

离子注入合成 β -FeSi₂ 薄膜的显微结构*

李晓娜^{1,2)} 聂冬¹⁾ 董闯¹⁾ 马腾才¹⁾ 金星¹⁾ 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)

(2001 年 3 月 10 日收到,2001 年 7 月 10 日收到修改稿)

采用 MEVVA 源(Metal Vapor Vacuum Arc Ion Source)离子注入合成 β -FeSi₂ 薄膜,用常规透射电镜和高分辨电镜研究了不同制备参数下 β -FeSi₂ 薄膜的显微结构变化. 研究表明:调整注入能量和剂量,可以得到厚度不同的 β -FeSi₂ 表面层和埋入层. 制备过程中生成的 α , β , γ 和 CsCl 型 FeSi₂ 相的相变顺序为 γ -FeSi₂ \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂, CsCl-FeSi₂ \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂ 或 β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂. 当注入参数增加到 60kV 4×10^{17} ions/cm²,就会导致非晶的形成,非晶在退火后会晶化为 β -FeSi₂ 相,相变顺序就变为非晶 \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂. 随退火温度逐渐升高硅化物颗粒逐渐长大,并向基体内部生长,在一定的退火温度下硅化物层会收缩断裂为一个个小岛状,使得硅化物/硅界面平整度下降. 另外,对于 β -FeSi₂/Si 界面取向关系的研究表明,在 Si 基体上难以形成高质量 β -FeSi₂ 薄膜的原因在于多种非共格取向关系的并存、孪晶的形成以及由此导致的界面缺陷的形成.

关键词: β -FeSi₂, 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

1 引 言

金属硅化物以其具有的低电阻率和高稳定性,引起了人们的广泛重视. 随着研究的不断深入,人们又发现了许多金属硅化物的其他优良特性. 如 β -FeSi₂ 是少数半导体型金属硅化物(β -FeSi₂, CrSi₂, Ru₂Si₃, ReSi₂, MnSi₂ 等)之一,具有 0.85—0.89 eV 的直接带隙,对于红外波长有高吸收率,理论的光电转换效率可达 16%—23%,仅次于晶体硅,尤其是 β -FeSi₂ 所对应的特征波段正是硅的全透明区,也是光纤通信中的最重要波段,有利于同新型光电器件和光纤的结合,因此随着近年来微电子器件向微观化的发展,人们开始研究基于 β -FeSi₂ 薄膜的微电子器件^[1]. 该材料成本低,稳定性高,它有望应用于热电、太阳能电池、近红外探测等领域^[2-7].

β -FeSi₂ 薄膜的制备方法很多,其中离子束合成法(IFS)可直接制备用于异质结发光二级管的埋层硅化物,另外它还是半导体工业中的一种成熟的掺杂方法. Yang^[8,9] 和 Daraktchieva 等人^[10] 分别利用

IBS 方法结合不同的后续退火条件得到了厚度不同的 β -FeSi₂ 埋层和表层薄膜. 本文作者从 1994 年就开始了本方向研究,采用离子注入法合成 β -FeSi₂ 相,并用透射电镜和晶界取向理论分析影响薄膜质量的本质因素^[11-13],系统研究了 β -FeSi₂ 薄膜的显微结构的变化,并测定了 β -FeSi₂ 薄膜的光学吸收^[14],找到了 MEVVA 离子源制备 β -FeSi₂ 薄膜的最佳工艺.

既然 β -FeSi₂ 可在 Si(111) 和 Si(100) 面上外延生长,对其界面及取向关系研究也就很有意义. 根据我们以前的研究^[14],由于 β -FeSi₂/Si 界面取向关系相对复杂,通常方法制备所得膜基界面常存在几种不同取向关系,所以要得到高质量的 β -FeSi₂ 薄膜有一定的困难.

Cherief 等人^[15]对 β -FeSi₂/Si(111) 异质结的界面进行了深入的研究,指出 β -FeSi₂ 在 Si(111) 表面有两种外延方式:

$$\beta\text{-FeSi}_2(101)/\text{Si}(111),$$

$$\beta\text{-FeSi}_2[101]/\text{Si} < 011 > ,$$

* 国家自然科学基金(批准号 59872007)资助的课题.

$\beta\text{-FeSi}_2(110)/\text{Si}(111)$,
 $\beta\text{-FeSi}_2[001]/\text{Si}\langle 011 \rangle$.

Konuma 等人^[16]认为 $\beta\text{-FeSi}_2$ 在 $\text{Si}(100)$ 表面也有两种外延方式:

A 型: $\beta\text{-FeSi}_2(100)/\text{Si}(001)$, $\beta\text{-FeSi}_2[010]/\text{Si}\langle 110 \rangle$ $\beta\text{-FeSi}_2(100)$ 基面接近正方形(0.779nm × 0.783nm), 晶格常数不匹配性仅分别为 1.4% 和 2.0%;

B 型: $\beta\text{-FeSi}_2(001)/\text{Si}(001)$, $\beta\text{-FeSi}_2[010]/\text{Si}\langle 100 \rangle$ $\beta\text{-FeSi}_2(001)$ 基面的单位网格是 0.779nm × 0.986nm 的长方形, 对两个硅化物原胞, 它和硅基体的晶格不匹配性分别为 1.4% 和 2.7%. Derrien 等人^[17]用固相外延法制备了 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜, 指出 $\beta\text{-FeSi}_2$ 在 $\text{Si}(111)$ 表面有两种外延方式:

$\beta\text{-FeSi}_2(101)/\text{Si}(111)$,
 $\beta\text{-FeSi}_2[001]/\text{Si}\langle 011 \rangle$,
 $\beta\text{-FeSi}_2(110)/\text{Si}(111)$,
 $\beta\text{-FeSi}_2[001]/\text{Si}\langle 011 \rangle$.

Tavares 等人^[18]用 200keV, 3×10^{17} ions/cm² 的注入条件制备的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 埋层中, 得到了三种取向关系. 它们分别是

I: $\beta\text{-FeSi}_2(101)/\text{Si}(11\bar{1})$, $\beta\text{-FeSi}_2[010]/\text{Si}[011]$,
 或 $\beta\text{-FeSi}_2(110)/\text{Si}(11\bar{1})$, $\beta\text{-FeSi}_2[001]/\text{Si}[011]$;
 II: $\beta\text{-FeSi}_2(100)/\text{Si}(11\bar{1})$, $\beta\text{-FeSi}_2[041]/\text{Si}[112]$;
 III: $\beta\text{-FeSi}_2(01\bar{1})/\text{Si}(11\bar{1})$, $\beta\text{-FeSi}_2[111]/\text{Si}[112]$.

