

低能离子束方法制备重掺杂 Fe 的 Si-Fe 固溶体*

刘力锋¹ 陈诺夫^{1,2} 张富强¹ 陈晨龙¹ 李艳丽¹ 杨少延¹ 刘志凯¹

(1 中国科学院半导体研究所 半导体材料科学重点实验室, 北京 100083)
(2 中国科学院力学研究所 国家微重力实验室, 北京 100080)

摘要: 利用质量分离的低能离子束方法, 以离子能量为 1000eV, 剂量为 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$, 室温下往 p 型 Si(111) 单晶衬底注入 Fe 离子, 注入的样品在 400 °C 真空下进行热处理。俄歇电子能谱法(AES)对原位注入样品深度分析表明 Fe 离子浅注入到 p 型 Si 单晶衬底, 注入深度约为 42nm。X 射线衍射法(XRD)对热处理样品结构分析发现只有 Si 衬底的衍射峰, 没有其他新相。X 射线光电子能谱法(XPS)对热处理样品表面分析发现 Fe 2p 束缚能对应于单质 Fe 的峰, 没有形成 Fe 的硅化物。这些结果表明重掺杂 Fe 的 Si-Fe 固溶体被制备。电化学 C-v 法测量了热处理后样品载流子浓度随深度的分布, 发现 Fe 重掺杂 Si 致使 Si 的导电类型从 p 型转为 n 型, Si-Fe 固溶体和 Si 衬底形成 pn 结, 具有整流特性。

关键词: 硅; 铁; 低能离子束; 重掺杂

PACC: 8115J; 7340L; 6170T

中图分类号: TN 304.7

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)08-0967-05

1 引言

对于 Si-Fe 系统的研究大多针对 Fe 的硅化物, 尤其是半导体性的硅化物 $\beta\text{-FeSi}_2$ 。由于具有直接带隙结构, 禁带宽度约为 0.85eV, 是一种很好的光电子材料, 引起了人们的广泛兴趣^[1-3]。近几年来由于自旋电子学的发展, 使半导体学和磁学紧密联系在一起。Si 广泛应用于半导体工业, 而 Fe 具有丰富的资源和良好的磁性, 因此对 Si-Fe 磁性的研究开始引起人们的重视。在 Si 中引入磁性元素, 使得非磁性的 Si 形成磁体/非磁体杂和结构或者使非磁性 Si 成为稀磁半导体, 就可在已有的微电子器件中引入磁性的与自旋有关的现象, 这是非常有意义的。目前对于 Si-Fe 磁性的研究包括两个方面, 一方面是 Si 上磁性 Fe 薄膜的外延生长^[4-6], 另一方面是往 Si 中掺杂 Fe, 形成 Si-Fe 稀磁半导体(DMS)^[7]。

由于过渡金属杂质在 Si 中的平衡固溶度都很低^[8], 并且容易和 Si 反应形成过渡金属硅化物^[9], Si-Fe 稀磁半导体的制备非常困难。目前利用 Fe/Si

固相反应扩散然后利用离子溅射去除硅化物层的方法, 制备了 Fe 杂质浓度达到百分之十几的 Si-Fe 固溶体^[7], 利用激光熔蒸的分子束外延法(LAMBE)^[10]和气源分子束外延法(GSMBE)^[11, 12]制备了重掺杂过渡金属杂质 Mn 的 Si-Mn 薄膜, Mn 含量达到了百分之十以上。

质量分离的低能离子束淀积技术可以准确控制离子的能量和种类, 由于离子能量较低, 注入深度浅, 因此可以实现薄层内离子的重掺杂。本文报道利用低能离子束技术, 制备重掺杂 Fe 离子的 Si-Fe 固溶体。

2 材料制备

实验采用具有质量分离的低能离子束淀积系统。该设备具有高真空度, 低淀积速率, 利用磁质量分析器提纯, 可以使离子达到同位素纯等优点。设备基本性能参数为: 靶室静态真空度为 $5.3 \times 10^{-8} \text{Pa}$; 靶室动态真空度为 $1.2 \times 10^{-5} \text{Pa}$; 离子能量为 30~1000eV (连续可调); 可分选原子量为 1~207 (H~

* 国家自然科学基金(批准号: 60176001 和 60390072), 国家重大基础研究发展规划(批准号: G20000365 和 G2002CB311905)资助项目

