

磁控溅射法制备 β 型 $\text{Fe}_3\text{Si}_8 M$ 系三元薄膜*

李晓娜† 郑月红 李胜斌 董闯

(大连理工大学材料科学与工程学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2012年6月19日收到; 2012年7月16日收到修改稿)

二元 $\beta\text{-FeSi}_2$ 是一种非常有潜力的环境友好型半导体, 但由于是线性化合物, 所以很难制备较高质量的 β 单相. 本文从 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相的基本团簇出发, 利用“团簇 + 连接原子”结构模型, 设计制备了 $\text{Fe}_3\text{Si}_8 M$ ($M = \text{B}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}$) 系三元薄膜. 研究了 $\text{Fe}_3\text{Si}_8 M$ 系三元薄膜的结构、成分和光电特性. 结果表明, 溅射态薄膜都为非晶态, 经 $850^\circ\text{C}/4\text{h}$ 退火后可全部转换为晶态, 引入的第三组元 M 不同会影响退火后的相转变和结晶质量, Cr 和 B 为第三组元时可实现单一 β 相, Co 作为第三组元时, 薄膜以 α 相为主表现为金属特性. B , Cr 和 Ni 作为第三组元的样品中半导体性质都有不同程度的体现, 但相比较而言, $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 薄膜的半导体性能最为明显, 其电阻率为 $0.17\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、载流子浓度为 $2.8 \times 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ 、迁移率为 $0.13\ \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、带隙宽度约为 $0.65\ \text{eV}$. 所以引入合适的第三组元可以扩展 β 相相区, 并实现晶态三元 β 型硅化物薄膜与二元 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的半导体性能相近.

关键词: $\beta\text{-FeSi}_2$, 磁控溅射, 非晶薄膜, 半导体

PACS: 78.55.Qr, 68.55.ag, 81.15.Cd, 32.30.Rj

1 引言

半导体金属化合物 $\beta\text{-FeSi}_2$ 因具有明显的直接带隙 ($0.83\text{--}0.87\ \text{eV}$)^[1-3], 较大的光吸收系数 ($\alpha > 10^5\ \text{cm}^{-1}$, $1.0\ \text{eV}$), 稳定的化学性能, 高的理论光电转换率及理想的塞贝克系数等优点^[4-7], 一度成为研究的热点. 但 $\beta\text{-FeSi}_2$ 是一种线性化合物, 在作为块体材料或薄膜材料制备时都极易生成 Fe 和 Si 的其他中间化合物, 出现多相混杂的状况, 很难得到较纯 β 相^[8]; 且在 $\beta\text{-FeSi}_2$ 晶体中还极易出现层错、孪晶等结构缺陷^[9,10]; 另外作为光电薄膜时, 以单晶 Si 为基底的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜, 还存在不可避免的膜基界面失配问题^[11]. 正是由于上述问题的存在, 所以无论是作为块体材料还是薄膜都很难得到高质量的 β 单相组织, 进而导致其很多性能未能达到理论预期.

由 Fe-Si 相图可知 (如图 1 所示), 在线性的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相区附近还有四方结构的 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 和简立

方结构的 $\varepsilon\text{-FeSi}$. $\alpha\text{-FeSi}_2$ 为金属态, $\varepsilon\text{-FeSi}$ 相在常温为金属态, 低温下有极窄的带隙^[13-15]. 退火研究发现存在两种 β 相的转变机理: 在温度高于 855°C 时, 发生简单的包析反应, 即 $\alpha + \varepsilon \rightarrow \beta$; 在温度低于 855°C 时, 首先是 α 相分解的共析反应, 即 $\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$, 接着发生 $\text{Si} + \varepsilon \rightarrow \beta$ ^[8]. 所以, β 相的生成需要 β 相内部的扩散来实现, 因此其转变非常缓慢, 而若 β 相转变不完全会使其内部残留 α 相和 ε 相, 这样会降低材料的热电或光电性能. 因此, 为提高 Fe-Si 合金使用性能, 实现 β 相的充分转变是很重要的.

目前多采用长时间退火来解决 $\beta\text{-FeSi}_2$ 制备过程中的多相混杂问题, 退火虽然可以促进 β 相生成, 但时间一般较长^[16]. 为了缩短退火时间, 研究者在二元 β 相的基础上进行掺杂方面的研究. 在 FeSi_2 合金中加入 $0.1\text{--}1\ \text{at\%}$ 的 Cu , 在退火时即可有效促进 β 相的转变^[17]; 用离子注入合成 C 掺杂的 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜, 发现以 C/Fe 比为 $1\ \text{at\%}$ 注入的薄膜晶粒得到了细化, 稳定性有所提高^[18];

* 辽宁省教育厅高校重点实验室项目 (批准号: 2008S051) 和大连理工大学基本科研业务费专项项目资助的课题.

† E-mail: lixiaona@dlut.edu.cn

Terai 等证实, 在薄膜中掺杂低于 4 at% 的 Al 和 B 时, 都能明显提高 β -FeSi₂ 光致发光强度^[19]. He 等制备的 Fe_{0.95}Co_{0.05}Si₂ 合金, 在 923 K 得到了 0.182 的最大无量纲热电优值^[20]; 赵新兵等研究 Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_x ($x = 1.9, 2.0, 2.1, 2.3$ 和 2.5) 系列合金样品时发现, 在 600 °C 温度下, 当 $x = 2$ 时得到最大的热电优值^[21]. 综上, 微量引入第三组元的掺杂不仅能影响 β -FeSi₂ 的相转变时间、导电类型、提高稳定性, 影响其光致发光特性及提高热电性能等等, 而且可以微调 β -FeSi₂ 的晶格参数, 从而减少薄膜中的界面失配.