由此可以看出不同的制备方法所测取向关系不尽相同. 薄膜中出现何种取向关系与制备方法和所选基片有一定的关系. 通过对 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 晶界几何关系的研究, 可以明确 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 界面失配状况, 这对更好地理解出现多种复杂取向关系以及取向间的夹角问题有一定的帮助. 在此基础上寻求减少 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 界面失配的方法, 以提高薄膜质量.

2 实验方法

将单晶硅片经清洗后放入 MEVVA (Metal Vapor Vacuum Arc Ion Source) 80-10 型离子注入系统的真空室内, 按照表 1 所列参数进行注入实验. 在注入过程中, 系统的真空始终保持在 2.7×10^{-6} Pa 左右,

基片温度不超过 300°C. 注入后的样品要进行 500°C, 600°C, 700°C, 850°C 保温 1h 的真空退火处理. 采用透射电镜 (Philips-CM12) 和高分辨电镜 (JEOL-2010) 进行薄膜的电子显微结构分析.

表 1 注入参数

	注入能量/kV	注入剂量(ions/cm ²)
1. $\text{Si}(100)$ 和 $\text{Si}(111)$	30	5×10^{16}
2. $\text{Si}(100)$ 和 $\text{Si}(111)$	50	1×10^{17}
3. $\text{Si}(100)$ 和 $\text{Si}(111)$	50	4×10^{17}
4. $\text{Si}(100)$ 和 $\text{Si}(111)$	60	4×10^{17}

3 结果与讨论

3.1 相关金属硅化物结构

据文献 [19], 化学配比为 FeSi_2 的相有四种: α , β , γ 和 CsCl 型 FeSi_2 . $\beta\text{-FeSi}_2$ 是半导体型正交相, 空间群为 $Cmca(D_{2h}^{18})$, 晶格常数 $a = 0.9863$ nm, $b = 0.7791$ nm, $c = 0.7833$ nm, 在 950°C 以下稳定存在. $\alpha\text{-FeSi}_2$ 金属型四方相(其晶格常数为 $a = b = 0.2695$ nm, $c = 0.5090$ nm), 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 温度区间转化为 $\beta\text{-FeSi}_2$. 但是 Grimaldi 等人^[20, 21]采用脉冲激光轰击的非平衡态的方法, 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, 直到 700°C 的时候这个 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 层还是稳定的. CsCl 型 FeSi_2 具有缺陷 CsCl 结构, 通常它稳定存在于 500°C 以下, 高于这一温度它将向 $\beta\text{-FeSi}_2$ 转化, 这种缺陷结构常以纳米级颗粒形式存在于硅基体中, 所以不容易被观察到.

3.2 透射电镜结构分析

将铁离子以 30 kV, 5×10^{16} ions/cm² 注入到硅基体中以后, 经平面及截面电镜分析可知, 此时在硅基体表面仅能够生成一层较薄的 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 层. 这说明注入所选择的能量和剂量没有达到制备 $\beta\text{-FeSi}_2$ 层的要求. 增加注入能量和剂量到 50 kV, 1×10^{17} ions/cm², 这时就会生成“硅/硅化物/硅”异质结结构(埋层结构), 但此时的硅化物还是呈 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 结构. 这层硅化物经退火后会产生相变, 变成 $\beta\text{-FeSi}_2$, 但硅化物层整体也随之上移到基体表面. 此时虽然注入深度有所增加但是注入条件还是不能满足直接生成

β -FeSi₂ 层. 保持注入能量 50 kV 不变, 增加注入剂量到 4×10^{17} ions/cm², 这时会直接生成 β -FeSi₂ 表面层, 这是由于注入剂量增加了 4 倍, 引入的离子大量增加, 离子能量堆积的结果使得注入的铁离子直接与基体合成了 β -FeSi₂ 相. 如果同时增加注入能量和剂量到 60 kV 4×10^{17} ions/cm², 形成的是非晶层, 退火后会生成较厚的 β -FeSi₂ 表面层. 受到设备的限制, 我们不能进一步地增加注入能量, 但是 Tavares 等人^[18]用 200 keV 3×10^{17} ions/cm² 的注入条件直接得到了 β -FeSi₂ 埋层结构. 由此得出一个结论, 调整注入能量和剂量, 可以得到不同注入深度的 β -FeSi₂ 表面层和埋入层. 我们的工作仅限于使用 MEVVA80-10 型离子注入系统制备的 β -FeSi₂ 薄膜, 其最高注入能量为 60 kV.

1. 50 kV 1×10^{17} ions/cm² 样品

将铁离子以 50 kV 1×10^{17} ions/cm² 注入到硅基体中以后, 观察硅化物层的平面电子衍射图(如图 1). 图 1 中包含 Si[111] 的衍射点和 γ -FeSi₂ 的多晶衍射环. 从图中可以看出 γ -FeSi₂ 的多晶环的强度并不均匀, 在硅的衍射点周围分布的 γ -FeSi₂ 的多晶环的强度增强, 而在其他地方 γ -FeSi₂ 的多晶环很弱, 几乎看不到, 这种断续的衍射环证实了 γ -FeSi₂ 和 Si 的结构相同并有共格关系. 仔细观察图 1, Si 的衍射点和 γ -FeSi₂ 的多晶环距离很近, 但还没有完全重合, 这个环和点之间的差值在高指数的时候很明显. 利用这个明显的差值可以计算出 γ -FeSi₂ 和

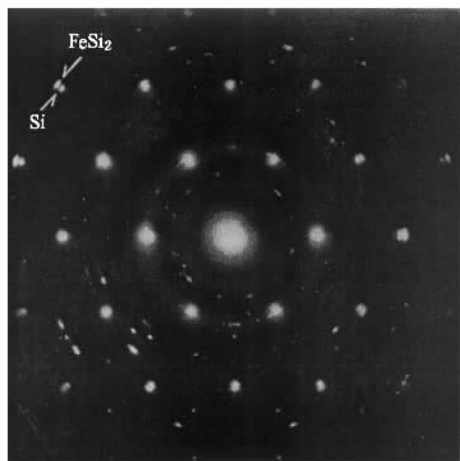


图 1 50kV 1×10^{17} ions/cm² 样品未退火平面电子衍射(衍射点 Si[111], 多晶环 γ -FeSi₂, 图中左上角指示的是 Si 衍射点和 γ -FeSi₂ 多晶环, 可以看出二者之间呈分离状况)

Si 之间的晶格常数失配大约为 4%, 这个值比理论上的晶格失配 1% 要大.

