

磁控溅射法合成纳米 β -FeSi₂/a-Si 多层结构*

胡 冰 李晓娜† 董 闯 姜 辛

(大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

(2006 年 12 月 2 日收到, 2007 年 5 月 15 日收到修改稿)

β -FeSi₂ 作为一种环境友好的半导体材料, 颗粒化及非晶化正在成为提高其应用性能和改善薄膜质量、膜基界面失配度的有效途径. 利用射频磁控溅射法在单晶 Si 基体上沉积 Fe/Si 多层膜, 合成纳米 β -FeSi₂/Si 多层结构. 通过透射电子显微镜、高分辨电子显微术等分析手段, 研究了多层结构和制备工艺之间的相互关系. 研究表明, 采用磁控溅射 Fe/Si 多层膜的方法, 不需要退火就可以直接沉积得到 β -FeSi₂ 相小颗粒. β -FeSi₂ 相颗粒尺寸在 20 nm 以下, 小的颗粒尺寸导致发光蓝移, 带隙宽度变大, E_g^d 值约为 0.94 eV. 经过 850 °C 的真空退火处理后, β -FeSi₂ 相没有发生改变, 颗粒尺寸变大, 蓝移效果消失. β -FeSi₂ 相小颗粒的尺寸仍小于 100 nm, 结构的稳定性较好.

关键词: β -FeSi₂, 磁控溅射, 透射电子显微镜, 半导体薄膜

PACC: 6855, 8115C, 0780, 7280J

1. 引 言

β -FeSi₂ 作为一种环境友好的半导体材料, 具有高的光学吸收系数和丰富的元素资源储备. β -FeSi₂ 的理论光电转换效率为 16%—23%^[1-3], 因而其在光电二极管、图像传感器、太阳能电池^[4,5]方面具有广泛的应用. β -FeSi₂ 太阳能电池结构主要是由单晶 Si 基体和 β -FeSi₂/Si 的异质结构成^[6,7], 而目前关于 β -FeSi₂ 太阳能电池的研究中, 最高的实际转换效率仅为 3.5%^[8,9], 与实际应用还有较大的差距. 这种结构的太阳能电池转换效率过低的主要原因是易于形成层错、孪晶等结构缺陷, 且 β -FeSi₂ 与 Si 存在较大界面失配, 即使在 Si 100 基底上平行外延生长 β -FeSi₂ [001] 的异构材料, 其失配度仍然在 1.4%—2.0% 的范围^[10-13]. 所以, 如何提高 β -FeSi₂ 薄膜晶体质量和改善膜基界面的失配度成为急需解决的主要问题. 近年来, 颗粒化及非晶化成为解决上述问题的有效途径^[14]. 如能使凝聚后 β -FeSi₂ 小球的尺寸减小到 50 nm 以下, 借助量子限制效应就有可能使发射波长蓝移^[15], 而将 β -FeSi₂ 纳米颗粒镶嵌在非晶 Si 中, 既可以解决膜基界面的失配度问题又可以提高薄膜

的发光性能, 这种方法引起了人们的广泛关注. 本实验就是利用磁控溅射法在单晶 Si 基体上沉积 Fe/Si 多层膜, 合成 Si/纳米 β -FeSi₂ 多层结构, 利用高分辨电子显微术研究多层结构随后处理温度的演化, 还表征了带隙宽度.

2. 实验方法

Fe/Si 多层膜的制备是在大连理工大学三束材料改性国家重点实验室的 JGP450 型超高真空多功能磁控溅射系统中完成的. 将 100 取向的单晶 Si 基片先经过丙酮、酒精和去离子水的超声清洗, 然后放入 5% 的 HF 酸中浸泡 1—2 min, 用纯净 N₂ 气吹干后放入真空室. 溅射时本底真空度优于 5×10^{-5} Pa, 工作气压为 0.5 Pa. 溅射靶采用高纯 Fe(99.99%) 和高纯本征 Si(99.999%), 沉积前初步测定 Fe 靶和 Si 靶的溅射速率约为 0.005—0.01 和 0.08—0.1 nm/s. 预计得到的结构分别为 Si(100 nm) [Fe(20 nm)] Si(100 nm) / Si(100 nm), Si(50 nm) [Fe(10 nm)] Si(50 nm) / Si(50 nm), Si(30 nm) [Fe(10 nm)] Si(30 nm) / Si(30 nm). 制备完成的样品再经过 850 °C, 1 和 8 h 的真空退火处理. 样品制备完成后, 应用 Philips Technai G² 型透射电子显微镜分析样品的微

* 大连市科学技术基金(批准号 2005J22JH043)资助的课题.