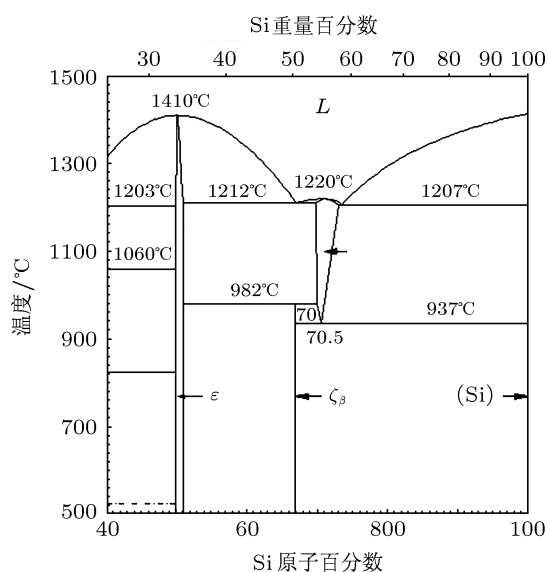


图1 Fe-Si 二元平衡相图^[12]

既然第三组元的引入有如此多的优点, 所以我们考虑是否有可能将二元的 β -FeSi₂ 相拓展为三元 β 相, 以此来在拓展 β 相的热电和光电性能, 最主要的可以期望第三组元扩展 β 相的相区改变其线性化合物的基本性质. 李胜斌等^[22] 探讨了基于 β -FeSi₂ 的 (Fe,M)Si₂ 三元合金相形成规律时发现, 三元 β 相在可以分别融入摩尔含量为 15—20 at% 的 Ni, 4—13 at% 的 Cu, 7—10 at% 的 Co 以及 7—10 at% 的 Cr, 所以上述思路可行, 但还需验证三元 β 相是否还有 β 相的类似半导体性能.

因此, 本文在二元薄膜研究的基础上, 依据董闯的团簇加连接原子结构模型^[23], 选择 β -FeSi₂ 的基础团簇为 Fe₃Si₈, 以 Cr, Ni, Co, B 等做连接原子, 设计了 Fe₃Si₈M ($M = \text{Cr, Ni, Co, B}$) 型合金. 连接

原子 M ($M = \text{Cr, Ni, Co, B}$) 替代 β -FeSi₂ 中四分之一的 Fe, 这样制备的三元 Fe₃Si₈M 薄膜有别于前面所述的传统意义上的掺杂研究, M 并不是以微量的掺杂元素的形式存在, 而是替代 β -FeSi₂ 晶格中 Fe 的原子占位.

本文采用磁控溅射法, 在单晶 Al₂O₃(0001) 和单晶 p-Si(100) 基片上制备了 Fe₃Si₈M 系三元合金薄膜. 研究第三组元添加后溅射态薄膜的结构特征及其半导体性能, 并在退火后, 进一步分析第三组元的添加对 β 相形成及光电性能的影响. 探索在二元 β -FeSi₂ 基础上引入第三组元扩展 β 相相区的可能性, 进一步验证退火后晶态三元硅化物薄膜是否能够保持 β -FeSi₂ 的半导体性能. 具有半导体性能的三元金属硅化物薄膜的研究对解决 β -FeSi₂ 相的应用问题具有实际意义.

2 成分设计

根据董闯^[23] 提出的“(团簇)1(连接原子) x , $x = 1$ 或 3 ”结构模型, 物质的基础团簇结构在一定程度上反映了其对应晶体相的结构信息, 被视为物质由原子分子向大块转变的过渡状态. 团簇线判据反映了优化的三元相与基础二元团簇之间的结构联系, 可视为从二元团簇向三元相的生长路径. 因而, 此判据可以很好的用来指导基于二元 β -FeSi₂ 的 (Fe,M)Si₂ 三元合金的成分设计. 分析 β -FeSi₂ 晶体相结构, 可以得出一个以 Fe 为心的 Fe₃Si₈ 畸形五棱柱的基本团簇结构, 如图 2(a) 所示. 根据上述非晶结构模型, 当一个 Fe₃Si₈ 团簇连接一个 Fe 原子时, 形成 Fe₃Si₈ + Fe₁ = (FeSi₂)₄, 其化学配比恰好为其相成分, 亦为共晶成分. 本文选取了 Cr, Co, Ni 和 B 作为连接原子, 设计了 Fe₃Si₈Cr₁, Fe₃Si₈Co₁, Fe₃Si₈Ni₁ 和 Fe₃Si₈B₁ 等成分, 图 2(b) 为 Fe-Si-M ($M = \text{B, Cr, Ni, Co}$) 体系的成分图以及 Fe₃Si₈ 团簇的结构图, 相图中 ● 所在的位置为设计的 Fe₃Si₈M₁ (Fe₂₅Si_{66.7}M_{8.3}) 成分点.

3 实验方法

采用纯度高于 99.9% 的 Fe, B, Ni, Co 和 Cr 金属原料, 按照 Fe 与 M 原子比为 3:1 的设计成分进行配料, 将金属的混合料用电弧感应式熔体快淬炉,

在先熔炼 Ti 锭吸 O₂ 和高纯 Ar 气环境中, 反复熔炼原料三遍得到成分均匀的 Fe₃M 合金锭, 再将合

金锭用铜模吸铸法在高真空下制备出合金棒, 最后将合金棒切割成薄片.