图 2 是(100)Si 片上的硅化物层截面电镜形貌照片, 可以看到 A, B, C 三层结构, 经电子衍射分析可知这三层分别是: A, 多晶硅, 厚度大约为 25 nm; B, γ -FeSi₂, 厚度大约为 25 nm; C, 单晶硅, γ -FeSi₂ 层是连续的, 而且层中晶粒很小. 这种硅化物层夹在中间的结构就是“硅/硅化物/硅”异质结结构(埋层结构). 在这一埋层中 γ -FeSi₂ 是主相, 还有少量的 CsCl 结构的缺陷相 FeSi₂. 在图 3 的高分辨电子显微像中, 可以看到这种 FeSi₂, 它与 γ -FeSi₂ 生长在一

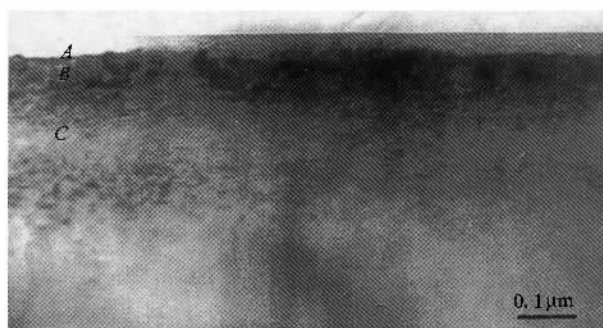


图 2 50kV 1×10^{17} ions/cm² 样品未退火截面形貌像(A: 多晶硅; B: 硅化物; C: 单晶硅)

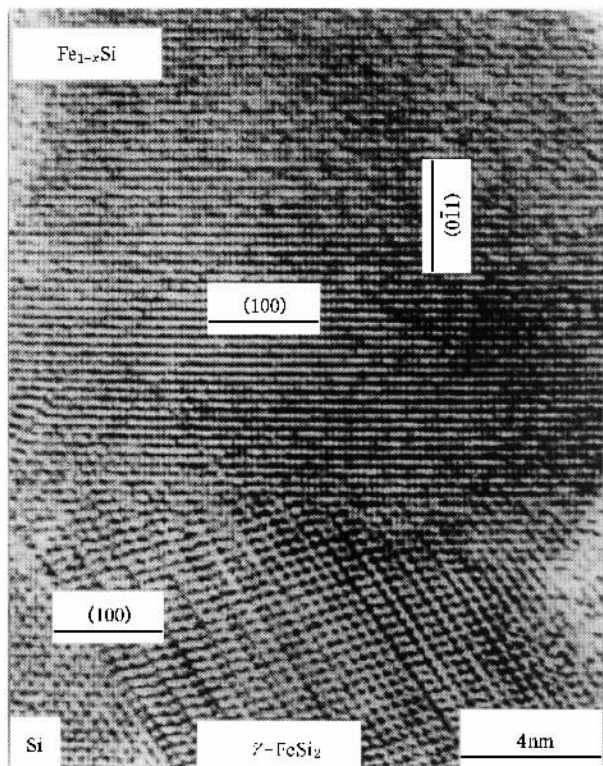


图 3 CsCl-FeSi₂ 和 γ -FeSi₂ 取向关系高分辨电子显微像

起,包埋在 Si 基底中,缺陷相 FeSi_2 和 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 有相应的基轴均平行的共格取向关系. 升高温度退火时, CsCl-FeSi_2 相和 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 相将向 $\beta\text{-FeSi}_2$ 转化, 500°C 后 CsCl-FeSi_2 相已转化完毕,但在注入损伤层中还有残存的 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 相.

图 4 是退火温度为 850°C 时的平面电镜形貌像,此时硅化物已经收缩成团变成了一个“岛”状物. 用选区电子衍射分析,这些岛状物是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相,而且 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 间有取向关系. 在岛的中间地带还有一些小的圆形沉淀物,它们分散在 Si 基体中. 利用高分辨电子显微术 (HREM) 和快速傅里叶转换 (FFT) 的办法确定这些析出物是 $\gamma\text{-FeSi}_2$. Tavares 等人^[18]用 200 keV , $3 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ 制备的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 埋层中观察到,在 $(11\bar{1})$ 取向的硅基体上二元铁硅化物沉淀物呈球状和盘状,且盘状沉淀的盘面平行于硅片的表面. 图 5 是 850°C 退火的截面电镜形貌照片,图中 S 指示的是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 岛,可以看到收缩使得硅化物层已经不连续. 在硅化物层下还有一个高密度的缺陷层(图中用 D 指示),这里包括有大量的间隙原子团和高密度的板片状的缺陷. 对应图 5 中的方框区域做选区电子衍射可以测定 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 的取向关系,取向关系在后面单独讨论. 当退火温度升到很高 (1050°C) 时, $\beta\text{-FeSi}_2$ 将全部转化为四方结构的 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 相.

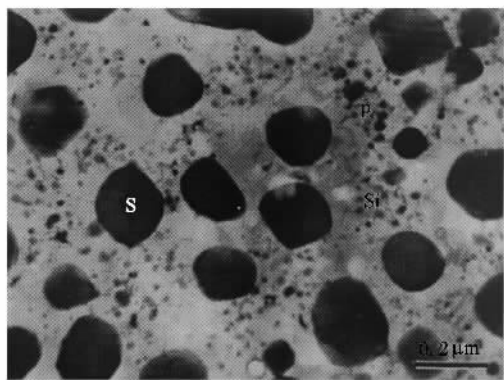


图 4 50kV , $1 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ 样品, 850°C 退火 1h, 平面电镜形貌像 (S $\beta\text{-FeSi}_2$ 相, P $\gamma\text{-FeSi}_2$ 析出物)

2. 50kV , $4 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ 样品

将铁离子以 50kV , $4 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ 注入到 Si (111) 基片中,图 6 为未退火的截面电镜形貌像,注入后形成了厚度大约为 40 nm 左右的硅化物层,观察平面形貌(图 7),可知这一层都是由一些小颗粒组成,颗粒度小于 $0.1\mu\text{m}$. 用电子衍射分析硅化物

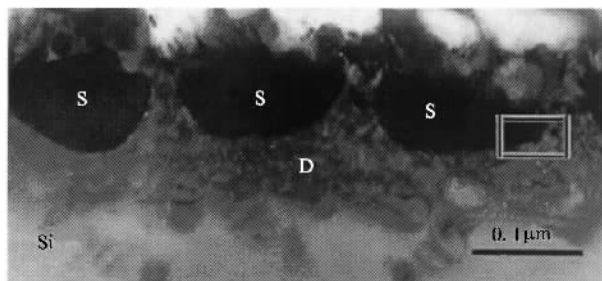


图 5 50kV , $1 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ 样品, 850°C 退火 1h, 截面电镜形貌像 (S $\beta\text{-FeSi}_2$ 相, D 缺陷层)



图 6 50kV , $4 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ 样品未退火的截面电镜形貌像