† E-mail: lixiaona@dlut.edu.cn

结构,并用 Thermo Nicolet Nexus 智能型中/远红外气相色谱-傅里叶变换红外光谱联用仪测量其带隙宽度.

3. 实验结果及分析

图 1 是实验设计的厚度比为 Fe(20 nm)/Si(100 nm)、Fe(10 nm)/Si(50 nm)和 Fe(10 nm)/Si(30 nm)的三组样品的截面电子显微镜形貌像.观察后可以发

现,磁控溅射沉积得到的三组多层膜平整度和连续性较好,图 1(a)实验设计的厚度比为 Fe(20 nm)/Si(100 nm),实际测得 Fe/Si 多层膜中 Fe 层厚度在 30—40 nm 左右,Si 层厚度接近 200 nm,两层的厚度均较设计的厚度大.这是由于初步测定的 Fe 靶和 Si 靶的溅射速率(约为 0.005—0.01 和 0.08—0.1 nm/s)是在单层沉积的情况下测定的,较之于实际的多层沉积在实验条件上有一定的差距,因此实际的沉积速率比设计的沉积速率要大.

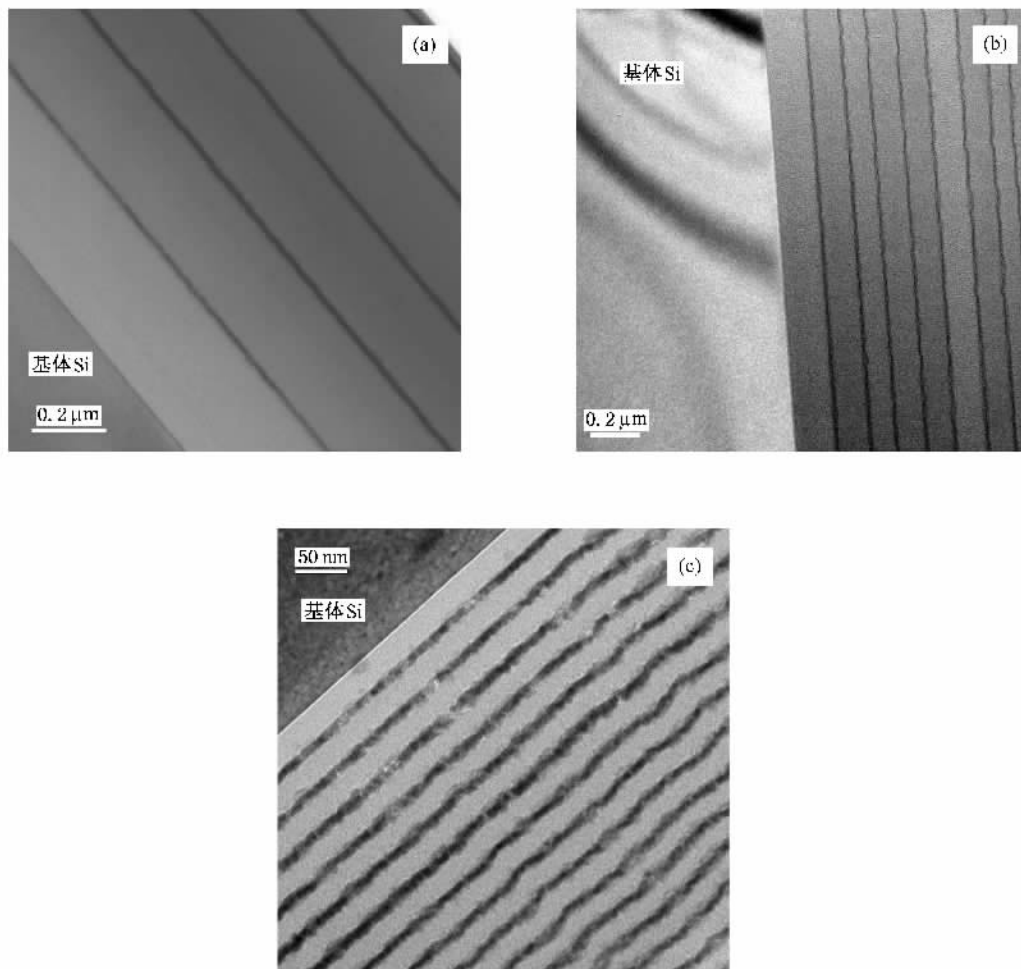


图 1 不同厚度比样品的截面电子显微镜形貌像 (a) Fe(20 nm)/Si(100 nm) (b) Fe(10 nm)/Si(50 nm), (c) Fe(10 nm)/Si(30 nm)