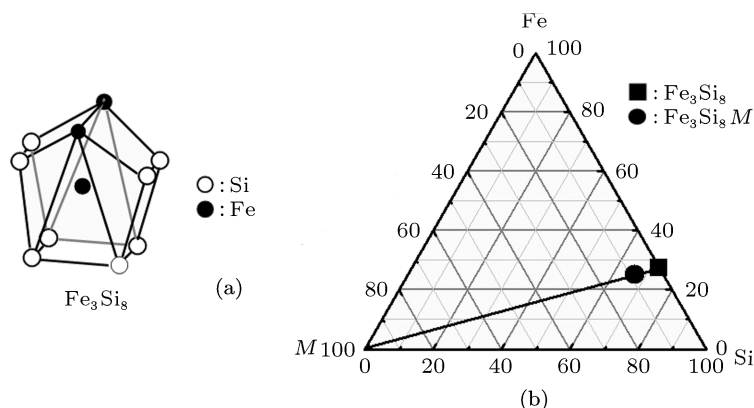


图2 Fe-Si-M 体系中的团簇结构及设计成分 (a) 团簇结构; (b) 设计成分

薄膜溅射时使用 JGP450 型超高真空多功能磁控溅射设备. 溅射靶是 Si 靶贴有 7 片合金片后的共溅射靶, 其中 Si 靶的纯度为 99.999%, 反应溅射的气体是高纯 Ar 气. 使用的 Si(100) 基片和单晶 Al₂O₃(0001) 基片 (采用这种基片更有利于薄膜的成分和霍尔效应测量) 都需放入丙酮, 乙醇和去离子水中分别超声清洗 10 min; 为了去除 Si 基体表面的本征氧化层, Si 基片还需放入 5% 的 HF 酸中刻蚀 2 min, 再次用去离子水清洗; 清洗完毕后两种基片都需用干燥的 N₂ 气吹干, 快速放入真空室. 通过贴有 Fe₃M (M = Cr, Ni, Co, B) 二元合金片的 Si 靶来溅射 Fe-Si-M (M = Cr, Ni, Co, B) 系三元合金薄膜. 沉积的薄膜再经过 850 °C, 4 h 的真空退火, 因为 β 相向 α 相转变的温度为 937 °C (如图 1), 确定 850 °C 作为退火温度是为了尽量接近相变温度, 且考虑退火时可能有炉温误差. 另外, 虽然长时间的退火有利于 β 相的转变, 但是对于薄膜样品来说, 退火时间较长, 容易使薄膜内的 β 相向 Si 基底中生长, 使膜基界面不平整^[18], 所以仅仅选择了 4h 退火比较同一条件下热处理后的样品结晶程度差异.

采用 Bruker AXS Diffraktometer D8 型高分辨

薄膜 X 射线衍射仪 (掠入射模式, 入射角为 1°) 和 Philips Technai G² 透射电子显微镜对薄膜进行结构分析; 采用 EPMA-1600 型电子探针进行成分分析; 电学性能由 HL5500PC 型 Hall 效应测试仪测量, 光学性能则是由 UV3600 型紫外-可见-近红外分光光度计进行测量.

4 结果及讨论

用 Al₂O₃ 基片上沉积的薄膜样品来进行成分分析, 这样能有效避免 Si 基体对膜层中 Si 元素含量的影响. 表 1 是溅射态 Fe-Si-M (M = Cr, Ni, Co, B) 薄膜样品的电子探针检测结果, 各样品的平均成分分别用成分式和团簇式来表示. 可以看出, 每个样品中 Fe 和 M 元素的含量近似为 3:1, 这和二元合金片中两元素含量比相一致, 但是不同添加元素样品中 Si 的含量有些波动, 这主要是由于元素不同造成的溅射速率差异. 表 1 中给出的成分中 Fe_{3.0}Si_{8.0}Cr_{1.0} 恰好落在 β 相的成分线上, 其他三组成分都落在相图的富 Si 一侧, 很明显 Cr 和 Fe 的溅射率差异最小其作为第三组元时可以得到正化学计量比的样品.

表 1 溅射态 Fe-Si-M 薄膜样品的电子探针检测结果 (括号内为团簇表达式)

设计成分	Fe-Si-Cr 系	Fe-Si-Co 系	Fe-Si-Ni 系	Fe-Si-B 系	
成分式	Fe _{25.0} Si _{66.7} M _{8.3}	Fe _{24.9} Si _{66.6} Cr _{8.5}	Fe _{19.1} Si _{74.6} Co _{6.3}	Fe _{24.6} Si _{68.4} Ni _{7.0}	Fe _{22.3} Si _{70.3} B _{7.4}
(团簇式)	(Fe ₃ Si ₈ M ₁)	(Fe _{3.0} Si _{8.0} Cr _{1.0})	(Fe _{2.3} Si _{9.0} Co _{0.8})	(Fe _{3.0} Si _{8.2} Ni _{0.9})	(Fe _{2.7} Si _{8.4} B _{0.9})
Si/(Fe+M)	2	2	2.9	2.2	2.4

图 3 为 Si 基溅射态 Fe-Si-M ($M = \text{Cr, Co, Ni, B}$) 系薄膜样品的 XRD 谱, 可以看出, 各谱线均未出现作为晶体衍射标识的明锐衍射峰信息, 且整体上表现出平缓、连续的特性, 表明这些样品均为非晶结构. 但图中没有非晶漫散峰的出现, 是由于我们采用的是掠入射扫描方式, 以及样品较薄且含有较多的 Fe 元素等原因引起的.

