

离子注入的铝在 Si(100) 表面的偏析及其引起的 纳米团簇和合金晶粒形成现象的实验研究*

高 皓 廖龙忠 张朝晖†

(北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2007 年 11 月 28 日收到, 2008 年 6 月 20 日收到修改稿)

通过高温退火注入了铝的 Si(100) 样品, 探讨偏析出来的铝在硅表面的热力学行为. 由 900°C 的退火实验发现, 偏析出来的铝原子一方面形成 Si(100) 基底的外延铝膜和铝岛, 另一方面与硅原子结合形成尺度约为 2—3 nm 的铝硅团簇. 而 1200°C 的退火实验显示, 铝和硅的快速冷凝形成了立方晶系的 Al_3Si 合金晶粒, 尺度约为 20—30 nm. 细小的铝硅团簇在结构上独立于样品基底并且趋于聚集成团, 很可能是在高温退火和快速降温过程中形成铝硅合金晶粒的前驱.

关键词: 硅表面, 铝掺杂, 团簇, Al_3Si

PACC: 6825, 6140M, 6155H

1. 引 言

基于铝在硅微电子器件方面的应用背景和铝硅界面的科学意义, 铝硅体系一直是表面物理研究的一个重要内容. 在 Si(100) 表面, 铝的低温吸附(基底温度低于 350°C) 可以引起诸多形式的表面重构, 而一直令人费解的是, 将基底温度提高到大约 500—600°C 时, 表面会出现一些魔幻般的团簇(magic cluster)^[1-7], 这些团簇或者杂散在样品表面, 或者形成某些周期性结构, 这取决于样品的温度和铝的沉积量. 近年来, 人们通过第一性原理的计算模拟^[8,9] 和新的实验技术探索^[10] 发现, 所观察到的团簇应该是铝硅的合金, 其结构类似于钢在 Si(100) 表面吸附而成的金字塔结构^[11-14]. 我们从硅基纳米材料制备的角度出发考虑这样一个问题, 即这样的团簇能否在更高的温度下转化成具有更稳定结构的纳米颗粒. 与以往的样品制备方法不同, 我们先将铝原子注入到 Si(100) 样品中, 然后在超高真空中高温退火. 随后的扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM) 和扫描电子显微镜(SEM) 观察表明, 注入了铝的硅样品经过不同程度的高温退火后在表面形成

不同结构和尺度的纳米颗粒, X 射线衍射(XRD) 检测显示最终形成的纳米颗粒具有立方晶体的结构.

2. 实 验

在 Si(100) 样品上注入 Al 的实验是在中国科学院半导体物理研究所的离子注入机上完成的, 注入能量为 80 keV, 剂量是 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. 样品的退火实验是在自制的超高真空 STM 系统中进行的, 系统真空约为 $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$. 在将样品放入真空系统之前, 对样品进行了如下步骤的清洁处理: (1) 放入 $H_2SO_4 : H_2O_2 = 4:1$ 的溶液中腐蚀氧化 4 min; (2) 放入 1% 的 HF 中 1 min 腐蚀掉氧化层; (3) 在热的浓硝酸中氧化 5 min; (4) 放入 $HCl : H_2O_2 : H_2O = 3:1:1$ 的溶液中 10 min 以生成保护性的氧化膜. 每步完成后都需用去离子水进行反复冲洗, 其中第二步和第三步根据样品的清洁程度循环进行过多次. 样品的形状是厚为 0.4 mm, 宽约 3 mm 的长条. 样品的加热是通过让直流电流流过样品, 样品因自身的电阻而发热来实现的. 样品的温度用红外高温计测量. 在真空室里, 样品先经过 600°C, 5 h 左右的加热去气, 然后再经过 1200°C, 约 0.5 min 的快速高温处理去掉表面的氧化

* 国家自然科学基金(批准号 90406007, 10434010) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn

物和杂质,最后根据需要选择在 900℃ 和 1200℃ 两个退火温度分别进行更长时间的退火处理.样品的退火过程基本上是按照清洁硅表面的制备方法进行的,即从室温到 900℃ 或者从 900℃ 到室温的升温和降温过程力争平缓,而样品温度在 900℃ 和 1200℃ 之间快速转换.高温处理后的样品先在真空系统中直接用 STM 观察,然后取出来进行 AFM,SEM 和 XRD 的观察分析,XRD 实验中所用的靶材为铜靶,X 射线波长为 1.54060 Å.