进一步对图 1 中的相组成进行分析,通过电子衍射观察可知,此时 Fe/Si 多层膜中的 Si 是呈非晶态.对 Fe/Si 多层膜中的 Fe 层进行了高分辨电子衍射观察发现,三个样品的分析结果是一致的,所以我们以 Fe(10 nm)/Si(30 nm)样品为例来详细讨论关于 Fe 沉积层中的相组成.图 2 是厚度比为 Fe(10 nm)/Si(30 nm)样品的高分辨电子显微形貌像,图中

黑色的区域对应的是 Fe 的沉积层,这一层中的颗粒显示有不同方向的周期性结构,说明此时该层中的颗粒是呈晶体状态的.对周期结构进行傅里叶变换可以得到这些颗粒的电子衍射图(见形貌图左上方),再根据图中测量到的晶面间距,我们能够标定这些颗粒都是 β -FeSi₂ 相.标定中我们注意到,经常能够测量到晶面间距在 0.39 nm 甚至是 0.40 nm 以

上的情况,这就使得我们很容易确定该相为 β 相,而不是其他的铁硅化物、单晶硅或单质铁.因为在所有的这些可能相中 β -FeSi₂相的晶格常数最大,达到 $a = 0.9863 \text{ nm}$, $b = 0.7791 \text{ nm}$, $c = 0.7833 \text{ nm}$.另外, β -FeSi₂相独有的 C 心正交结构满足我们得到的电子衍射图中的长度比值关系和夹角关系.这进一步证实了我们标定的颗粒都是 β -FeSi₂相.根据图中标定的结果可以计算出此时 β -FeSi₂相的晶格常数 $a \approx 1.06 \text{ nm}$, $b \approx 0.77 \text{ nm}$, $c \approx 0.75 \text{ nm}$.这个结果与标准晶格常数有一些误差,尤其是 a 值,原因除了实验测量误差之外,我们认为还不能忽视此时的颗粒状态.纳米量级的颗粒分布在非晶里,而且是颗粒形成初期,晶格常数会在一定程度上偏离标准值.综上所述

述,Fe沉积到Si层上就立刻与之发生反应生成了 β -FeSi₂相.实际溅射沉积得到的已经是 β -FeSi₂/a-Si结构. Won等^[16]通过电子束蒸发的方法在Si(100)衬底上沉积2 nm的Fe,测得的生成相也是 ϵ -FeSi相. Lee等^[17]在室温下,采用磁控溅射的方法在玻璃衬底上沉积了Fe/Si多层膜,对Fe与Si不同厚度比生成的相进行了分析.当Fe与Si厚度比为3:5时,生成的相为 ϵ -FeSi相,而当Fe与Si厚度比增加到1:1时,生成相则为Fe₃Si₃.本实验沉积的Fe/Si多层膜未经退火就直接得到 β -FeSi₂相,其原因在于实验中Fe的含量较少,仅为Si的1/5—1/10,不足以形成 ϵ -FeSi相,因而就直接得到了 β -FeSi₂/Si结构.