刘力锋 男, 1977 年出生, 博士研究生, 主要从事磁性半导体材料的研究。Email: liliu@red.semi.ac.cn

2003-07-23 收到, 2003-12-02 定稿

© 2004 中国电子学会

Pb); 衬底温度为 300~ 1073K. 实验用衬底为 p 型 Si(111) 晶片, 电阻率约为 2~ 4Ω · cm. Si 衬底片经四氯化碳、丙酮、酒精和去离子水超声波清洗后再用 5% 的 HF 漂洗, 经过处理后的硅片通过机械手送入真空室. 注入前先对晶片 800 °C 加热 30min, 以清除表面的氧化层. 离子由 Freeman 源电离产生, 经过加速电压引出由质量分析器得到所需的离子, 减速到合适的能量, 聚焦后注入到衬底上. 制备时衬底温度为室温, 离子能量为 1000eV, 离子剂量为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 注入过程中离子束流约 150μA. 样品生长结束后进行真空下 400 °C 热处理 20min, 所用设备是带自动温度控制的退火炉.

3 测试与分析

3.1 组分分析

对原位注入的样品进行俄歇电子能谱(AES)测试, 分析样品表面和沿深度方向的成分变化情况. AES 测试的仪器型号为 PHI-610/SAM. 图 1 是样品的表面 AES 谱, 图 2 是样品的 AES 深度成分分析图. 表面 AES 谱表明样品表面含有的元素有 Si, C, O 和 Fe. 其中 C 是样品取出生长室后表面被沾污造成的, 在样品表面的 C 百分含量很高, 高达 36%, 但随深度变化迅速下降. O 是衬底表面的 O 原子随 Fe 离子的注入引入的. 从图 2 中可看出, Fe 含量在 3nm 处达到最高值 34%, 然后逐渐随深度增加缓慢单调下降, 表明在 Fe 离子注入过程中没有出现 Fe 的表面偏聚现象. 进行深度分析时剥蚀到 42nm 处发现 Fe 和 Si 的比例保持不变, 可知 Fe 离子的注入深度约为 42nm.

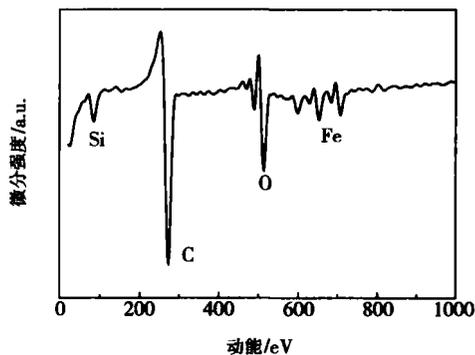


图 1 原位注入样品表面的 AES 谱

Fig. 1 Auger electron spectroscopy spectrum at the surface of as-implanted sample

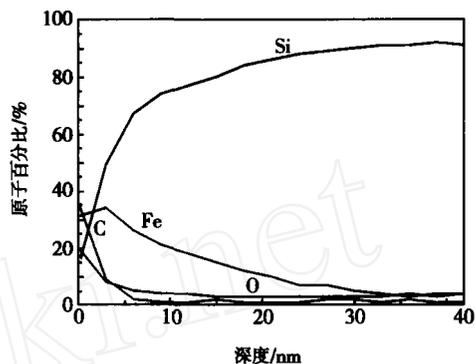


图 2 原位注入样品的 AES 深度成分分析图

Fig. 2 Auger electron spectroscopy depth profile of as-implanted sample

3.2 结构分析

在 Si-Fe 的二元相图中有很多种相结构, 包括 Fe_3Si , FeSi , FeSi_2 以及 Fe 和 Si 的固溶相等. 为分析热处理后重掺杂 Fe 的 Si 样品中的相结构, 对热处理后的样品进行了 XRD 测试, 采用日本 Rigaku 公司的 X 射线衍射仪, 使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射. 图 3 是热处理样品的 XRD 结果. 从图中看到除 Si(111) 的衬底峰外并未发现 Fe 以及 Fe 的硅化物等其他相的衍射峰.