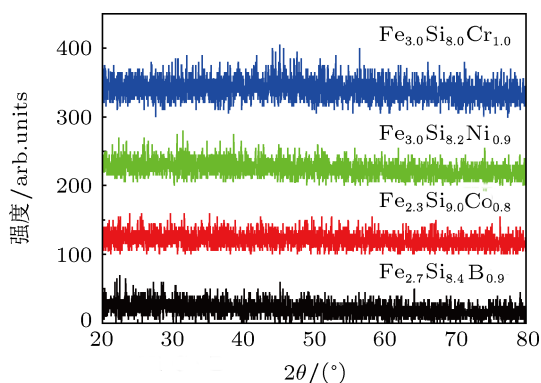


图 3 溅射态 Fe-Si-M 系薄膜样品 XRD 谱

为确定溅射态样品膜区形貌和晶体特征, 选择溅射态 $\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.0}\text{Cr}_{1.0}$ 薄膜进行透射电镜分析. 图 4 是该样品的截面 TEM 形貌像和膜区选区电子衍射花样. 可以看出整个膜层与基体之间界面清晰, 膜层比较平整、连续, 且厚度均匀 (膜厚约为 330 nm). 进一步对膜层区域进行高分辨像观测, 并未发现有晶粒析出. 左上角的膜层区域选区电子衍射花样, 可以看出除了明显的漫散环外, 并没有其他的信息, 表明该膜层为非晶态. 这个分析结果与 XRD 分析一致. 表明磁控溅射镀膜的方法还是比较有利于 Si 基非晶薄膜的制备.

对 Si 基溅射态 Fe-Si-M ($M = \text{Cr, Co, Ni, B}$) 系薄膜进行的真空 $850\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ 退火处理, 图 5 为退火后各薄膜样品的 XRD 谱. 可以看出, 各谱线均出现了明锐衍射峰, 并且第三组元的不同, 相转变的情形大不相同, 第三组元为 B 和 Cr 时, 主要表现为 β 相衍射峰; 第三组元为 Co 时, 则出现金属相 α 相的衍射峰, 只有少量的 β 相衍射峰; 而当第三组元为 Ni 时, 退火后出现了 β 相和 ϵ 相的衍射峰. 从这点可以看出不同的第三组元对退火后薄膜 β 相转变的影响各不相同.

除 Cr 作为第三组元时, $\text{Si}/(\text{FeM})$ 比等于 2 (即正化学计量比的样品) 之外, 其他三个样品成分都偏向富 Si 一侧. 退火后, 除正化学计量比的掺 Cr

样品全转变为 β 相外, 掺 B 的 $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 样品虽然成分非正化学计量比, 但是其也可以全部转变为 β 相, 说明 B 可以明显扩大 β 相相区. 而掺 Ni 的 $\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.2}\text{Ni}_{0.9}$ 样品在富 Si 的条件下本应生成 $\alpha + \beta$ 相, 但是退火后却形成了 $\epsilon + \beta$ 相, 说明反而是 $\epsilon + \beta$ 相区被扩大了, 间接地可以推断 Ni 有促进 ϵ 相生成的作用. 掺 Co 的 $\text{Fe}_{2.3}\text{Si}_{9.0}\text{Co}_{0.8}$ 样品退火后形成 $\alpha +$ 少量 β 相, 没有看出其有扩展 β 相相区的效果, 所以正是由于添加元素有些不在正化学计量比, 所以可明显分辨出 B 是所选添加元素中最佳的.

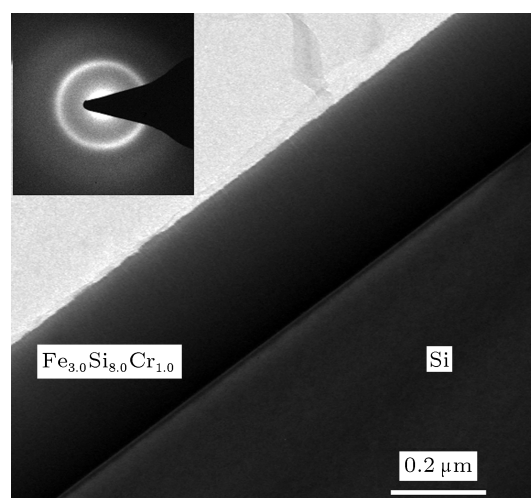


图 4 溅射态 $\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.0}\text{Cr}_{1.0}$ 薄膜的截面 TEM 形貌像和膜区选区电子衍射花样

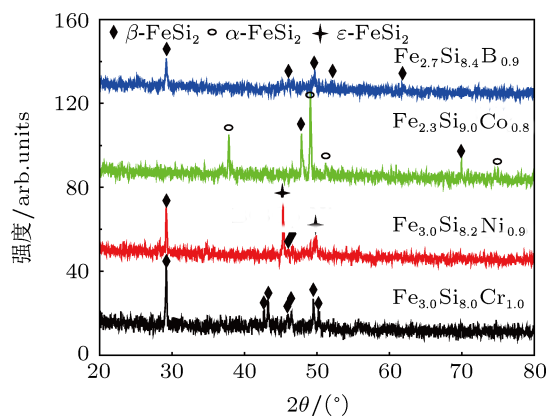


图 5 $850\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ 退火后 Fe-Si-M ($M = \text{Cr, Co, Ni, B}$) 系薄膜样品的 XRD 谱

为了更详细了解三元 Fe-Si-M ($M = \text{Cr, Co, Ni, B}$) 系薄膜的微观结构, 选择部分 Si 基样品进

行截面透射电子显微研究. 图 6 是 $\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.2}\text{Ni}_{0.9}$ 薄膜 $850^\circ\text{C}/4\text{h}$ 退火后的截面透射电镜形貌和 β 相颗粒电子衍射图谱, 其中图 6(a) 中 (1) 和 (2) 都是 $\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.2}\text{Ni}_{0.9}$ 退火样品, 两样品的中间部分是