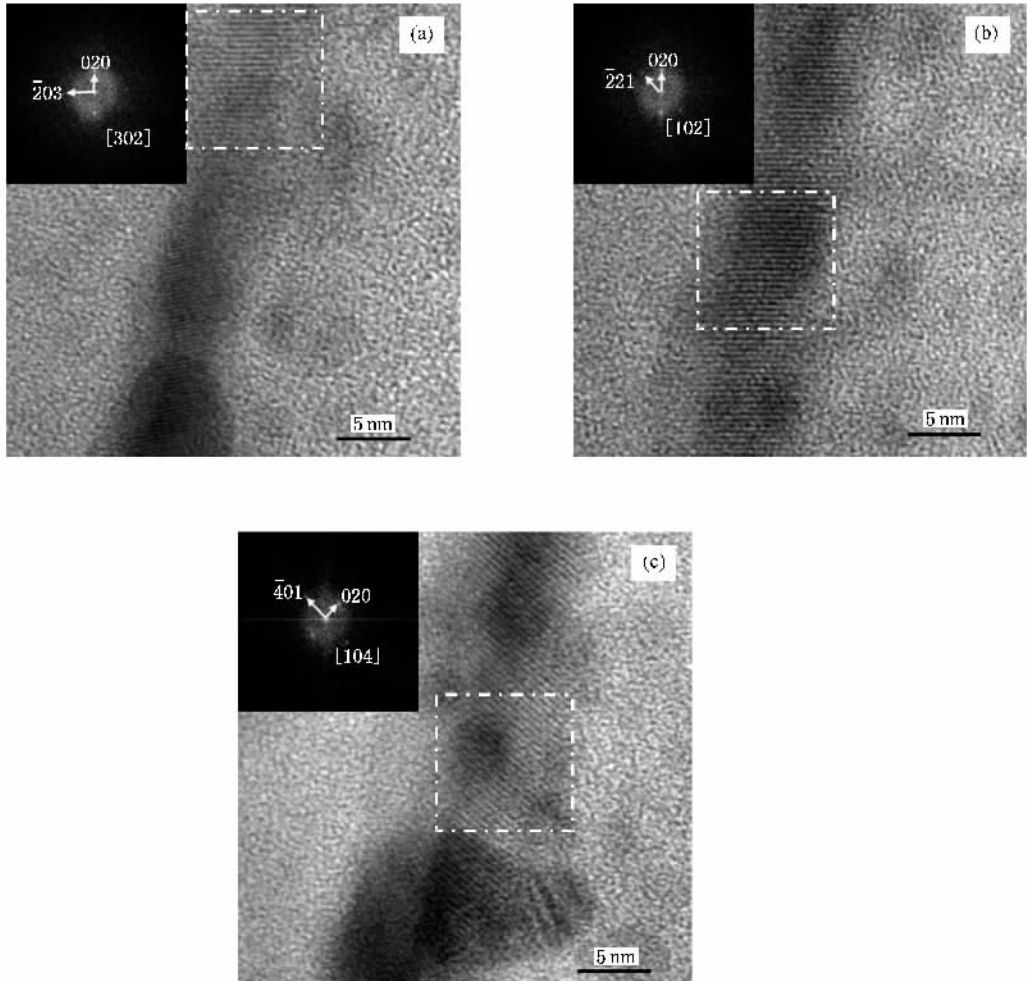


图2 厚度比为Fe(10 nm)/Si(30 nm)的未退火样品的高分辨电子显微形貌像.各图中左上方为相应虚线框区域做傅里叶变换后得到的电子衍射图.(a)(b)(c)为同一样品的不同区域所观察到的高分辨电子显微形貌像

Fe层沉积厚度大于设计厚度的原因,除了以上

所述之外,还有一点是因为Fe和Si直接反应生成

了 β -FeSi₂ 相,图中测量的都是 β -FeSi₂ 层的厚度.

高分辨电子显微形貌像显示 β -FeSi₂ 相颗粒尺寸在 20 nm 以下,颗粒的形状不是很规则,硅化物颗粒与 Si 之间没有明显界面.

因此,选择用磁控溅射 Fe/Si 多层膜的方法可以直接沉积得到 β -FeSi₂ 相小颗粒,不需要退火,此时颗粒尺寸在 20 nm 以下,远小于 50 nm 的尺寸限,满足产生量子限制效应的要求^[18,19].

将沉积后的样品经 850 °C,1 和 8 h 的真空退火处理,硅化物层会逐渐断裂并团聚生长.图 3 是厚度比为 Fe(10 nm)/Si(50 nm)经 850 °C 退火 1 h 样品的

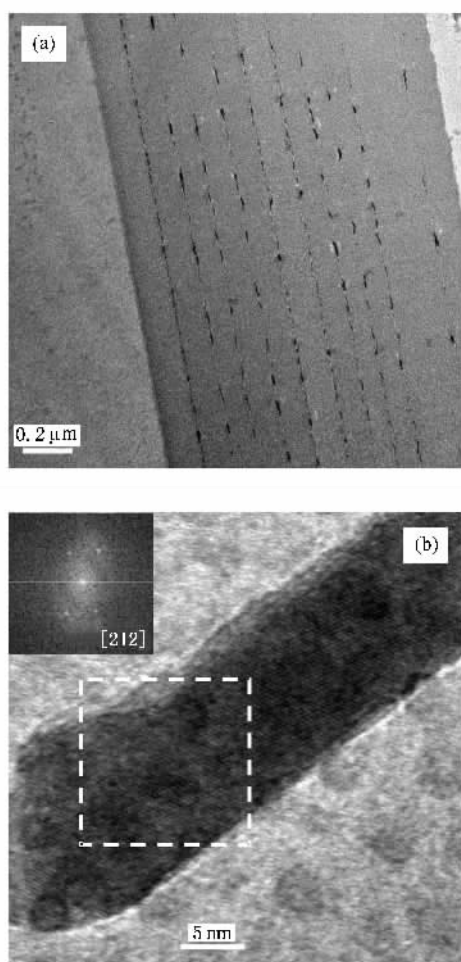


图 3 厚度比为 Fe(10 nm)/Si(50 nm)经 850 °C 退火 1 h 样品的截面电子显微镜及其高分辨电子显微形貌像 (a)截面电子显微镜形貌像,(b)颗粒的高分辨电子显微形貌像

