

离子束淀积方法制备 GdSi₂ 薄膜*

李艳丽¹ 陈诺夫^{1,2} 周剑平¹ 宋书林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: 采用离子束淀积方法制备了单相 GdSi₂ 薄膜. 用俄歇电子谱仪对样品的成分进行了分析, 用 X 射线衍射方法分析了样品的结构, 并用扫描电子显微镜观察了样品的表面形貌. X 射线衍射分析发现在 400 °C 沉积的样品中仅存在正交的 GdSi₂ 相. 样品在氩气氛中 350 °C, 30min 退火处理后, GdSi₂ 相衍射峰的半高宽变窄, 说明经过退火处理, GdSi₂ 的晶体质量变得更好.

关键词: 离子束淀积; X 射线衍射; GdSi₂

PACC: 6110; 8115

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)08-0972-04

1 引言

人们对过渡族金属硅化物已经做了系统的研究, 并对它的一些重要性质也做了报道^[1], 但有关稀土硅化物的研究还不是很多. 直到近些年来, 稀土硅化物才引起人们的广泛关注. 稀土硅化物由于具有特殊的结构和磁性而成为基础研究的热点. 此外, 稀土硅化物还具有较低的形成温度^[2]、良好的热稳定性以及与硅接触具有低的肖特基势垒 ($0.3 \sim 0.4$ eV)^[3]等特点, 这使稀土硅化物可应用在一些新型的器件上, 如金属基晶体管^[4]和可调型远红外探测器^[5]. 同时稀土硅化物也应用于传统的微电子技术领域如欧姆接触和整流接触, 尤其是最近有关在硅(100)衬底上外延生长稀土硅化物的报道^[6], 为其应用于 CMOS 领域奠定了基础.

目前对于稀土硅化物研究较多的是钬硅化物, 对其表面形貌^[7]、电学性能^[8]、反应机制和扩散动力学^[9]等方面均作了研究. 钐与钬具有相似的化学性质, 钐与硅反应生成钐硅化合物, 但有关钐硅化合物的研究却相对较少. 与钬的二硅化物不同, 钐的二硅化物具有两相, 六方的 GdSi_{1.7}和正交的 GdSi₂.

Hong 等人^[10]发现 GdSi_{1.7}相不稳定, 在一定温度下会转变为正交的 GdSi₂相. 有关钐的二硅化物的文献中, 大多是 GdSi_{1.7}相和 GdSi₂相共同存在^[11-15], 很少有关仅存 GdSi₂相的报道.

本文采用离子束淀积技术在硅衬底上制备了单相的 GdSi₂薄膜. 并用俄歇电子谱和扫描电子显微镜对薄膜的化学成分及表面形貌进行了分析. 用 X 射线衍射仪对样品的结构进行分析, 发现在本实验条件下仅存在正交的 GdSi₂相, 而没有六方的 GdSi_{1.7}相存在.

2 材料制备

作为稀土元素, 钐的化学性质比较活泼, 因此钐与硅反应生成钐硅化合物的晶体质量不但与硅衬底表面的清洁程度有关还与钐元素的纯度有关. 而传统制备稀土硅化物的方法(固相反应和电子束蒸发)不具备元素提纯功能, 因此用这些方法所制备的稀土硅化物的晶体质量不是很好^[9]. 实验中所用的离子束设备是我们自己研制的, 该设备的主要优点就是具有质量分析器, 可提纯离子达到同位素纯度, 同时该设备还具有高真空度、淀积速率可调等优点. 实验所用衬底为磷掺杂

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

李艳丽 女, 1975 年出生, 博士研究生, 从事高 k 材料的研究. E-mail: ylli@red.semi.ac.cn

2003-07-22 收到, 2003-10-09 定稿

© 2004 中国电子学会

的 n 型 Si(100) 基片, 电阻率为 $2\sim 4\Omega\cdot\text{cm}$ 。硅片经标准步骤清洗腐蚀后放入真空室中, 室内真空度约为 10^{-6}Pa 。沉积前先将基片加热到 800°C , 保持 30min, 去除表面的氧化物。实验所用的钆离子是由氯化钆电离产生。钆离子经加速电压引出由质量分析器提纯, 再经减速电压减速到合适的能量, 聚集后沉积到硅衬底上。沉积时衬底温度分别为室温(样品A)和 400°C (样品B), 离子能量为 1000eV , 注入剂量分别为 $5.6\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ 和 $2\times 10^{17}\text{cm}^{-2}$, 沉积过程中离子束流为 $20\sim 40\mu\text{A}$ 。