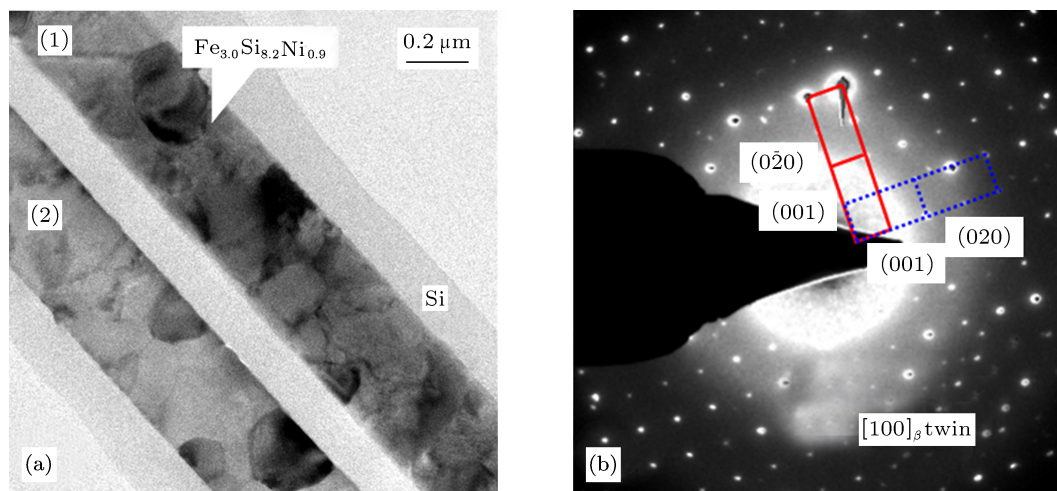


图 6 $\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.2}\text{Ni}_{0.9}$ 薄膜 $850^\circ\text{C}/4\text{h}$ 退火后的截面透射电镜形貌和 β 相颗粒电子衍射图谱 (a) 截面透射电镜形貌; (b) β 相颗粒电子衍射图谱

图 7 是 $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 薄膜的截面透射电镜形貌和膜区高分辨形貌, 由样品形貌图可知, B 作为第三组元的样品在退火后膜区全部晶化, 但是晶体尺寸更小只有几十个纳米, 进一步用高分辨检查退火后薄膜中的相组成, 只检测到了 β 相 (如图 7(b) 显示了两相互叠加的 β 相颗粒), 说明 β 相转变还是进行的比较完全. 但是在观察中发现多数 β 相颗粒内都有缺陷, 如孪晶和堆垛层错 (如图 7(c) 为 β 相中常见的堆垛层错结构) 等.

所以, 经 850°C 退火 4 h 后, 非晶薄膜可以完全晶化, 但是因为属晶化初期, 晶体质量并不高, 晶粒尺寸都是纳米量级且常见孪晶和堆垛层错等结构缺陷, 相对比较 B 作为第三组元有细化晶粒的作用. 李胜斌等^[22] 的研究表明, 在 $(\text{Fe}, M)\text{Si}_2$ (M 表示不同的第三组元) 三元合金中, 不同的组元对非晶形成能力的影响不同, 在极冷条件下 B 和 Cr 的添加有利于非晶的形成. 既然 B 和 Cr 更有利于非晶的生成, 那么添加这两种元素的薄膜在随后的退火过程中晶化要相对其他添加元素薄膜发生的晚, 这也是为什么我们在添加 B 的样品中看到较小的晶粒尺寸的原因. 在相同的退火条件下, 晶化发生的越晚, 薄膜晶粒尺寸就越小, 表明其处于晶化初期, 相应的在同样的退火时间内晶粒长大和缺陷恢

制备截面样品时所用的胶, 由形貌图可知在退火后非晶薄膜都已经晶化, 但是晶体尺寸仅为 200 nm 左右. 图 6(b) 是膜区某一颗粒的电子衍射谱, 标定可知 β 相以 90° 孪晶形式存在.

复状况也会有差异, 最终导致不同的结晶质量.

因为不同元素对晶体形核和晶粒长大速度的影响程度并不是等同的, 进一步验证了我们需要在制备三元薄膜的初期进行添加元素选择的重要性.

为了考察三元合金薄膜退火前后的半导体性能, 进行了室温下的霍尔效应检测和带隙宽度测量. 为了便于测量采用 Al_2O_3 基样品进行霍尔效应检测, 表 2 是 Fe-Si-M ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{B}$) 系薄膜退火前后的 Hall 效应检测结果. 从电阻率来看, 溅射态样品的电阻率都小于 $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, 说明薄膜的导电性较好, 半导体性能表现的并不明显, 但是不同添加元素对导电性的影响不一样, 添加 Cr 非晶薄膜的导电性最好. 退火后 Co 作为第三组元时, 电阻率的变化不大, 而其他三个添加组元电阻率都明显升高至少一个数量级, 尤其是 $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 薄膜电阻率达到 $0.17 \Omega\cdot\text{cm}$, 已经属半导体范畴. Ken-ichiro 等^[24] 研究了未掺杂 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的导电特性与 Si/Fe 比的关系, 800°C , 3h 退火后可得到纯的 β 相, 但是同样此时薄膜结晶质量不高, 室温测量霍尔迁移率随 Si/Fe 比的减小而增加, 最大值低于 $10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 载流子浓度为 10^{20} cm^{-3} , 而在 900°C , 14h 退火后, 晶体质量有所提高载

流子浓度下降; 本实验中样品 $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 在退火后的载流子浓度 ($2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 和迁移率 ($0.13 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 与上述结果一致, 说明 B 作为第三组元时, $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 三元薄膜能表现出与二元 β 相相近的半导体性能. 而能否通过长时间的退

火进一步提高晶体质量, 完善三元薄膜的半导体性能, 是我们接下来的研究重点. 综上可知, 退火前后 Cr, Ni, B 作为第三组元的薄膜中导电性能都有明显变化, 但 B 作为第三组元时, 表现出最好的半导体性能.