截面电子显微镜形貌及高分辨像.从图 3 可以看出,此时硅化物层已经开始断裂,有团聚生长的趋势.观察小颗粒的变化,注意到相组成没有变,仍是 β -FeSi₂,但是颗粒逐渐长大.经退火 8 h 后, β -FeSi₂ 相

小颗粒已经基本由刚刚沉积时的不规则形状变成了椭圆形甚至圆形,边缘清晰,团聚生长的现象已经很明显.颗粒尺寸最大可达 100 nm 左右,如图 4 所示.经过长时间的退火, β -FeSi₂ 相小颗粒的尺寸仍然小于 100 nm.由此可知,这种结构的稳定性还是非常好的.

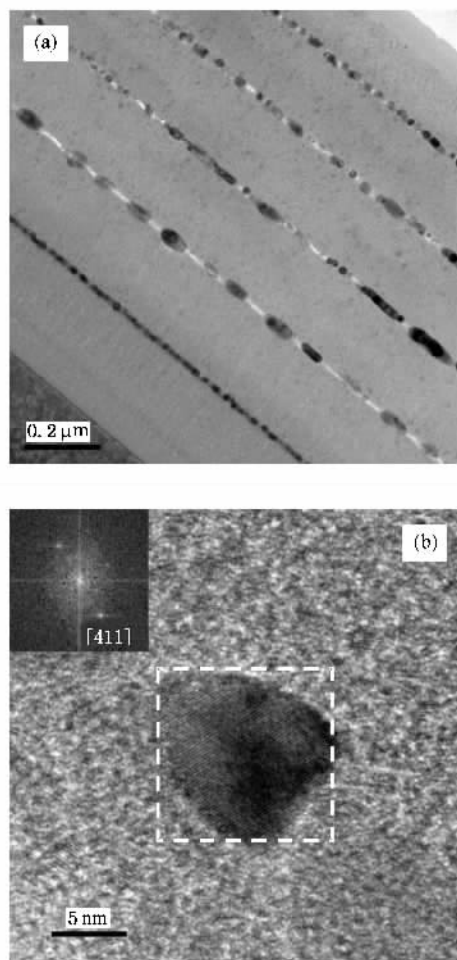


图 4 厚度比为 Fe(20 nm)/Si(100 nm)经 850 °C 退火 8 h 样品的截面电子显微镜及其高分辨电子显微形貌像 (a)截面电子显微镜形貌像,(b)颗粒的高分辨电子显微形貌像

文献^[20,21]指出,非晶 Si 从 500 °C 开始出现晶化现象,到 600 °C 非晶 Si 几乎已全部晶化为多晶 Si.图 5 是厚度比为 Fe(20 nm)/Si(100 nm)的样品经 850 °C 退火 8 h 的高分辨电子显微形貌像.在形成的 β -FeSi₂ 颗粒周围出现一些非晶 Si 的晶化相,说明退火过程中非晶 Si 只是部分发生了晶化.非晶 Si 推迟晶化的主要原因是在沉积过程中有极少量的 Fe 扩散到非晶 Si 层中,而 Si 掺入 Fe 提高了非晶稳定性^[22,23].图 5 中所示白色圆圈表示的区域即为发生晶化的区域.