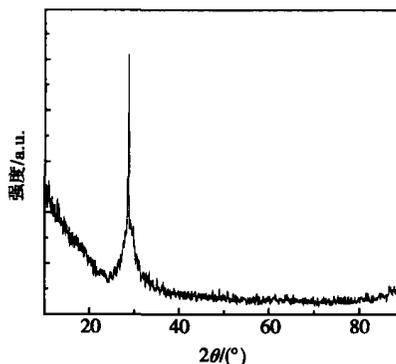


图 3 热处理样品的 XRD 谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectrum of the annealed sample

由于从 XRD 分析中了解的信息有限, 为了进一步了解 Fe 在 Si 中的状态, 我们利用 XPS 对热处理后样品进行表面元素化合价态的分析. XPS 测试仪器型号为 PHI-5300. XPS 可以用来表征样品组成元素的化学环境的变化, 主要用于样品的表面分析. 利用 Ar 离子枪对样品表面溅射 3min 以去除样品表面沾污, 然后对样品表面的组成元素取谱. 图 4 示

出了热处理样品的 Si2p 的 XPS 谱。从图中看出, Si2p 分裂为两个峰, 表明样品中 Si 分别处于两种不同的化学环境。束缚能在 99.5eV 的峰对应于元素 Si 的峰, 另一个峰的束缚能位于 102.2eV, 处于 Si 的金属硅化物和 SiO₂ 之间^[13]。这是 Si 周围有 Fe 和 O 作用的一般效应。图 5 给出了 O1s 的 XPS 谱, O1s 的峰位于 532.2eV, 处于金属氧化物与 SiO₂ 之间, 这是 O 周围有 Fe 和 Si 存在的结果。图 6 示出了 Fe2p 的 XPS 谱, 其中 Fe2p_{3/2} 峰位于 707.0eV, Fe2p_{1/2} 峰位于 720.0eV。Fe2p 峰的位置对应于单质 Fe 的峰^[13]。如果 Fe 和 Si 形成硅化物, 那么 Fe2p_{3/2} 的峰位会向高结合能端产生 0.2~0.5eV 的化学位移^[14]。在测试中发现 Fe 以零价态存在没有产生化学位移, 表明 Fe 在 Si 中并未形成硅化物。在 Fe2p_{3/2} 峰的左侧稍微向高结合能端拓宽, 这表明小部分 Fe 的化学环境有变化, 与周围的 Si 和 O 结合成键。