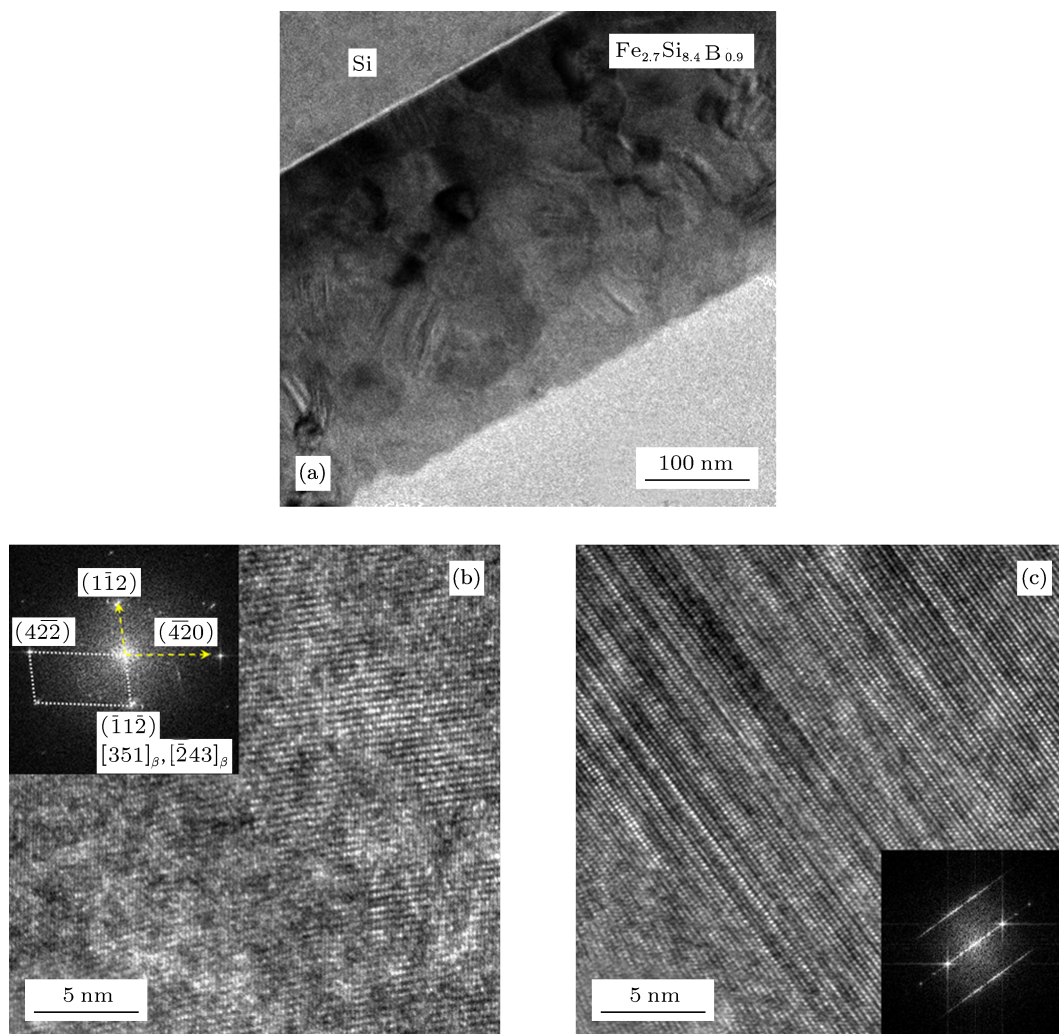


图 7 $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 薄膜 $850\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$ 退火后的截面透射电镜形貌及其高分辨电子显微形貌 (a) 截面透射电镜形貌; (b) 和 (c) 膜区两颗粒的高分辨电子显微形貌以及其傅里叶变换图谱

表 2 退火前后 Fe-Si-M ($M = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{B}$) 系薄膜的室温 Hall 效应检测结果

	样品	体载流子浓度 / cm^{-3}	迁移率 / ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	电阻率 / $\Omega\cdot\text{cm}$
溅射态	$\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.0}\text{Cr}_{1.0}$	6.7×10^{21}	1.47	6.4×10^{-4}
	$\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.2}\text{Ni}_{0.9}$	8.4×10^{21}	0.73	1.0×10^{-3}
	$\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$	8.2×10^{20}	3.19	2.4×10^{-3}
	$\text{Fe}_{2.3}\text{Si}_{9.0}\text{Co}_{0.8}$	4.7×10^{21}	1.25	1.1×10^{-3}
退火后	$\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.0}\text{Cr}_{1.0}$	1.4×10^{22}	0.34	1.3×10^{-3}
	$\text{Fe}_{3.0}\text{Si}_{8.2}\text{Ni}_{0.9}$	1.7×10^{22}	0.01	3.0×10^{-2}
	$\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$	2.8×10^{20}	0.13	1.7×10^{-1}
	$\text{Fe}_{2.3}\text{Si}_{9.0}\text{Co}_{0.8}$	1.8×10^{23}	0.03	1.1×10^{-3}