3. 实验结果与讨论

主要的实验结果来自于对样品在 900℃ 和 1200℃ 退火的实验观察.如图 1 的 SEM 照片所示,除了初始短暂的 1200℃ 加热外,经过附加的 900℃ 和 1200℃ 退火后,样品表面呈现一层颗粒状的堆积物,这些颗粒的密度随着退火温度和时间增加变小,而尺度看上去没有显著的增加,约为 20—30 nm.鉴于使用相同的样品处理方法,在我们的超高真空 STM 系统里已经成功地制备和观察到了清洁的 Si

(111)-7 × 7, Si(100)-2 × 1 表面和注入了硼的 Si(111)-B($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$), Si(100)-B-2 × 1 表面,所以图 1 所展示的表面堆积物应该只含有硅和铝的成分.然而,这样粗糙的表面看上去与以往用蒸镀铝的方法制备出的 Al/Si(100)平整表面非常不同.我们认为其中的主要原因在于采用了大剂量的铝注入和高温度的样品退火.在以往的铝硅界面和表面研究中,铝被低温(低于 500—600℃)沉积在清洁的硅表面,铝和硅之间互混和反应并不显著,沉积的铝基本上形成外延的铝膜和铝岛,最后形成比较平整的表面.为了能够在较长的退火过程中研究铝硅的相互作用,我们采用了大剂量的铝注入.尽管我们没有检测注入了铝以后样品表面的结构变化,但根据相关的资料^[5]可以推知,这些注入了铝的硅表面应该是接近非晶化的状态.高温退火的目的是为了促成铝硅反应和材料晶化,但这也显然造成了粗糙的样品表面.