从 AES, XRD 及 XPS 分析结果可认为获得了 Fe 组分渐变的 Fe 和 Si 的固溶体。

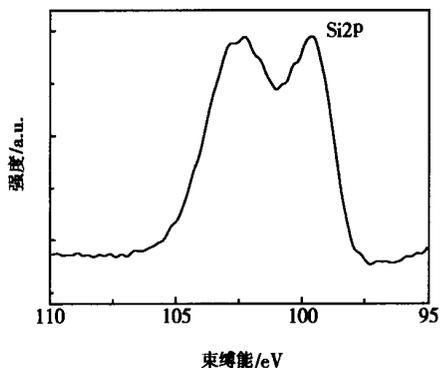


图4 Si2p 的 XPS 谱

Fig 4 X-ray photoelectron spectrum of Si2p

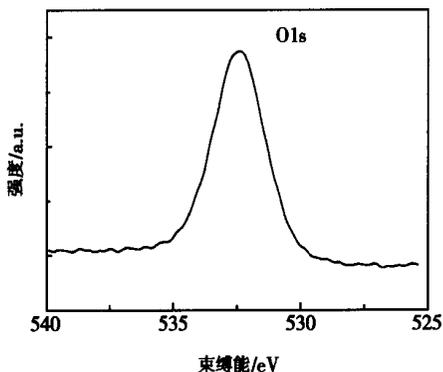


图5 O1s 的 XPS 谱

Fig 5 X-ray photoelectron spectrum of O1s

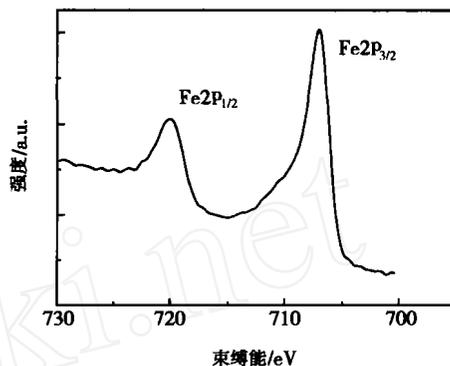


图6 Fe2p 的 XPS 谱

Fig 6 X-ray photoelectron spectrum of Fe2p

3.3 电学特性分析

Fe 在 Si 中产生一个近禁带中央的深施主能级, 是由间隙位置的 Fe_i 引起的^[15]。如果 Fe 占据间隙位置, 将起深施主作用, 对样品的电特性产生影响。利用电化学 C-V 法测量了热处理后样品载流子浓度随深度的分布情况。电化学 C-V 设备型号为 Bio-Rad PN 4300PC 型。图 7 为热处理样品的载流子浓度的电化学 C-V 测量结果。发现 Fe 重掺杂 Si 后造成 Si 的导电类型的转变, 由原来的 p 型转变为 n 型, 表面电子浓度高达 $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 随深度的增加, 迅速减少, 从 140nm 起基本保持在 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 左右。这一结果也说明 Fe 注入 Si 后在热处理过程中已经扩散得很深。由于硅难于腐蚀, 没有能够测试到 p-n 结交界处。但是, 对硅衬底测试的结果表明 Si 衬底确实是 p 型, 载流子浓度为 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。p 型 Si 片注入 Fe 后成为 n 型半导体, 这样 Si-Fe 固溶体和 Si 衬底就构成了 p-n 结。在室温下测量了

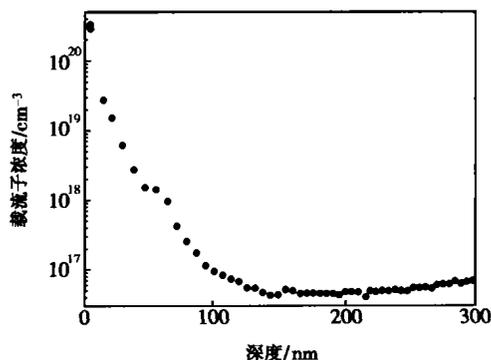


图7 热处理样品载流子浓度随深度分布

Fig 7 Carrier concentration depth profile of the annealed sample

热处理样品的 I - V 特性,如图 8 所示,样品具有整流特性 Si 被注入 Fe 后产生导电类型转换的原因是由于注入 Si 中的大量 Fe 电激活后起施主作用,补偿了 p 型 Si 中的空穴载流子,致使 p 型 Si 衬底转变为 n 型 这一结果也从侧面表明大量的 Fe 在 Si 中占据间隙位置

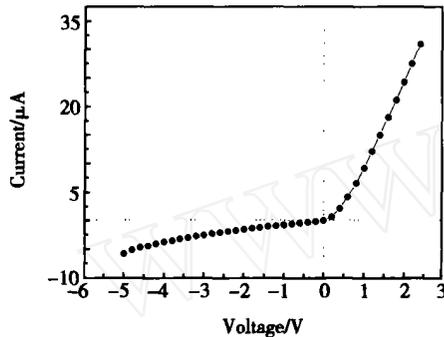


图 8 热处理样品的 I - V 特性

Fig 8 I - V characteristic of the annealed sample

4 结论

利用低能离子束技术,以离子能量 1000eV,剂量为 $3 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 室温下往 p-Si(111) 衬底注入 Fe 离子,样品在真空 400 下热处理 20min. 对原位注入样品进行 AES 测试表明 Fe 的注入深度为 42nm, Fe 含量最高为 34%. XRD 和 XPS 对热处理样品测试分析发现没有形成硅化物及其他新相,表明重掺杂的 Si-Fe 固溶体被制备. 电化学 C - V 法测量了热处理样品载流子浓度随深度的分布,结果发现 Si 重掺杂 Fe 后导电类型从 p 型转为 n 型, Si-Fe 固溶体和 Si 衬底形成 p-n 结,具有整流特性

参考文献

[1] Mahan J E, Geib K M, Robinson G Y, et al Epitaxial films of semiconducting FeSi_2 on (001) silicon. *Appl Phys Lett*, 1990, 56(21): 2126