图 8 是 Fe-Si- M ($M = \text{Cr, Co, Ni, B}$) 系薄膜退火前后的 $(\alpha T)^2$ 和 E 的关系曲线, 其中 T 为非晶薄膜厚度, E 为光波能量 $h\nu$. 退火前, 非晶薄膜在 0.5—1.0 eV 测量范围内, 均没有明显吸收峰. 所以溅射态的非晶薄膜不具备半导体性能, 这与前面的霍尔测定结果一致. 目前关于非晶 FeSi_x 薄膜是否存在半导体型也是存在异议的, 据报道, Milosavljevi 等^[25]证实了非晶 FeSi_2 具有与晶体相似的半导体性能, 而 Naito 等^[26]在低温下, 用离子束合成的方法在 Si(111) 基片上制备的 Fe-Si 非晶层却呈金属特性, 并不具有半导体特性. 他们推测, 非晶 Fe-Si 薄层中, 所存在的短程有序结构源于几种不同的晶体铁硅化物, 局域结构上的不同造成非晶层物理性质上的差异. 所以要用合金化的方法制备非晶半导体薄膜还需要更加深入的研究. 通常文献中提到的二元 β - FeSi_2 带隙宽度约 0.83—0.87 eV^[1-3], 而图 8(b) 退火后的结果显示以 Cr, Ni, B 为第三组元时, 可见明显吸收峰, 带隙大约为 0.55—0.65 eV, 比二

元 β - FeSi_2 的带隙 (0.83—0.87 eV)^[1-3] 要小, 而相比较而言, B 为第三组元时, 红移现象最小 (带隙宽度约为 0.65 eV), Cr 次之. 以 Co 为第三组元时, 没有明显的吸收峰. 出现这种差别的原因与退火后样品中的相组成有关, B 和 Cr 做第三组元的薄膜中为单一的 β 相, 所以吸收峰最强; Ni 作为第三组元的薄膜中为 $\beta + \epsilon$ 相, 吸收峰减弱; 而 Co 作为第三组元的薄膜中主要相为 α 相, 表现为金属性没有吸收峰. 综上所述, 退火后薄膜都是晶态, 虽然在目前的退火条件下, 晶体质量并不是很高, 但是以 B, Cr 和 Ni 作为第三组元的样品中 β 相所对应的半导体性质都有不同程度的体现, 由于合金薄膜中还存在大量的 β 相缺陷 (孪晶和层错等), 导致其半导体性能不是很完美. 但总体来说, 当 B 作为第三组元时, 能表现出与二元 β 相相近的半导体性能. 所以在二元 β - FeSi_2 基础上引入合适的第三组元可以扩展 β 相相区, 可以使得晶态三元 β 型硅化物薄膜与 β - FeSi_2 薄膜的半导体性能相近.

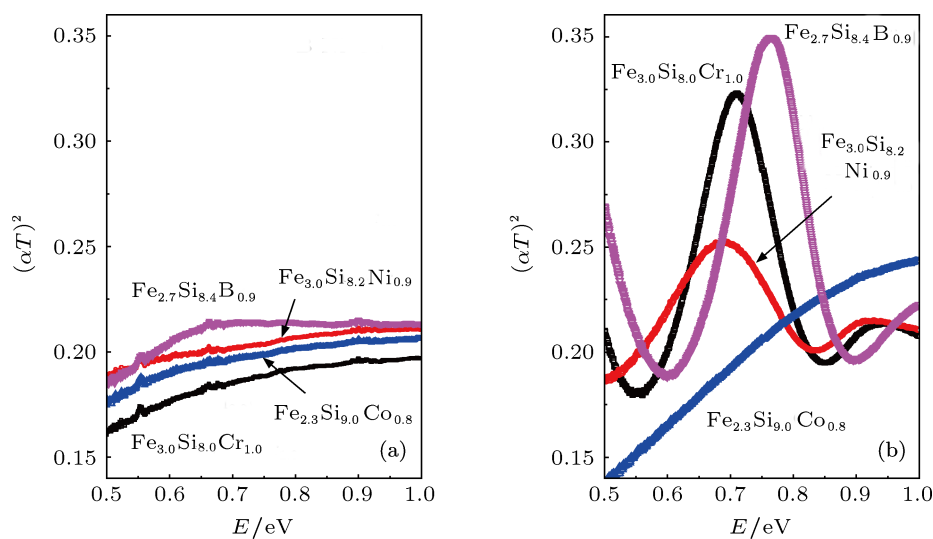


图 8 Fe-Si- M ($M = \text{Cr, Co, Ni, B}$) 系薄膜退火前后的 $(\alpha T)^2$ - E 的关系曲线 (a) 溅射态样品; (b) 850 °C/4h 退火后样品

5 结论

本文应用团簇加连接原子结构模型, 以 Cr, Ni, Co, B 等做连接原子, 利用磁控溅射方法在单晶 $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 和单晶 p-Si(100) 基片上制备了 Fe_3Si_8M ($M = \text{Cr, Ni, Co, B}$) 型合金薄膜. 研究了第三组元添加后薄膜的结构及性能随退火条件

的变化. 结果表明, 溅射态的三元薄膜均为非晶, 没有明显的半导体性能. 而在 850 °C 退火 4h 后, 薄膜全部晶化, 但晶粒尺寸较小, 属纳米量级, 且常见孪晶和堆垛层错等结构缺陷. 第三组元不同, 退火相转变的情形大不相同, Cr 和 B 为第三组元时可实现单一 β 相, Co 作为第三组元时, 薄膜以 α 相为主表现为金属特性. B, Cr 和 Ni 作为第三组元的样品