3 测试与分析

用俄歇电子谱仪测量了样品的表面成分及其成分随深度的变化。所用仪器型号为 PHI-610/SAM, 采用同轴电子枪和 CMA 能量分析器, 能量分辨率为 0.3% , 分析室真空度为 $5.2\times 10^{-7}\text{Pa}$ 。图 1 (a) 和 (b) 分别是样品 A 和样品 B 的表面俄歇谱。从图中可看出样品表面除含有钆元素和硅元素外, 还含有氧元素和碳元素。氧和碳的存在是样品被取出真空室后表面被污染的结果。

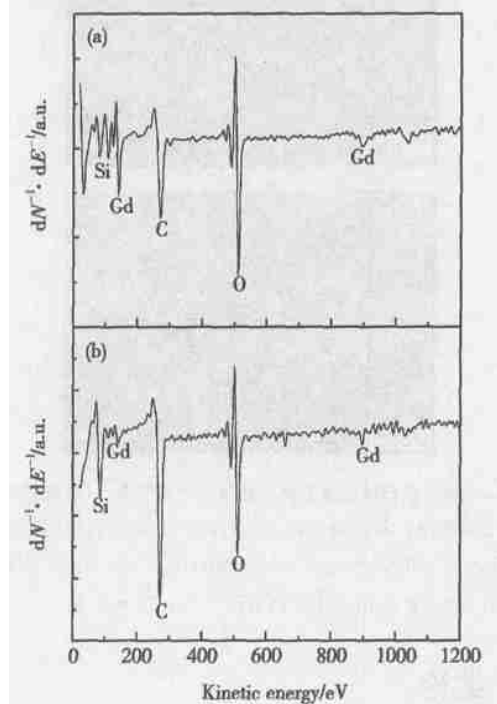


图 1 样品的表面俄歇谱 (a) 样品 A; (b) 样品 B

Fig. 1 Auger spectra at the surface of sample A (a) and sample B (b)

图 2(a) 和 (b) 分别是样品 A 和样品 B 的俄歇深度分布图。从图中可看出在样品 A 和样品 B 的表面氧含量均很高, 说明氧很容易被吸附在样品表面。对比图 2(a) 和 (b), 可看出样品 A 中的氧倾向于穿透薄膜被化学吸附在钆、硅的晶界处。提高衬底温度会使化学吸附的氧原子排出到样品表面, 这有利于钆硅化合物的形成。

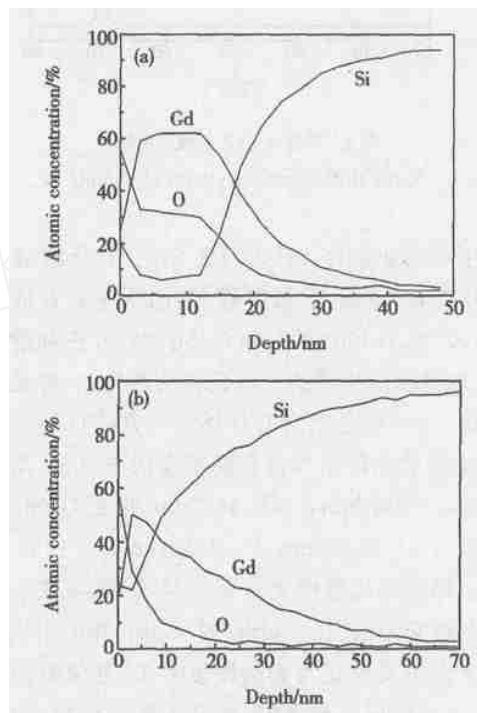


图 2 样品的俄歇深度分布图 (a) 样品 A; (b) 样品 B
Fig. 2 Auger depth profiles of sample A (a) and sample B (b)

在样品 A 和样品 B 的表面钆原子含量较低, 分别为 25% 和 16% , 但在距表面 3nm 处钆原子含量达到最大, 分别为 60% 和 50% 。样品 A 中的钆原子含量比样品 B 高是因为样品 A 的注入剂量高于样品 B。在通常的低能离子沉积方法中所用的离子能量为几十 eV, 而在我们实验中所用的离子能量为 1keV , 这样在样品表面会产生一个浅注入层。根据图 2 可认为由样品表面到 20nm 处为浅注入层, 20nm 到 50nm 为扩散层。

