{\beta}$ 峰强度较大, 因为如果样品是完全的多晶, 则 $(220)_{\beta}$ 与 $(040)_{\beta}$ 峰强比为 $10:4$, 而实际测得为 $10:9$, 说明在外延生长 $\beta\text{-FeSi}_2$ 时, B 取向已具有选择性, 样品织构性较好^[5]. 700°C 下退火 2 小时生成的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 质量比 600°C 退火 2 小时得到的样品质量差, 但比相同温度下退火 10 分钟的样品质量好. 因此降低退火温度, 延长退火时间, 对提高晶体质量是有好处的. 退火的作用在于两方面: 一是实现铁硅的固相反应. 二是消除晶格缺陷. 因此降低反应温度, 从而降低反应速度, 可以在反应生 $\beta\text{-FeSi}_2$ 中有足够的时间消除晶格缺陷, 以提高晶体质量. 另外温度较低情况下, 可通过延长退火时间实现铁, 硅完全固相反应.

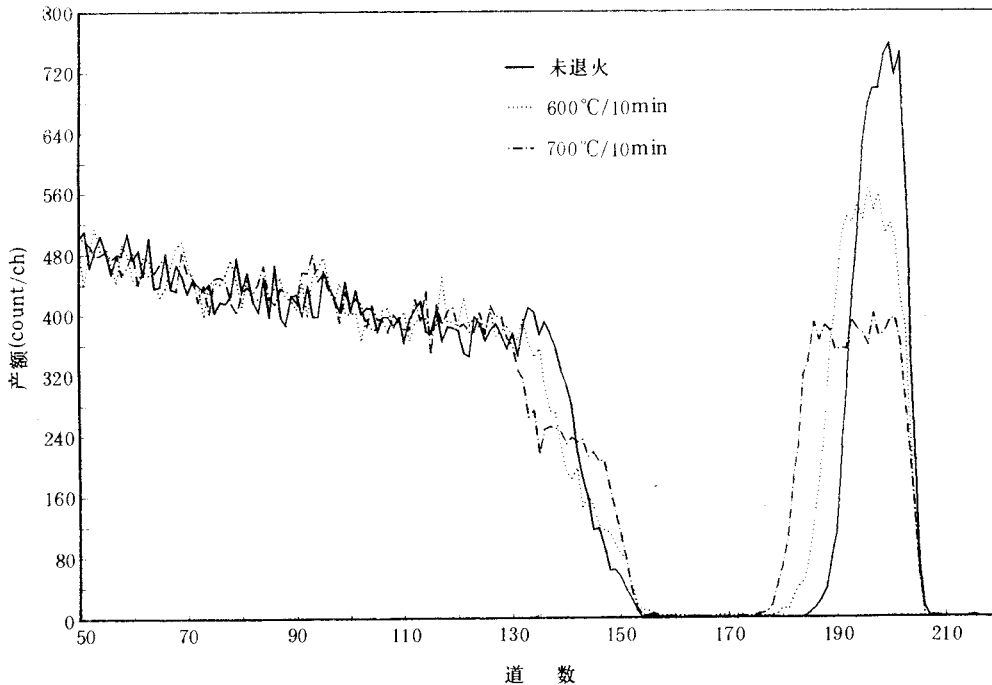


图3 样品退火前和 600°C 及 700°C 快速退火 10 分钟后 RBS 随机谱

由图 3 可以看出, 随着反应温度的提高, 铁硅化物的厚度逐渐增强, 薄膜中硅的相对含量逐渐增加, 铁的相对含量减少. 退火温度为 700°C 时, 硅能谱出现明显的台阶, 说明 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层和硅衬底有一个明显的界面, 且硅原子在薄膜中的浓度保持不变. 考虑一份完整的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的体积比一份硅加 FeSi 的体积小, 所以形成的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层中必然存在空位, 衬底中的硅可通过空位扩散, 到 $\beta\text{-FeSi}_2$ 表面层继续反应. 只要退火温度足以让硅原子不在空位上稳定下来, 若有足够长的时间, 硅原子就能通过扩散到达表面, 实现固相反应生成 $\beta\text{-FeSi}_2$. 到目前为止, 尚无 RDE 及 SPE 方法制备 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 RBS 沟道谱的报道. 说明沉积条件和退火条件都有待进一步改善.

4 结论

本文采用反应沉积-固相外延新方法制备 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜. 后退火处理表明降低衬底温度,

延长退火时间可以提高样品晶体质量。 β -FeSi₂ 的形成过程以 Si 的扩散通过空位扩散透过已形成的 β -FeSi₂ 层在表面实现固相反应而完成。

参 考 文 献

- [1] J. Derrien, J. Chevirier, X. Le *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 1993, **70/71**:546.
- [2] J. Chevirier, V. Le Thanh, S. Nitsche *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 1992, **56-58**:438.
- [3] J. Alvarze, J. J. Hinarejos, E. G. Michel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 1991, **59**:99.
- [4] K. Onuma, J. Vrijmoeth, P. M. Zagwin *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 1993, **73**:3.
- [5] K. Lefki, P. Muret, E. Bustarret *et al.*, *Solid Stat. Commun.*, 1991, **80**:791.

Influence of Annealing on Formation of β -FeSi₂

Chen Xiangdong, Wang Lianwei, Lin Xian, Lin Chenglu and Zou Shichang

(*State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050*)

Received 17 April 1994, revised manuscript received 29 July 1994

Abstract β -FeSi₂ thin film was prepared by means of Reactive Deposition-Solid Phase Epitaxy. X-ray Diffraction analysis shows that relatively lower temperature and long duration post-annealing process can improve the film quality. Si diffusion in β -FeSi₂ is investigated by Rutherford Backscattering Spectrometry, and the mechanism of β -FeSi₂ formation is discussed.

PACC: 6855, 6490