中半导体性质都有不同程度的体现,但相比较而言, $\text{Fe}_{2.7}\text{Si}_{8.4}\text{B}_{0.9}$ 薄膜的半导体性能最为明显,其电阻率为 $0.17 \Omega\cdot\text{cm}$ 、载流子浓度为 $2.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 、迁移率为 $0.13 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、带隙宽度约为 0.65eV 。所以本研究可初步显示在二元 $\beta\text{-FeSi}_2$ 基础上引入合

适的第三组元可以扩展 β 相相区,并实现晶态三元 β 型硅化物薄膜与二元 $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜的半导体性能相近。具有半导体性能的三元金属硅化物薄膜的研究成功对解决 $\beta\text{-FeSi}_2$ 相的应用问题具有重大意义。

- [1] Bost M C, Mahan J E 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 2034
 [2] Bost M C, Mahan J E 1985 *J. Appl. Phys.* **64** 2034
 [3] Christensen N E 1990 *Phys. Rev. B* **42** 7148
 [4] Raunau W, Niehus H, Schilling T, Comsa G 1993 *Surf. Sci.* **286** 203
 [5] Behar M, Bernas H, Desimoni J 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 752
 [6] Filonov A B, Migas D B, Shaposhnikov V L 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7708
 [7] Jiang J X, Sasakawa T, Matsugi K 2005 *J. Alloys. Compd.* **391** 115
 [8] Nishida I 1973 *Phys. Rev. B* **7** 2710
 [9] Sun C M, Tsang H K, Wong S P, Ke N, Hark S K 2008 *J. Luminescence.* **128** 1841
 [10] Li X N, Nie D, Dong C 2002 *J. Chin. Electron Microscopy Soc.* **21** 43 (in Chinese) [李晓娜, 聂东, 董闯 2002 电子显微学报 **21** 43]
 [11] 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]
 [12] Dai Y N 2009 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Beijing: Science press) p518 (in Chinese) [戴永年 2009 二元合金相图集 (北京: 科学出版社) 第 518 页]
 [13] Fisk Z, Zhang H T, Maple M B 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 1748
 [14] Moroni E G, Wolf W, Hafner J 1999 *Phys. Rev. B* **59** 12860
 [15] Guo G Y 2001 *Physica. E* **10** 383
 [16] Nishida I 1973 *Phys. Rev. B* **7** 2710
 [17] Yamauchi I, Suganuma A, Okamoto T, Ohnaka I 1997 *J. Mater. Sci.* **32** 4603
 [18] Li X N, Nie D, Dong C 2002 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **194** 47
 [19] Terai Y, Maeda Y 2005 *Optl. Mater.* **27** 925
 [20] He Z M, Platzek D, Stiewe C, Chen H Y 2007 *J. Alloys Compd.* **438** 303
 [21] Zhao X B, Chen H Y, Müller E, Drasar C 2005 *Appl. Phys. A* **80** 1123
 [22] Li S B, Li X N, Dong C, Jiang X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 299 (in Chinese) [李胜斌, 李晓娜, 董闯, 姜辛 2010 物理学报 **59** 299]
 [23] Dong C, Wang Q, Qiang J B, Wang Y M, Jiang N, Han G, Li Y H, Wu J, Xia J H 2007 *J. Phys. D* **40** R273
 [24] Ken-ichiro T, Takashi S, Yoshihiro I, Fumio H 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 789
 [25] Milosavljević M, Shao G, Bibic N, Mckinty C N, Jeynes C, Home-wood K P 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1438
 [26] Naito M, Ishimaru M, Hirotsu Y, Valdez J, Sickafus K E 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 241905(1)

β -Fe₃Si₈M ternary alloy thin films prepared by magnetron sputtering*

Li Xiao-Na[†] Zheng Yue-Hong Li Sheng-Bin Dong Chuang

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

(Received 19 June 2012; revised manuscript received 16 July 2012)

Abstract

β -FeSi₂ is a promising environment-friendly semiconductor material. However it is difficult to obtain pure phase for such a line compound. To investigate the solubilities for a third alloying elements, in this work Fe₃Si₈M ($M = \text{B, Cr, Ni, Co}$) ternary alloys are designed based on the cluster-plus-glue-atom-model. Thin films are then prepared using magnetron sputtering. The as-deposited films are all amorphous and become crystallized after annealing at 850 ° for 4 h. It is shown that samples alloyed with third components Cr and B can reach single β phase easily. However, the main phase is α phase and the films tend to exhibit metallic characteristics while alloyed with Co. Of these films, the Fe_{2.7}Si_{8.4}B_{0.9} film presents the most prominent semiconductor performance, and it has a resistivity of 0.17 $\Omega\cdot\text{cm}$, a sheet carrier concentration of $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, a mobility of 0.13 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ and a band-gap width of 0.65 eV. It is confirmed that doping a proper third component can expand the β phase zone, exhibiting a similar semiconductor property to that of binary β -FeSi₂.

Keywords: β -FeSi₂, magnetron sputtering, amorphous film, semiconductor

PACS: 78.55.Qr, 68.55.ag, 81.15.Cd, 32.30.Rj

* Project supported by the Key Laboratory in University project of Liaoning Provincial Education Department (Grant No. 2008S051), and the Fundamental Research Funds of Dalian University of Technology.

[†] E-mail: lixiaona@dlut.edu.cn