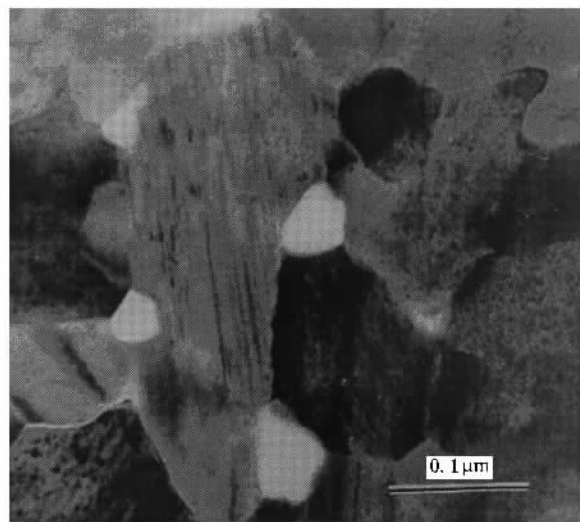


图 7 50kV , $4 \times 10^{17}\text{ ions/cm}^2$ 样品未退火的平面电镜形貌像

层中的颗粒,它们大部分是同一种结构,其全套电子衍射谱如图 8 所示. 这套衍射谱中有的取向与 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的衍射谱很相近,但标定后可知它不能用单一的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 电子衍射来解释. 我们知道 $\beta\text{-FeSi}_2$ 为 C 心正交结构, C 心点阵的点阵消光条件之一为 $h + k = 2n + 1$, 那么 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的衍射谱中不应该出现 (010) , (030) , (050) ... 系列衍射点, 这一系列的衍射点不出现的原因是点阵消光. 我们知道,对于点阵消光的

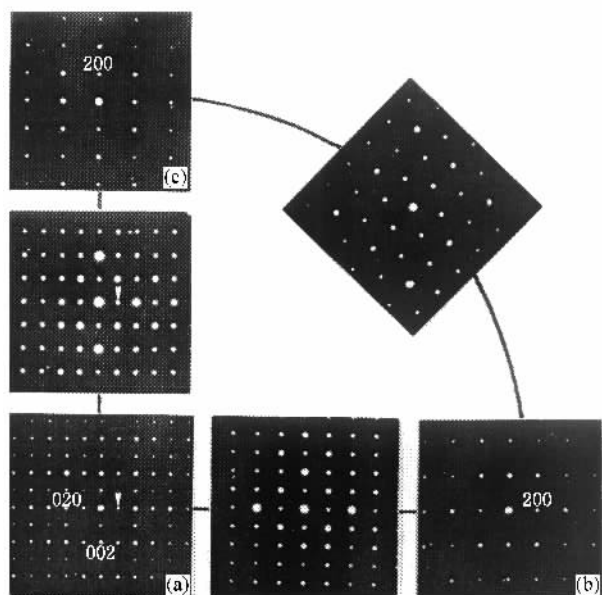


图 8 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相 90° 孪晶的全套电子衍射谱

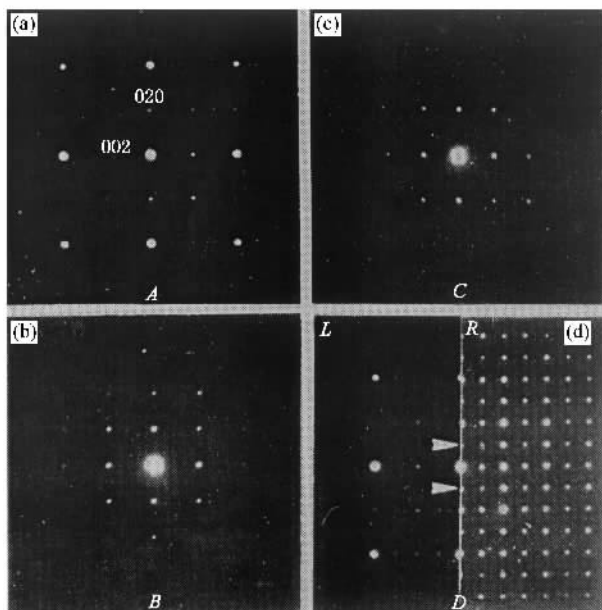


图 9 (a)(b)(c)是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的沿着 a, b, c 轴方向拍摄的电子衍射谱 (d)是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 与其 90° 孪晶的 $[100]$ 电子衍射的对比

倒易点阵,它在空间是具有平移特征的骨架,所以这些对应的消光斑点不能通过二次衍射来弥补,而螺旋轴和滑移面引起的系统消光斑点可以视具体情况而定,由二次衍射予以填补.也就是说,点阵消光的斑点在任何情况下都不可能出现在电子衍射谱中,而对称元素引起的系统消光斑点可以由于二次衍射的作用而出现在衍射谱中.仔细观察图 8 发现,在

这套谱中出现了所有 $(0k0)$ 系列衍射,即所有 $(010), (020), (030), (040), (050), \dots$ 系列衍射全部出现,因而这不能用单一的 C 心正交结构来解释.图 9(a), (b)(c)是真正的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相沿着 a, b, c 轴方向拍摄电子衍射谱,图 9(d)是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 $[100]$ 与图 8 结构的 $[100]$ 电子衍射对比,可以看到后者比前者多出箭头所示的 $(0kl)$ 斑点,其中 k 为奇数, l 为任意整数.对于图 8 电子衍射谱的解释,我们认为这是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 90° 孪晶.如果将 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 $[100]$ 衍射谱旋转 90° 后再与没有旋转的衍射谱重叠,会看到如图 10 所示的衍射.对比图 9(a)和图 10 可以看出,前者比后者多位于小方型区域中的 (011) 点,再将这一点理解为二次衍射的作用,那么就可以等同二者.造成这种孪晶形成的主要原因是由于 $\beta\text{-FeSi}_2$ 晶格常数中 b 值 (0.7791 nm) 和 c 值 (0.7833 nm) 近似相等.

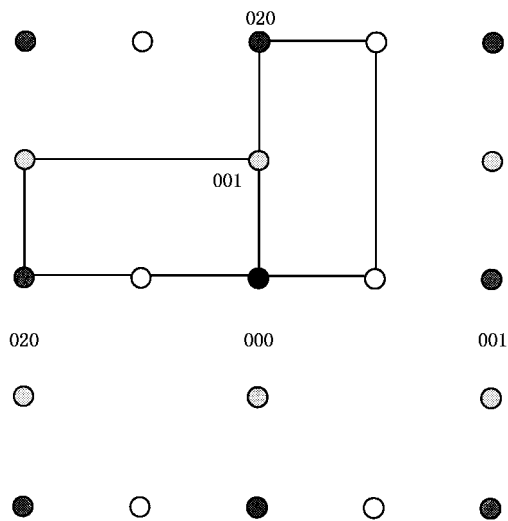


图 10 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 90° 孪晶示意图(两种点分别代表 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的两个变体)

在所有注入样品中我们所观察到 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相都有平面缺陷.仔细观察图 4,7 中有些颗粒上有平行条纹.这是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相上的一种常见的缺陷, $R = 1/2 [011]$ 的堆垛层错,关于这种层错以前有文献报道^[22,23].