在 X 射线衍射实验中,出现在 69° 附近的 (400)衍射线是 Si(100)基底出现的最强峰,也是我们实验中的定标峰,由于其峰位太强,扫描图中没

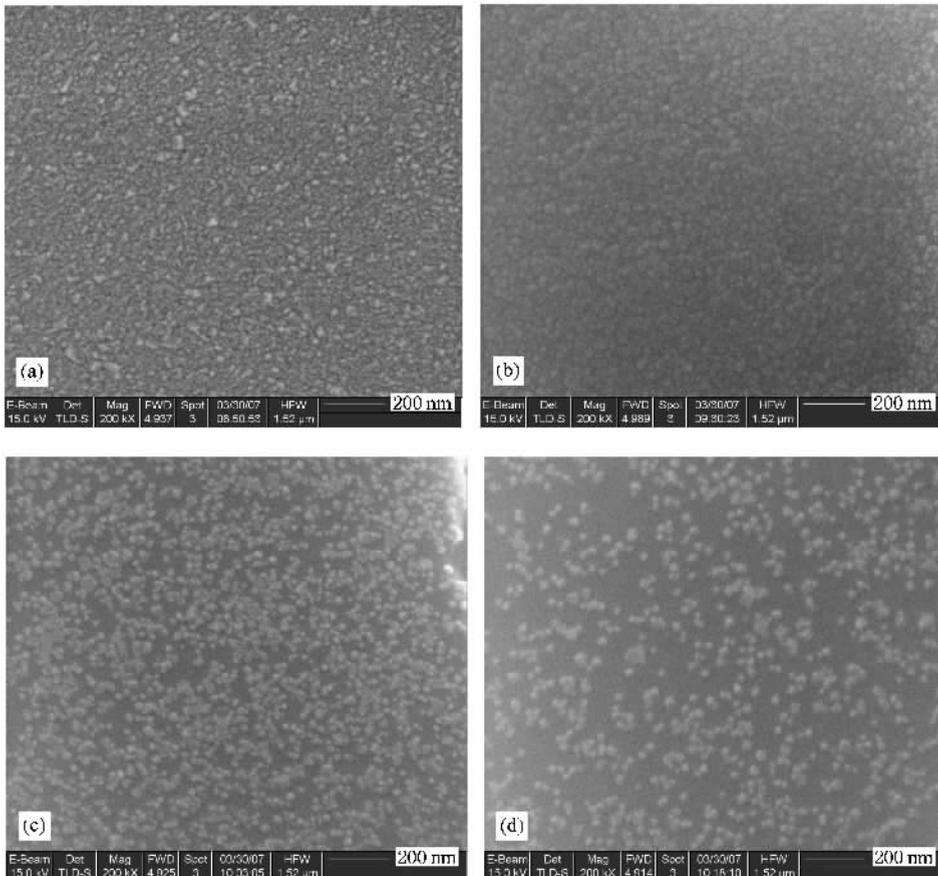


图 1 不同退火温度和时间后样品表面的 SEM 图

有将其列入范围内.对 900℃退火的样品做 XRD 的观察,结果如图 2(a)所示,只发现硅和铝的两个峰.而随着 1200℃的退火时间的加长,出现了两个铝硅的合金峰,如图 2(b)所示.由于铝的峰显示的结构与硅基底的取向相同,可以认为在 Si(100)上出现过铝的外延生长过程.已经知道,铝在硅上的生长遵循 Stranski-Krastanov 的模式,即在几个单原

子层的二维外延生长之后,转为外延型铝岛的三维生长,所以在图中看到的颗粒中有些应该是铝的外延岛.相比之下,从铝硅的两个合金峰上看不出合金颗粒与硅基底的结构关系,我们认为 Al_4Si 合金就是散落在如图 1(d)所示表面的一些晶体颗粒,这些晶体颗粒是在较长时间、1200℃的退火之后才形成的.

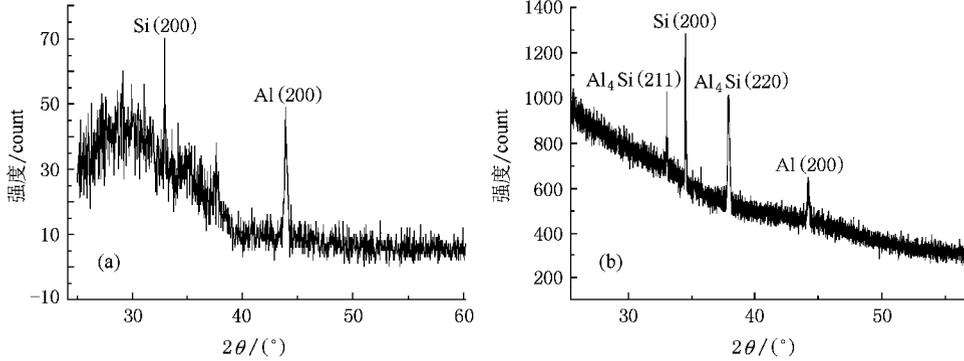


图2 样品退火后的 X 射线衍射谱

根据注入参数查表^[16]可知,注入的铝原子分布在样品表面约 300 nm 的范围,其中最高浓度位于深度约为 140 nm 处.相对于这个位置的浓度标准差约为 63 nm.由于在注入过程中注入的铝离子与硅基底之间强烈的相互作用,一方面造成注入的铝原子在样品表面下方有一个随机的分布,另一方面硅基底的晶格严重受损,甚至基底的被注入部分变成非晶.在随后的退火过程中,受损的硅晶格得到恢复,同时铝在硅中受限制的固容度导致铝原子向硅表面偏析.偏析出来的铝在表面聚积,外延硅的表面晶格,先形成铝膜,再在铝膜上长出铝岛.这些铝岛在释放了铝硅界面的应力后快速长大,形成了铝的晶体颗

粒,它们的出现是退火后的样品表面呈现颗粒状外貌的一个原因.我们曾经对经过 600℃退火(去气)后的样品做过 XRD 分析,只发现了 Si(100)基底的特征峰.这表明在这个温度硅的晶格已经得到了一定程度的恢复,但铝的外延膜并未形成.