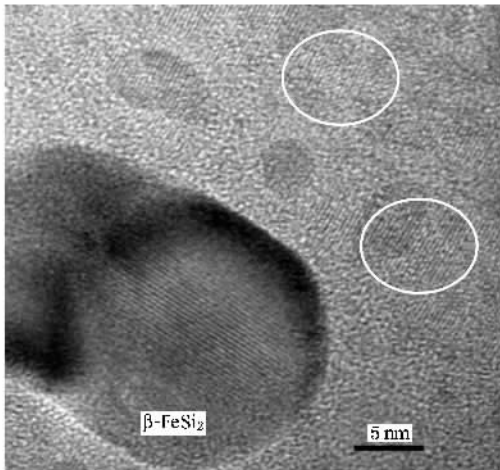


图 5 厚度比为 Fe(20 nm)/Si(100 nm) 经 850 °C 退火 8 h 样品颗粒的高分辨电子显微形貌像

经 850 °C 退火 8 h 非晶 Si 的晶化还处在开始阶段, 所以从稳定性的角度看, β -FeSi₂ 颗粒加非晶 Si 这种结构还是比较稳定的. 另一方面, 如果想得到 p-Si 加 β -FeSi₂ 颗粒这种结构, 只要有足够长的退火时间也是可以的. 而 β -FeSi₂/a-Si 和 β -FeSi₂/p-Si 这两种结构都可以用于制备多结太阳能电池, 这就进一步拓宽了 β -FeSi₂ 在太阳能电池领域中的应用.

分析中还注意到, 多层结构中最靠近基体的一层硅化物通常都具有最均匀的厚度、最均匀的颗粒度以及最小的颗粒尺寸. 图 6 是厚度比为 Fe(20 nm)/Si(100 nm) 的样品经 850 °C 退火 8 h 的截面电子显微镜形貌像. 从图 6 可以发现, 最下面的一层厚度较为均匀, 颗粒度也较小. 产生这一现象最主要的原因是应力约束. 靠近界面处的应力最大, 在一定范围内约束晶粒生长; 而随着厚度的增加, 约束作用逐渐减弱, 颗粒逐渐变大, 厚度也变得不是很均匀. 可以推断, 如果只做单层的颗粒膜, 借助基体的应力约束可以得到非常均匀的纳米单层结构.

图 7(a) 是厚度比为 Fe(10 nm)/Si(50 nm) 未退火与退火 1 h 样品的硅化物层的 $(\alpha T)^{-1} - E$ 关系曲线, 其中 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. 从图 7(a) 可以看出, 未经退火处理的样品带隙宽度 E_g^d 在 0.94 eV 附近, 而经过 1 h 退火处理的样品 E_g^d 值减小到 0.88 eV 左右. 这与文献 [24] 报道的 β -FeSi₂ 的带隙宽度 0.85—0.87 eV 较为接近. 结合以上的透射电子显微镜分析结果可知,

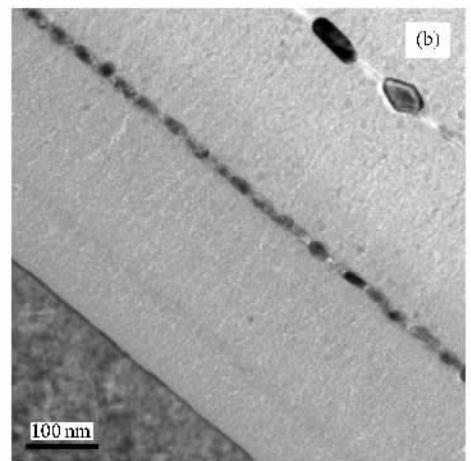
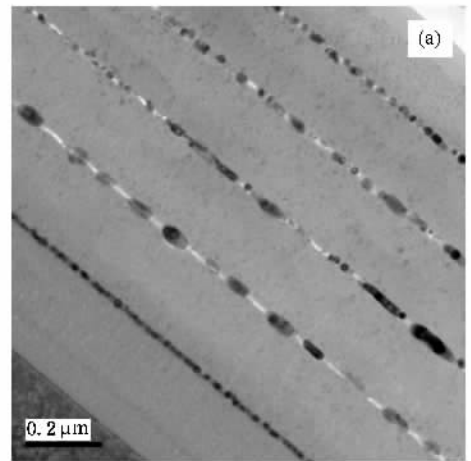


图 6 厚度比为 Fe(20 nm)/Si(100 nm) 的样品经 850 °C 退火 8 h 的截面电子显微镜形貌像 (b) 为 (a) 图的局部放大

未退火样品中 β -FeSi₂ 相颗粒尺寸很小, 图 7(b)(c) 分别为厚度比为 Fe(10 nm)/Si(50 nm) 未退火和退火 1 h 样品的高分辨电子显微镜形貌像. 由图 7(b) 可见, 未退火条件下颗粒没有明显边界, 但我们可以通过颗粒高分辨条纹来区分不同的晶向, 进而得到颗粒的有效范围. 图 7(b) 中白色圆圈内的区域是同一晶向, 可理解为一个颗粒, 可以看出此时颗粒尺寸在 5 nm 左右, 层厚也近似为 5 nm. 从图 7(c) 退火 1 h 后样品的形貌像可以看出, 此时颗粒已经合并生长, 颗粒尺寸明显变大. 在未退火条件下, 颗粒尺寸满足量子限制效应的要求, 产生蓝移, 带隙宽度变大, 而经过 1 h 的退火处理, β -FeSi₂ 相颗粒变大, 蓝移效果消失, 带隙宽度接近文献 [24] 报道的 β -FeSi₂ 的带隙宽度. 这进一步证实了沉积直接得到小的 β -FeSi₂ 颗粒可以带来性能上的有利变化.