3. $60 \text{ kV } 4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 样品

上一种注入参数虽然能直接生成 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜,但是膜层很薄,因此我们选择更高的注入能量来增加薄膜的厚度.这种薄膜更有利于分析和应用.将铁离子以 $60 \text{ kV } 4 \times 10^{17} \text{ ions/cm}^2$ 的条件注入到硅基体中,会生成厚度为 90 nm 的注入层.图 11 所示为

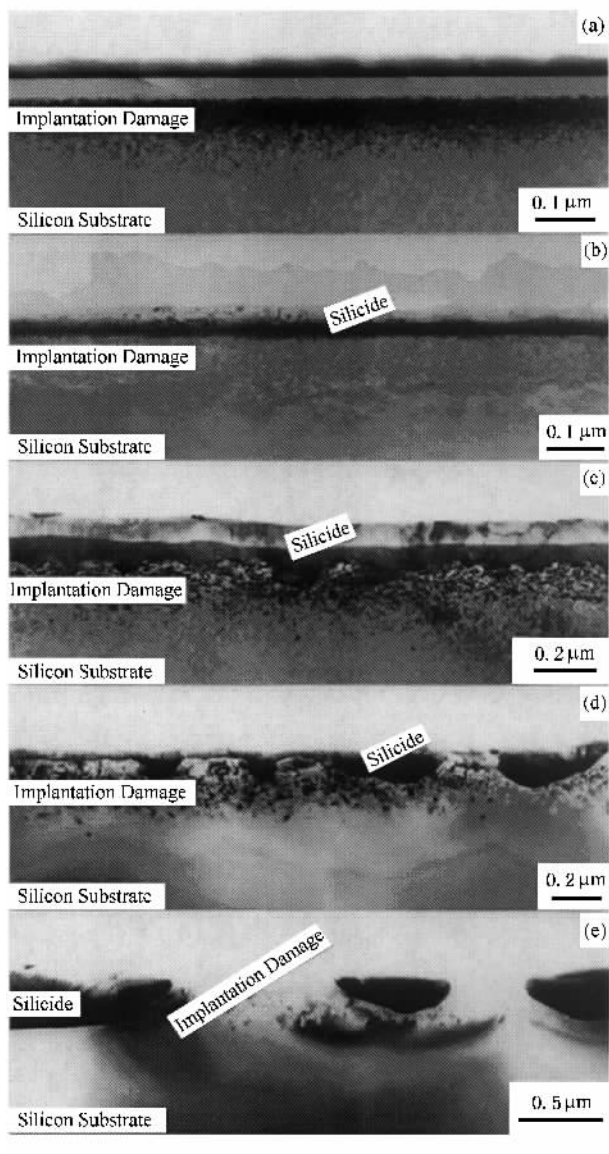


图 11 样品 4 (Fe 离子 60 kV , 4×10^{17} ions/cm²) 不同退火温度的截面电镜形貌像, 观察方向是 $S[110]$

(a) 未退火, (b) $500^\circ\text{C}/\text{h}$, (c) $600^\circ\text{C}/\text{h}$, (d) $700^\circ\text{C}/\text{h}$, (e) $850^\circ\text{C}/\text{h}$

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 $S[110]$ 。注入的非平衡过程导致表面形成两个非晶层, 如图 11(a)。最外表面为铁硅化物与非晶的混合层, 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, 厚度约为 50 nm 。在表面非晶层下, 还形成一层厚度约为 40 nm 的非晶埋层。图 12 为未退火薄膜的平面电镜形貌以及非晶区和硅化物小团的选区电子衍射。衍射结果证实主要硅化物呈 $\beta\text{-FeSi}_2$ 型结构。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 $\gamma\text{-FeSi}_2$ 沉淀相。

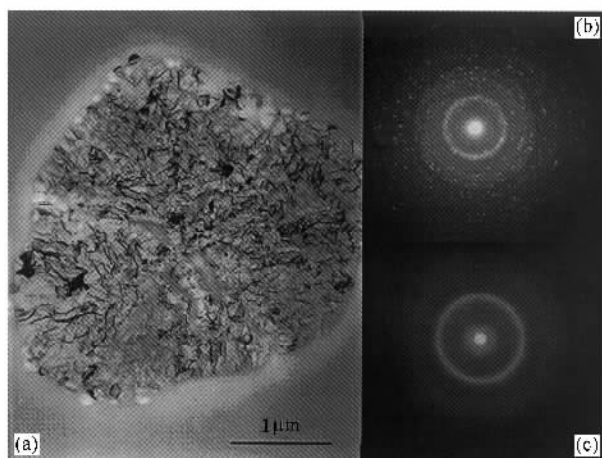


图 12 对应于图 11(a) 的平面电镜形貌 (a) 以及非晶区 (c) 和硅化物小团 (b) 的选区电子衍射, 后者表明此时已经有 β 相生成

将注入后的薄膜分别进行 500°C , 600°C , 700°C , 850°C , 1 h 的真空退火, 如图 11(b)–(e) 所示。随着退火温度升高, 两层非晶都开始晶化, 表层非晶从最外表面开始晶化, 而埋层非晶从基体一侧开始晶化, 而且都是生成了 $\beta\text{-FeSi}_2$ 。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, 但还有存在明显的界面。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°C 退火后, 硅化物只有一层了。另外随退火温度升高, $\beta\text{-FeSi}_2$ 硅化物层的颗粒度增加, 颗粒在逐渐长大的过程中还有向基体内部生长的趋势, 使得 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 界面平整度逐渐下降, 到 850°C 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°C 到 850°C 的升温过程中, 可以明显地看到缺陷在逐步减少。

3.3 电子显微分析讨论

在 Fe-Si 相图上, FeSi_2 成分附近有共晶点, 因此易于形成非晶。Lin 等人利用离子注入获得了 Fe-Si 非晶薄膜^[24]。在我们 60 kV 注入的样品中, 注入后也生成了非晶层。Fe 离子以 50 kV 的能量注入就会直接合成 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相, 注入能量增加到 60 kV 则导致了非晶化的发生, 同时注入离子的分布会较 50 kV 时深一些。在样品的最表层注入离子分布相对较少, 能量积累也相对少一些, 所以有些地方生成的还是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相的小团。而在硅化物层下方分布的注入损伤区内, 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 较其他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. 这些亚稳的 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. γ -FeSi₂ 相稳定性提高的原因在于 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. Grimaldi^[20,21]对于他们实验中的 γ -FeSi₂ 层在直到 700℃的时候还稳定存在也有相似的解释.