STM 的细致观察显示,经历了 900℃或者 1200℃退火处理的样品表面还形成了一种更为细小的颗粒,尺度约为 2—3 nm.如图 3 所示,这种颗粒布满了表面,看上去似乎那些大块的颗粒是由这些细小的颗粒聚集而成.是否存在这样的情形不得而知,但有一点可以肯定,这些貌似细小颗粒聚集物的里面是铝的晶体,因为已经知道在硅样品表面存在着

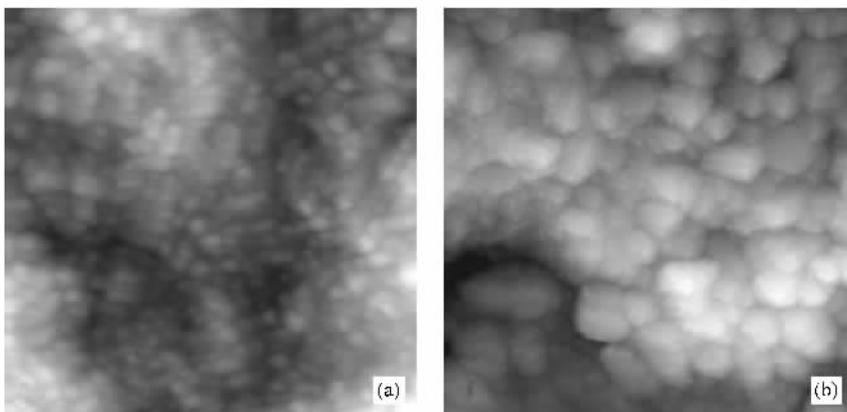


图3 STM 图

铝膜和铝岛. 由于铝晶体上不会长出这样细小的铝岛, 那么可以断定这些细小的颗粒是由铝和硅原子结合而成的. 考虑到这些细小颗粒的尺度和高温条件下的稳定性, 我们认为它们应该是具有相似结构的铝硅团簇. 可能是由于铝硅合金不易高温去除, 而造成样品表面局域升华的速度不同, 表面变得不够平整. 在我们对纳米颗粒的 STM 观察过程中, 没有看到较大面积、有序的 $\text{Al}/\text{Si}(100)$ 表面.

铝原子在 $\text{Si}(100)$ 表面吸附而成的团簇具有一种金字塔型的结构^[11-14], 具体的组成涉及 7 个硅原子和 6 个铝原子, 可用 Si_7Al_6 表示. 但是实际上这种团簇依附于硅表面的晶格结构, 本身并不独立. 值得注意的是, 在某种条件下形成的铝硅团簇可以作为结构单元排成三维周期性的结构^[3]. 这表明铝硅的团簇可以独立存在, 并且团簇之间存在着较强的相互作用. 我们不能认定所有的铝硅团簇都具有相同的组分和结构, 但综合已有的文献报道和我们的实验数据可以推断, 在高温退火实验条件下所看到的铝硅团簇在结构上具有较高的稳定性, 这些团簇之间的相互作用会造成它们在样品表面的聚集. 在高温条件下这些团簇的聚集也许是进一步形成铝硅合金晶粒的一个途径.

XRD 卡片显示^[17], Al_4Si 是晶格常数为 6.989 \AA 的立方晶体, 是由含硅 20% 的熔融的铝急剧冷却而

形成的一种亚稳态铝硅合金. 样品表面之所以在 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 的退火后才形成了这样的合金显然是我们的这种退火方法满足了它形成的条件, 即铝的熔融和它的温度快速从 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 降至 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下. 可以设想, 是聚集在一起的铝硅团簇在高温下熔融, 在快速降温的过程中形成了 Al_4Si 的铝硅晶体合金. 鉴于这个合金的组分, 我们也许可以推断一个铝硅团簇所含铝与硅原子的比例也应为 4:1. 铝硅合金作为工程材料已经有很多的研究, 其中宏观合金晶粒的尺度突变也是令人关注的^[18], 而研究纳米尺度的铝硅合金的意义何在, 肯定是一个值得进一步探讨的问题.

4. 结 论

注入在 $\text{Si}(100)$ 样品中的铝原子会在高温退火 ($900 \text{ }^\circ\text{C}$) 的过程中向样品的表面偏析, 偏析出来的铝原子一方面形成 $\text{Si}(100)$ 基底的外延铝膜和铝岛, 另一方面与硅原子结合形成尺度约为 $2\text{--}3 \text{ nm}$ 的铝硅团簇. 这样的铝硅团簇结构独立于样品基底并且趋于聚集成团. 进一步高温退火 ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$) 的实验表明, 铝、硅在样品表面反应并形成了立方晶系的合金晶粒, 尺度约为 $20\text{--}30 \text{ nm}$. 分析显示, 细小的铝硅团簇很可能是在高温退火下形成铝硅合金晶粒的前驱.