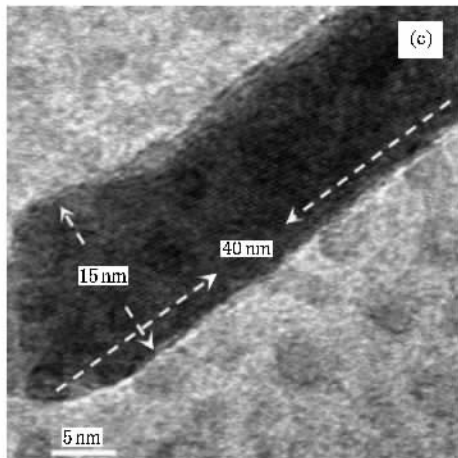
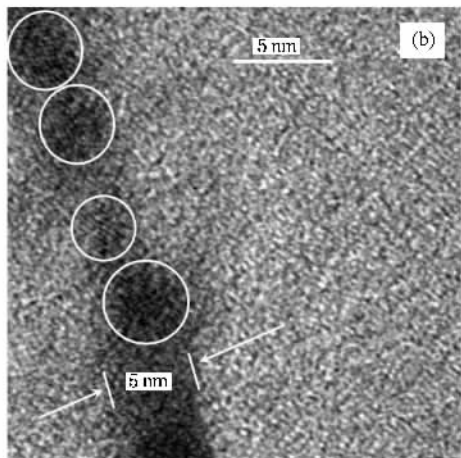
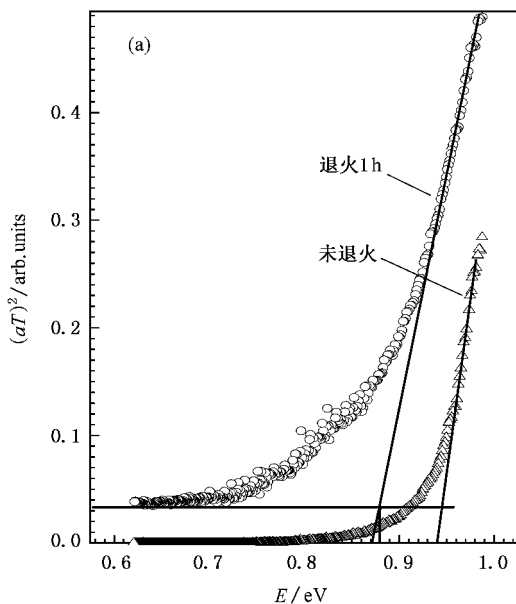


图 7 不同退火条件下样品的 $(\alpha T)^2 - E$ 的关系曲线及其高分辨电子显微形貌像 (a)厚度比为 Fe(10 nm)/Si(50 nm)未退火与退火硅化物层的 $(\alpha T)^2 - E$ 的关系曲线 (b)未退火样品的高分辨电子显微形貌像 (c)退火样品的高分辨电子显微形貌像

4. 结 论

采用射频磁控溅射方法可以直接沉积得到纳米 β -FeSi₂/a-Si 多层结构, β -FeSi₂ 相颗粒尺寸在 20 nm 以下, 硅化物颗粒与 Si 之间没有明显界面. 小的颗粒尺寸导致发光蓝移, 带隙宽度变大, E_g^d 值在 0.94 eV 左右. 经过 850 °C, 1 到 8 h 的真空退火处理后 β -

FeSi₂ 相没有发生改变, 颗粒尺寸变大, 蓝移效果消失. 经过长时间的退火, β -FeSi₂ 相小颗粒的尺寸小于 100 nm, 结构的稳定性较好. 此外, 由于基体 Si 的应力约束作用使得最靠近基体的硅化物层具有最均匀的厚度、最均匀的颗粒度以及最小的颗粒尺寸.

感谢张庆瑜教授对本研究工作给予的支持和帮助.