按照前面讨论的各相的稳定存在温度,FeSi₂ 成分的相变顺序应为 γ -FeSi₂ → β -FeSi₂ → α -FeSi₂ 或 CsCl-FeSi₂ → β -FeSi₂ → α -FeSi₂. 但在 Behar^[11]等人的实验中这种相变顺序发生了改变,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 γ -FeSi₂ → α -FeSi₂ 和 α -FeSi₂ → β -FeSi₂. 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 α -FeSi₂ 与 Si 基体间的失配较 β -FeSi₂ 与 Si 基体间的失配小,二是 α -FeSi₂ 是非理想配比相,含有大量的 Fe 空位,而 β -FeSi₂ 是理想配比相,在 Fe 元素不足的情况下, γ -FeSi₂ 倾向于先转变成 α -FeSi₂ 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. 在本文的实验条件下,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 50 kV 低剂量(1×10^{17} ions/cm²)的样品中,由于此时注入的 Fe 离子较少,注入引入的能量也较少,所以先生成了 γ -FeSi₂ 和 CsCl-FeSi₂,相变顺序与正常的相变顺序相同. 当注入剂量增加到 4×10^{17} ions/cm² 时(能量还是 50 kV),由于注入的 Fe 离子较多,注入引入的能量也较多,所以直接生成了 β -FeSi₂ 相. 相变顺序就简化为 β -FeSi₂ → α -FeSi₂. 如果同时增加注入能量和剂量到 60kV, 4×10^{17} ions/cm²,那么就会导致非晶的形成,非晶在退火后会晶化为 β -FeSi₂ 相,相变顺序就变为非晶 → β -FeSi₂ → α -FeSi₂.

注入生成的硅化物层经退火会产生相变,随相变同时发生的还有硅化物层形貌的变化,它的基本规律是,随退火温度逐渐升高硅化物颗粒逐渐长大,小的硅化物颗粒逐渐合并,合并后的颗粒有向基体

内部生长的趋势,这样在一定的退火温度硅化物层会收缩断裂为一个个小岛状,使得硅化物/硅界面平整度下降. 所以要保持良好的硅化物/硅界面就要选择合适的退火条件. 在形成埋层硅化物的情况下,随退火温度的升高埋层会向样品表面移动,直到将埋入层变为表面层. 另外随退火温度变化的还有注入损伤层,随退火温度的升高注入损伤逐渐恢复,损伤层厚度逐渐减小,到 850℃的时候硅化物层断裂,损伤层则上升到样品表面.

3.4 β -FeSi₂ 与 Si 取向关系

首先,从理论上讨论一下 β -FeSi₂ 与 Si 的失配问题,以 $(100)_{\beta}/(100)_{\text{Si}}$ [$010]_{\beta}/[011]_{\text{Si}}$] 这种取向关系为例,其中 β -FeSi₂ (100) 面基本上是正方形 ($0.7791 \text{ nm} \times 0.7833 \text{ nm}$),但是要与 Si 基体的 (100) 面相匹配,沿着 b 和 c 方向各存在 1.4% 和 2.0% 的失配度. 对于存在这样的失配,在形成 β -FeSi₂ 薄膜时, β -FeSi₂ 与 Si 都会做微量的调整来补偿,这种补偿也许是晶格的微量旋转,晶格常数的微小变化或者是产生一些失配位错等等. 所以在实际的取向关系中,存在失配的相互平行的两个面或者方向应该存在一个很小的夹角,而且相交的两种点阵的晶格常数也会做一些微小的调整,以达到相互适应的目的. 这个夹角的大小和晶格常数微小变化对评价取向关系的好坏有很重要的意义.

在取向关系 $(100)_{\beta}/(100)_{\text{Si}}$ [$010]_{\beta}/[011]_{\text{Si}}$] 中, Si 的 (111) 面与 β -FeSi₂ 的 (110) 面夹角为 3.04° . 如果将 Si 的单胞绕 FeSi₂ 的 c_{β} 轴转 3.04° ,那么就会满足前言中提到的另一种取向关系 $(110)_{\beta}/(111)_{\text{Si}}$ [$001]_{\beta}/[0\bar{1}1]_{\text{Si}}$],由此可知上述提到的两种取向关系实际上就差 3.04° . 在满足 $(100)_{\beta}/(100)_{\text{Si}}$ 的情况下,就不可能保证 $(110)_{\beta}/(111)_{\text{Si}}$,反之结果也是相同. 这是由于 β -FeSi₂ 与 Si 的晶格失配造成的. 如果忽略了 Si 的 (111) 面与 β -FeSi₂ 的 (110) 面间的夹角,认为它们完全平行,就会将前一种取向关系误认为是后一种.

在 50kV, 1×10^{17} ions/cm² 注入的样品中,经 850℃退火后,测定的取向关系如图 13 所示(选择 850℃退火的样品,是由于这一温度退火的硅化物颗粒最大,便于做取向关系的测定). 这里强点是 Si 的衍射点(用粗线条连接),弱点是 β -FeSi₂ 的衍射点(用细线条连接). 这个复合谱表示 Si (100) 接近平

行于 $\beta\text{-FeSi}_2(100)$. 图 14 是这一区域的高分辨照片, 此时的取向关系为 $(100)_\beta / (100)_{\text{Si}} [010]_\beta // [0\bar{1}\bar{1}]_{\text{Si}}$, 它也是取向关系 $(100)_\beta / (100)_{\text{Si}} [010]_\beta // \langle 011 \rangle_{\text{Si}}$ 的一个具体情况. 图 14 中, 在 $\beta\text{-FeSi}_2$ 和 Si 的边界发现有失配位错(图中用一个黑色箭头指示) $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 (220) 面和 $\text{Si}(1\bar{1}\bar{1})$ 面间确实有一个 3° 多的转角. 这说明晶格之间确实是有转角, 以此来平衡失配. 另外, 这个 3° 多的夹角也说明, 虽然 $\beta\text{-FeSi}_2$ 是从 $\text{Si}(111)$ 面外延生长的, 但它还是选择了取向关系 $(100)_\beta / (100)_{\text{Si}} [010]_\beta // \langle 011 \rangle_{\text{Si}}$. 这就是采用 $\text{Si}(111)$ 基体也得不到好的外延薄膜的原因. 采用 $\text{Si}(111)$ 基体, 取向关系也还是大多数倾向于 $(100)_\beta / (100)_{\text{Si}} [010]_\beta // \langle 011 \rangle_{\text{Si}}$, 在这种取向关系下 $\beta\text{-FeSi}_2(220)$ 和 $\text{Si}(111)$ 存在 3.04° 的夹角, 所以界面极易形成台阶, 而且在这种取向关系下四个 $\text{Si}[111]$ 是等同的, 因此更增加了界面的复杂性.