- [2] Wang Lianwei, Lin Chenglu, Shen Qinwo, et al Reactive deposition epitaxial growth of b- FeSi_2 film on Si(111): In situ observation by reflective high energy electron diffraction. *Appl Phys Lett*, 1995, 66 (25): 3453
- [3] Gao Y, Wong S P, Cheung W Y. Effect of implantation temperature on dislocation loop formation and origin of 1.55- μm photoluminescence from ion-beam-synthesized FeSi_2 precipitates in silicon. *Appl Phys Lett*, 2003, 83(1): 42
- [4] Klasges R, Carbone C, Eberhardt W, et al Formation of a ferromagnetic silicide at the Fe/Si(100) interface. *Phys Rev B*, 1997, 56: 10801
- [5] Endo Y, Kitakami O, Shimada Y. Measurement of perpendicular giant magnetoresistance of Fe/Si. *Appl Phys Lett*, 1998, 72 (4): 495
- [6] Zavaliche F, Wulf W, Xu Hai, et al Suppression of silicide formation in Fe films grown on Si(100). *J Appl Phys*, 2000, 88(9): 5289
- [7] Abe S, Nakayama H, Nishino T, et al Subtracted Auger electron spectra of heavily doped transition-metal impurities in Si. *J Cryst Growth*, 2000, 210: 137
- [8] Sze S M. *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, Canada, 1981: 69
- [9] Tan Zhengquan, Namavar F, Heald S M, et al Silicide formation and structural evolution in Fe-, Co- and Ni-implanted silicon. *Phys Rev B*, 1992, 46(7): 4077
- [10] Abe S, Nakasima Y, Okubo S, et al Auger electron spectroscopy of super-doped Si:M thin films. *Appl Sur Sci*, 1999, 142: 537
- [11] Nakayama H, Ohta H, Kulatov E. Growth and properties of super-doped Si:Mn for spin-photonics. *Physica B*, 2001, 302 ~ 303: 419
- [12] Nakayama H, Ohta H, Kulatov E. Photo-thermal excitation gas-source MBE growth of super-doped Si:Mn for spin-photonics applications. *Thin Solid Films*, 2001, 395: 230
- [13] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Minnesota: Perkin-Elmer corporation, 1978
- [14] Nikolaeva M, Sendova-Vassileva M, Dmova-Malinovska D, et al Iron silicide formed in a-Si:Fe thin films by magnetron co-sputtering and ion implantation. *Vacuum*, 2003, 69: 221
- [15] Nakashima H, Sadoh T, Kitagawa H, et al Diffusion and electrical properties of 3d transition-metal impurity series in silicon. *Materials Science Forum*, 1994, 143/144: 761

Si-Fe Solid Solution Heavily Doped with Fe Prepared by Technique of Low Energy Ion Beam*

Liu Lifeng¹, Chen Nuofu^{1,2}, Zhang Fuqiang¹, Chen Chenlong¹,
Li Yanli¹, Yang Shaoyan¹ and Liu Zhikai¹

(1 Key Laboratory of Semiconductor Materials Science,

Institute of Semiconductors, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(2 National Laboratory of Micro-Gravity, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Fe ions are implanted into p-type Si (111) single crystal by low energy ion beam technique at room temperature with energy of 1000eV and a dose of $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Subsequent annealing is performed at 400 °C under the vacuum condition. Auger electron spectroscopy depth profile of the as-implanted sample indicates that the iron ions are shallowly implanted into the p-type silicon single-crystal substrate and the implantation depth is 42nm. X-ray diffraction measurement shows that there are no other diffraction peaks besides silicon substrate peak in the annealed sample. X-ray photoelectron spectra show that the iron 2p peak of binding energy corresponds to pure iron and suggest that no iron silicide is formed in the annealed sample. All of these results indicate that Si-Fe solid solution heavily doped with Fe is prepared. Electrochemical C-V carrier concentration depth profile indicates that silicon conduction type transfers from p type into n type by heavily doping with iron. A p-n junction is formed between Si-Fe solid solution and silicon substrate and shows rectifying behaviour.

Key words: silicon; iron; low energy ion beam; heavily doping

PACC: 8115J; 7340L; 6170T

Article ID: 0253-4177(2004)08-0967-05

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Nos: 60176001, 60390072), and Special Funds for Major State Basic Research Projects of China (Nos: G20000365, G2002CB311905)

Liu Lifeng male, was born in 1977, PhD candidate. His research activities mainly include magnetic semiconductor materials.

Received 23 July 2003, revised manuscript received 2 December 2004

© 2004 The Chinese Institute of Electronics