- [1] Ide T, Nishimori N, Ichinokawa T 1989 *Surf. Sci.* **209** 335
- [2] Yeom H W, Abukawa T, Nakamura M, Suzuki S, Sato S, Sakamoto K, Sakamoto T, Kono S 1995 *Surf. Sci.* **341** 328
- [3] Noriyoshi Shimizu, Hideki Kitada, Osamu Ueda 1995 *Journal of Crystal Growth* **150** 1159
- [4] Zhu C X, Akira Kawazu, Shunji Misawa, Sonoko Tsukahara 1999 *Phys. Rev. B* **59** 9760
- [5] Yoshifumi Oshima, Takuya Hirata, Takashi Yokoyama, Hiroyuki Hirayama, Kunio Takayanagi 2000 *Surface Science* **465** 81
- [6] Noyiyaoshi Shimizu, Hideki Kitada, Osamu Ueda 1995 *Phys. Rev. B* **51** 5550
- [7] Kotlyar V G, Saranin A A, Zotov A V, Lifshits V G, Kubo O, Ohnishi H, Katayama M, Oura K 2002 *Surface Science* **506** 80
- [8] Zavodinsky V G 2002 *Surface Science* **516** 203
- [9] Cocolletzi G H, Takeuchi N 2002 *Surface Science* **504** 101
- [10] Seo J H, Park J Y, Jung S K, Yoo K H, Whang C N, Kim S S, Choi D S, Chae K H 2006 *Chemical Physics Letters* **417** 72
- [11] Bunk O, Falkenberg G, Seehofer L, Zeysing J H, Johnson R L, Nielsen M, Feidenhans R, Landmark E 1998 *Appl. Surf. Sci.* **123-124** 104
- [12] Kotlyar V G, Zotov A V, Saranin A A, Kasyanova T V, Cherevik M A, Bekhtereva O V, Katayama M, Oura K, Lifshits V G 2003 *J. Surf. Sci. Nanotech.* **1** 33
- [13] Kotlyar V G, Zotov A V, Saranin A A, Chukurov E N, Kasyanova T V, Cherevik M A, Pisarenko I V, Okado H, Katayama M, Oura K, Lifshits V G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 026104
- [14] Ahn J R, Byun J H, Choi W H, Yeom H W, Jeong H, Jeong S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 113304
- [15] Huang D H, Li W, Feng L H, Zhu J M 2004 *Journal of semiconductors* **25** 10 (in Chinese) [黄代绘、李卫、冯良恒、朱居木 2004 半导体学报 **25** 10]
- [16] Beijing Radiation Centre 1982 *Principle and technology of ion implantation* (Beijing: Beijing Publishing House) (in Chinese) [北京市辐射中心 1982 离子注入原理与技术(北京出版社)]
- [17] 2002 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. 由 PCPDFWIN v. 2.3 软件查询
- [18] Qi G H, Liu X F, Bian X C 2000 *Acta Metallurgica Sin.* **36** 3 (in Chinese) [齐广慧、刘相法、边秀房等 2000 金属学报 **36** 3]

Experimental investigation on formation of Al-Si clusters and nanocrystals in the segregation of ion-implanted Al on Si(100)*

Gao Hao Liao Long-Zhong Zhang Zhao-Hui[†]

(School of Physics and State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

(Received 28 November 2007; revised manuscript received 20 June 2008)

Abstract

By high-temperature annealing of Si(100) samples containing ion-implanted Al atoms, thermodynamic behaviors of the segregated Al atoms on the surfaces have been investigated. Experiments of annealing the samples at 900°C show that Al and Si atoms combine to form Al-Si clusters with size of 2—3 nm, while segregated Al atoms form epitaxial Al film and islands on Si(100) surfaces. Further annealing at 1200°C indicates that rapid cooling of samples leads to formation of cubic Al₄Si grains of 20—30 nm size. The Al-Si clusters seem to be independent of the substrate structure and tend to come together, which are probably the precursor of the Al-Si alloy formed in the process of the high-temperature annealing and rapid cooling.

Keywords : silicon surface, doping aluminum, clusters, Al₄Si

PACC : 6825, 6140M, 6155H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90406007, 10434010).

[†] Corresponding author. E-mail: zhangzh@pku.edu.cn