表 2 60kV, 4×10^{17} ions/cm², 850°C/h 退火样品 $\beta\text{-FeSi}_2/\text{Si}$ 取向关系

序号	取向关系
1	$\beta\text{-FeSi}_2[010]_\beta/\text{Si}\langle 011 \rangle_\beta - \beta\text{-FeSi}_2(100)_\beta/\text{Si}(100)$
2	$\beta\text{-FeSi}_2[1\bar{1}\bar{4}]_\beta/\text{Si}[110]_\beta - \beta\text{-FeSi}_2(3\bar{1}\bar{1})_\beta/\text{Si}(1\bar{1}\bar{1})$
3	$\beta\text{-FeSi}_2[332]_\beta/\text{Si}[100]_\beta - \beta\text{-FeSi}_2(0\bar{2}\bar{3})_\beta/\text{Si}(0\bar{2}\bar{2})$
4	$\beta\text{-FeSi}_2[211]_\beta/\text{Si}[100]_\beta - \beta\text{-FeSi}_2(0\bar{2}\bar{2})_\beta/\text{Si}(0\bar{2}\bar{2})$
5	$\beta\text{-FeSi}_2[221]_\beta/\text{Si}[100]_\beta - \beta\text{-FeSi}_2(001)_{111^\circ}/\text{Si}(2\bar{2}\bar{0})$
6	$\beta\text{-FeSi}_2[211]_\beta/\text{Si}[332]_\beta - \beta\text{-FeSi}_2(1\bar{1}\bar{1})_{7^\circ}/\text{Si}(1\bar{1}\bar{3})$

在 50kV, 4×10^{17} ions/cm² 注入的样品中, 经 850°C 退火后, 测定的取向关系也为 $(100)_\beta / (100)_{\text{Si}} [010]_\beta // \langle 011 \rangle_{\text{Si}}$. 在这两种注入条件下, 取向关系主要是呈现这种关系, 同时也有其他种类的存在, 但相对较少.

在 60kV, 4×10^{17} ions/cm² 注入的样品中, 经 850°C 退火后, 测定的取向关系相对复杂, 这个样品中也能测到上述取向关系, 但是这种取向关系所占的比例已经不是很大, 各种不同的取向关系几乎平均地分布在样品中. 表 2 所示为测到的取向关系. 在这一注入条件下出现取向关系复杂化的原因是由于注入能量提高使得薄膜生长的初期形成了非晶, 到 600°C 退火后才完全晶化. 这样, 非晶晶化所生成的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 晶粒取向接近无序.

大多数的研究者都没有得到连续、平整、界面质量高的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜. 有几方面的原因是不可忽视的:

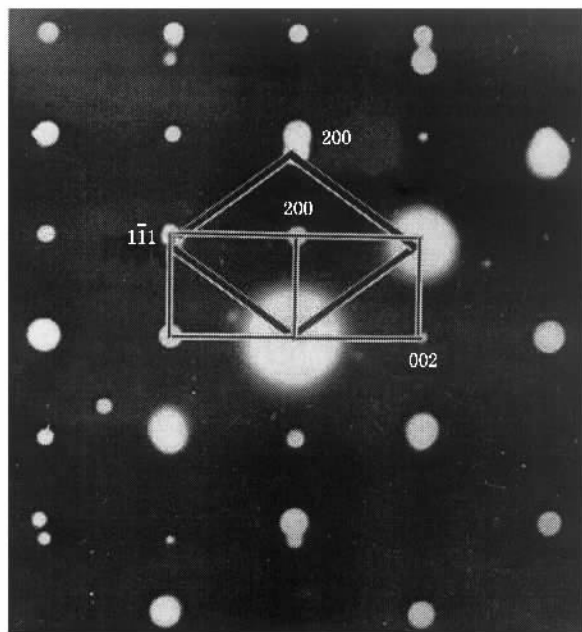


图 13 50kV, 1×10^{17} ions/cm² 注入样品 850°C/h 退火后的主要取向关系(强点是 Si 的衍射点, 用粗线条连接, 弱点是 $\beta\text{-FeSi}_2$ 的衍射点, 用细线条连接)

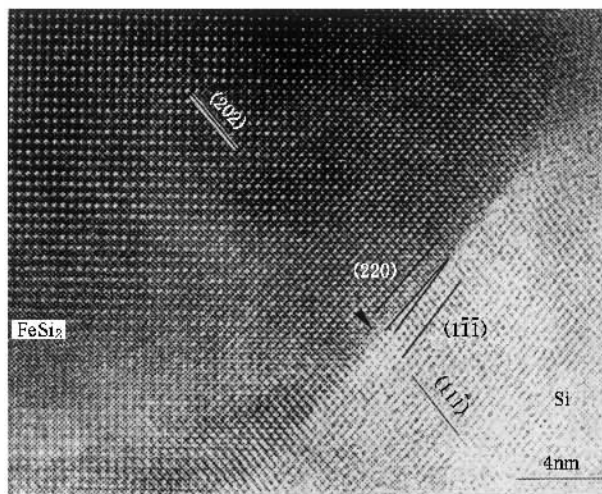


图 14 取向关系 $(100)_\beta / (100)_{\text{Si}} [010]_\beta / [0\bar{1}\bar{1}]_{\text{Si}}$ 的高分辨像(箭头指示有失配位错)

1. $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜中总有其他形式的取向关系同时存在.
2. Si 的 (100) 面上有 4 个性质相同的 $\langle 011 \rangle$ 方向, $\beta\text{-FeSi}_2$ 的 b 轴和 c 轴又几乎相等, 这都容易形成孪晶, 使得界面情况变得复杂.
3. $\beta\text{-FeSi}_2$ 与 Si 之间晶格常数的失配, 必然引起取向关系在空间进行微量调整, 使得两相界面往

往不严格平行,容易形成台阶和失配位错,这就恶化了 β -FeSi₂/Si 界面,使得薄膜质量降低。

所以,要想在 Si 基体上生长 β -FeSi₂ 单晶薄膜非常困难。应该从其他方面来考虑问题,例如制备 β -FeSi₂ 多晶薄膜,但晶体颗粒要非常的小,这样就可以从另一个方向来改善 β -FeSi₂/Si 界面状况。关于这一部分的工作请参看其他的文章^[14, 25]。