本文还利用 X 射线衍射仪对样品 A 和样品 B 的结构进行分析。图 3 是样品 A 的 X 射线衍射结果。从图中可看出样品 A 中除了硅衬底的峰外没有其他的衍射峰, 这与 Zhou 等人的实验结果相似^[16]。

图 4 中的曲线 a 是样品 B 的 X 射线衍射结果。从图中可看出除了 $\text{Si}(400)$ 和 $\text{Si}(200)$ 衍射峰外样

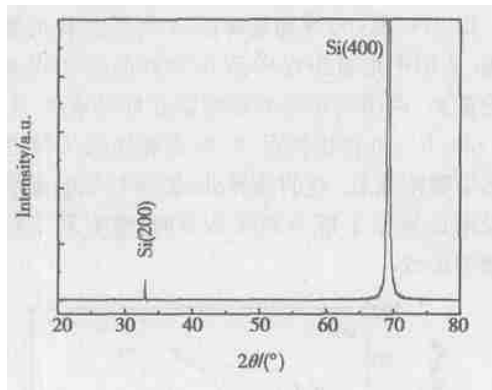


图3 样品A的X射线衍射谱

Fig 3 X-ray diffraction spectrum of sample A

品中仅存在 $GdSi_2$ 的衍射峰, 它们从左到右依次为 $GdSi_2(004)$, $GdSi_2(008)$ 和 $GdSi_2(221)$. 正如前面所述, 钐与硅反应生成的二硅化物有两种, 一种是六方的 $GdSi_{1.7}$, 一种是正交的 $GdSi_2$. 六方的 $GdSi_{1.7}$ 具有 AB_2 类型的晶体结构含有高密度的硅空位, 晶格常数为 $a = 0.3877\text{nm}$, $c = 0.4172\text{nm}$. 正交 $GdSi_2$ 的晶格常数为 $a = 0.409\text{nm}$, $b = 0.401\text{nm}$, $c = 1.344\text{nm}$. $GdSi_{1.7}$ 相的形成温度比较低而且不稳定, 在一定温度下会转变为正交的 $GdSi_2$ 相. $GdSi_2$ 相的出现不但依赖于温度而且还与膜的厚度有关. 在文献[14]中提到, 当薄膜厚度较薄时, 样品主要为正交的 $GdSi_2$ 相; 而在厚度较大的样品中, 主要为六方的 $GdSi_{1.7}$ 相. 在我们的样品中仅存在 $GdSi_2$ 相, 没有发现六方的 $GdSi_{1.7}$ 相, 这与我们所制备的薄膜比较薄有关. 图4中的曲线 *b* 是样品B在流动的氩气氛中350退火30min的X射线衍射结果. 从图中可看出退火后 $Si(200)$ 的衍射峰消失, 这是退火过程中应力释放的结果. 同时, $Si(400)$, $GdSi_2(004)$ 和 $GdSi_2(008)$ 的半高宽分别由退火前的 0.263° , 0.423° 和 0.619° 减小为退火后的 0.071° , 0.227° 和 0.373° ; 说明经过退火处理 $GdSi_2$ 的晶体质量变得更好.

为了了解样品的表面形貌, 本文还利用扫描电子显微镜的二次电子像对样品B及样品B在350退火30min的表面进行了观察. 图5(a)和(b)分别为样品B和样品B退火后的表面形貌. 从图5中可看出样品表面存在许多凹坑, 这种凹坑现象可能是由于离子注入过程中对硅衬底的破坏造成的, 也可能是由于钐金属与硅之间存在界面势垒^[13], 界面势垒阻止钐与硅反应生成硅化物. 图5(a)中凹坑的大小为200~800nm, 退火后凹坑的尺寸有所增大为

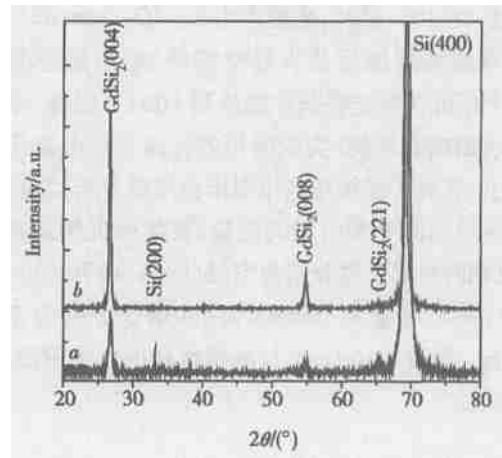


图4 样品B的X射线衍射谱(a)和样品B在350退火30min的X射线衍射谱(b)

Fig 4 X-ray diffraction spectra of sample B (a) and sample B annealed at 350 for 30 min in (b)

300~1000nm. 这说明退火处理后有些凹坑长到了一起尺寸变得更大.