- [1] Wang L W , Chen X D , Lin C L , 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]
- [2] Lange H 2001 *Thin. Solid Films* **381** 171
- [3] Liu Z X , Wang S N , Otagawa N , Suzuki Y 2006 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90** 276
- [4] Zhou B Q , Liu F Z , Zhang Q F , Xu Y , Zhou Y Q , Liu J L , Zhu M F 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1638
- [5] Liu X Z , Meng Q B , Gao C X , Xue B F , Wang H X , Chen L Q , Sato O , Fujishima A 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 1384
- [6] Pan Z J , Zhang L T , Wu J S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5308 (in Chinese] 潘志军、张澜庭、吴建生 2005 物理学报 **54** 5308]
- [7] Akiyama K , Kaneko S , Hirabayashi Y 2006 *Thin. Solid. Films* **508** 380
- [8] Maeda Y , Umezawa K , Miyake K , Ohashi K 2000 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **607** 315
- [9] Liu Z X , Watanabe M , Hanabusa M 2001 *Thin. Solid Films* **381** 262
- [10] Li X N , Nie D , Dong C 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 115 (in Chinese] 李晓娜、聂冬、董闯 2002 物理学报 **51** 115]
- [11] Li X N , Nie D , Dong C 2002 *J. Chin. Electron Microscopy Soc.* **21** 43 (in Chinese] 李晓娜、聂冬、董闯 2002 电子显微学报 **21** 43]
- [12] Li X N , Jin S , Dong C , Zhang Z , Gong Z X , Ma T C 1997 *Thin. Solid Films* **304** 196
- [13] Li X N , Dong C , Jin S , Ma T C , Zhang Q Y 1998 *Surf. Coat. Technol.* **103** 231
- [14] Suemasu T , Takakura K , Li C , Ozawa Y , Kumagai Y , Hasegawa F 2004 *Thin. Solid Films* **461** 209
- [15] Wang Q M 1996 *Prog. Phys.* **16** 76 (in Chinese] 王启明 1996 物理学进展 **16** 76]
- [16] Won J H , Sato K , Ishimaru M , Hirotsu Y 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 4307
- [17] Lee Y P , Kim C O , Baek J Y , Kim K W , Rhee J Y , Kudryavtsev Y V , Dubowik J 2001 *J. Magn. Magn. Mater.* **226** 1790
- [18] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046
- [19] Takagi H , Ogawa H , Yamazaki Y 1990 *Appl. Phys. Lett.* **56** 2379
- [20] Lin K X , Lin X Y , Liang H Y , Chi L F , Yu C Y , Huang C J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 863 (in Chinese] 林揆训、林璇英、梁厚蕴、池凌飞、余楚迎、黄创君 2002 物理学报 **51** 863]
- [21] Wu Y C , Zhang L D , Li G H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 102 (in Chinese] 吴玉程、张立德、李广海 1999 物理学报 **48** 102]
- [22] Zhao S Y , Wu C Y , Liu Z J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6095 (in Chinese] 赵淑云、吴春亚、刘召军 2006 物理学报 **55** 6095]
- [23] Qin X B , Zhang Y N , Lu J L 2003 *Acta Phys. Chem. Sin.* **19** 163 (in Chinese] 秦绪波、张妍宁、鲁剑林 2003 物理化学学报 **19** 163]
- [24] Schuller B , Carius R , Lenk S , Mantl S 2001 *Opt. Mater.* **17** 121

Nano- β -FeSi₂/a-Si multi-layered structure prepared by magnetron sputtering *

Hu Bing Li Xiao-Na[†] Dong Chuang Jiang Xin

(State Key Laboratory of Materials Modification by Laser , Ion and Electron Beams ,
School of Materials Science and Engineering , Dalian University of Technology , Dalian 116024 , China)

(Received 2 December 2006 ; revised manuscript received 15 May 2007)

Abstract

Fe/Si multi-layer films were fabricated on Si(100) substrates utilizing the radio frequency magnetron sputtering system. Si/ β -FeSi₂ structure was found in the films after the deposition. A series of characterization methods were employed , including transmission electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy , to explore the dependence of the microstructure of β -FeSi₂ film on the preparation parameters. It was found that β -FeSi₂ particles were formed after the deposition without annealing , whose size was less than 20 nm and the band-gap was 0.94 eV. After annealing at 850 °C , particles grew larger , however , the stability of thin films was still good.

Keywords : β -FeSi₂ , magnetron sputtering , transmission electron microscopy , semiconductor film

PACC : 6855 , 8115C , 0780 , 7280J

* Project supported by the Foundation of Science and Technology of Dalian , China (Grant No. 2005J22JH043).

[†] E-mail : lixiaona@dlut.edu.cn