4 结 论

采用离子注入法制备 β -FeSi₂ 薄膜需要注入能量和剂量共同调整,以得到不同注入深度的 β -FeSi₂ 表面层和埋入层。使用 MEVVA80-10 型离子注入系统制备 β -FeSi₂ 薄膜,可以观察到 α , β , γ 和 CsCl 型 FeSi₂ 相生成。在注入能量没有增加到 60 kV 前 FeSi₂ 的相变顺序应为 γ -FeSi₂ \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂, CsCl-FeSi₂ \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂ 或 β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂。当注入能量增加到 60 kV 后会导致非晶的形成,非晶在退火后晶化为 β -FeSi₂ 相,相变顺序变为非晶 \rightarrow β -

FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂。随相变同时发生的还有硅化物层形貌的变化,随退火温度逐渐升高硅化物颗粒逐渐长大,小的硅化物颗粒逐渐合并,合并后的颗粒有向基体内部生长的趋势,在一定的退火温度硅化物层会收缩断裂为一个个小岛状,使得硅化物/硅界面平整度下降。因此要保持良好的硅化物/硅界面就要选择合适的退火条件。在形成埋层硅化物的情况下,随退火温度的升高埋层会向样品表面移动,直到将埋入层变为表面层。另外随退火温度变化的还有注入损伤层,随退火温度的升高注入损伤逐渐恢复,损伤层厚度逐渐减小,到 850 °C 的时候硅化物层断裂,损伤层则上升到样品表面。

离子注入合成的 β -FeSi₂ 薄膜中总是存在多种取向关系,而且 Si 的(100)面上有 4 个性质相同的 $\langle 011 \rangle$ 方向, β -FeSi₂ 的 b 轴和 c 轴又几乎相等,这都容易形成孪晶,使得界面情况变得复杂,另外界面容易形成台阶和失配位错,也会恶化 β -FeSi₂ 薄膜的质量。

- [1] Mayer J W and Lau S S *Electronic Materials Science: For integrated circuits in Si and GaAs* (New York, Macmillan, 1990)
- [2] Wang L W, Chen X D, Lin C L and Zou S C 1995 *Physics* **24** 83 (in Chinese) [王连卫、陈向东、林成鲁、邹世昌 1995 物理 **24** 83]
- [3] Mahan J E, Geid K M, Robinson G Y *et al* 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 2126
- [4] Bost M C and Mahan J E 1985 *J. Appl. Phys.* **58** 2696
Bost M C and Mahan J E 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 839
- [5] Hunt T D, Reeson K J, Gwilliam R M, Homewood K P, Wilson R J and Sealy B J 1993 *Journal of Luminescence* **57** 25
- [6] Katsumata H, Makita Y, Kobayashi N, Shibata H, Hasegawa M and Uekusa S 1997 *Japanese Journal of Applied Physics* **36** 2802
- [7] Li H, Ma H, Ding W Q *et al* 1997 *Chinese Journal of Semiconductors* **18** 264 (in Chinese) [李慧、马辉、丁维清、秦复光 1997 半导体学报 **18** 264]
- [8] Yang Z, Homewood K P, Finney M S, Harry M A and Reeson K J 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 1958
- [9] Yang Z and Homewood K P 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 4312
- [10] Darakchieva V, Baleval M, Goranova E and Ch. Angelov 2000 *Vacuum* **58** 415
- [11] Jin S, Bender H, Li X N, Zhang Z, Dong C, Gong Z X and Ma T C 1997 *Appl. Surf. Sci.* **108** 116
- [12] Li X N, Dong C, Jin S, Ma T C, Zhang Q Y 1998 *Surface and Coatings Technology* **103-104** 231
- [13] Li X N, Jin X, Dong C, Ma T C, Zhang Z 1997 *Journal Dalian University of Technology* **37** 234 (in Chinese) [李晓娜、金星、董闯、马腾才、张泽 1997 大连理工大学学报 **37** 234]
- [14] Li X N, Nie D, Liu Z M and Dong C 2000 *Journal of the Korean Vacuum Society* **9 S1** 146
- [15] Cherief N, Anterrosches C D, Cinti R C *et al* 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 1671
- [16] Konuma K, Vyijmoeth J, Frenken P M and Vlieg E 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1104
- [17] Derrien J, Chevrier J, Le Thanh V, Crumbaker T E, Natoli J Y and Berbezier I 1993 *Appl. Surf. Sci.* **70/71** 546
- [18] Tavares J, Bender H and Maex K 1996 *Thin Solid Films* **277** 90
- [19] Behar M, Bernas H, Desimoni J, Lin X W and Maltez R L 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 752
- [20] Grimaldi M G, Baeri P, Spinella C and Lagomarsino S 1992 *Appl. Phys. Lett.* **60** 1137
- [21] Grimaldi M G, Franzo G, Ravesi S, Terrasi A, Spinella C S and La Mantia A 1992 *Appl. Surf. Sci.* **74** 19
- [22] Zheng Y, Taccoen A and Petroff J F 1992 *J. Appl. Crystallogr.* **25** 122
- [23] Zheng Y, Taccoen A, Gandais M and Petroff J F 1993 *J. Appl. Crystallogr.* **26** 388
- [24] Lin X W, Liliental, Weber Z, Washburn J, Desimoni J, Bernas H 1993 *Proceedings of the 51st Annual Meeting of Microscopy Society of America Cincinnati OH USA* p 808-809
- [25] Liu L J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 306 (in Chinese) [刘隆鉴等 2000 物理学报 **49** 306]

Microstructure of β -FeSi₂ film synthesized by ion implantation *

Li Xiao-Na^{1,2)} Nie Dong¹⁾ Dong Chuang¹⁾ Ma Teng-Cai¹⁾ Jin Xing¹⁾ 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, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

(Received 10 March 2001 ; revised manuscript received 10 July 2001)

ABSTRACT

Iron-silicide films have been synthesized by metal vapor vacuum arc (MEVVA) ion implantation of iron into (111) and (100) oriented silicon wafers. The structure evolution was characterized using transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution electron microscopy (HREM). The β -FeSi₂ films and buried layers with different depth and thickness were obtained by adjusting the implantation energy and dose. The formation of α , β , γ and CsCl-FeSi₂ phases have been observed. The phase transition order is γ -FeSi₂ \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂, CsCl-FeSi₂ \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂ or β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂. An amorphous layer was formed at 60 kV and 4×10^{17} ions/cm², the phase transition order is amorphous \rightarrow β -FeSi₂ \rightarrow α -FeSi₂. The morphology and position of the silicide films change with the annealing temperature. The silicide grains grow with increasing annealing temperature with further increase of temperature, the continuous silicide layers shrink into isolated islands and the interface β -FeSi₂/Si becomes rougher. In this paper, the complicated orientation relationships existing between β -FeSi₂ and Si were also investigated.

Keywords : β -FeSi₂, ion implantation, TEM, semiconductor film, metallic silicide

PACC : 6170T, 6180J, 6855, 8155J

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59872007).