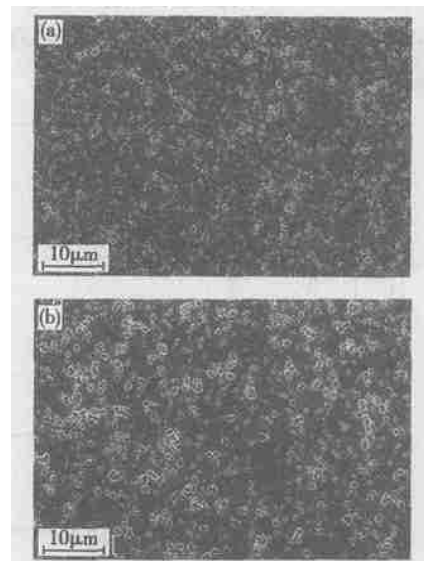


图5 样品在扫描电镜下观察到的表面形貌图 (a)样品B的表面形貌图; (b)样品B在350退火30min的表面形貌图

Fig 5 SEM images of topography of sample B (a) and sample B annealed at 350 for 30 min in (b)

4 结论

本文采用具有质量分析功能的离子束淀积方法在n型硅基片上制备了 $GdSi_2$ 薄膜. 在衬底温度为400的样品中仅存在正交的 $GdSi_2$ 相, 而没有发现六方的 $GdSi_{1.7}$ 相. 退火处理后 $GdSi_2$ 的半高宽变窄, 说明经过退火处理 $GdSi_2$ 的结晶质量变得更好.

参考文献

- [1] Tu KN, Mayer JW. Thin films interdiffusion and reactions New York: John Wiley & Sons, 1978
- [2] Thompson R D, Tsaur B Y, Tu K N. Contact reaction between Si and rare earth metals Appl Phys Lett, 1981, 38 (7): 535
- [3] Norde H, De Sousa Pires J, d'Heurle F, et al The Schottky-barrier height of the contacts between some rare-earth metals (and silicides) and p-type silicon Appl Phys Lett, 1981, 38 (11): 865
- [4] Tiren J, Magnusson U, Rosling M, et al An improved silicon p-channel MESFET with a BF₂ implanted thin channel and ErSi₂ gate Solid-State Electron, 1989, 32(11): 993
- [5] Sagnes I, Campidelli Y, Vincent G, et al Tunable infrared photoemission sensor on Si using epitaxial ErSi₂/Si heterostructures Mater Sci Eng B, 1993, 21(3): 312
- [6] Travlos A, Salamouras N, Boukos N. Growth of rare earth silicides on silicon J Phys Chem Solids, 2003, 64(1): 87
- [7] Lau S S, Pai C S, Wu C S Surface morphology of erbium silicide Appl Phys Lett, 1982, 41(1): 77
- [8] Tsamakis D, Vlachos M, Travlos A, et al Electrical properties of crystalline Er and Dy silicide layers Thin Solid Films, 2002, 418(2): 211
- [9] Knapp J A, Picraux S T, Wu C S, et al Kinetics and morphology of erbium silicide formation J Appl Phys, 1985, 58 (10): 3747
- [10] Hong S M, Vantomme A, Wu M F. Growth and electrical characterization of GdSi₂ epilayers formed by channeled ion beam synthesis J Appl Phys, 2002, 91(6): 3664
- [11] Wu M F, Vantomme A, Pattyn H, et al Crystalline quality and phase stability of hexagonal GdSi₂ layers formed by channeled ion-beam synthesis Appl Phys Lett, 1996, 68 (23): 3260
- [12] Lee D, Kim S Formation of hexagonal Gd disilicide nanowires on Si(100). Appl Phys Lett, 2003, 82(16): 2619
- [13] Youn C J, Jungling K, Grannemann W W. Microstructural and electrical properties of gadolinium silicide J Vac Sci Technol A, 1988, 6 (4): 2474
- [14] Molnár G, Geröcs I, Pető G, et al Thickness-dependent formation of Gd-silicide compounds J Appl Phys, 1988, 64 (12): 6746
- [15] Jin S, Bender H, Wu M F, et al Epitaxial growth of Gd silicides prepared by channeled ion implantation J Appl Phys, 1997, 81(7): 3103
- [16] Zhou J P, Chen N F, Zhang F Q, et al Gd_xSi grown with mass-analyzed low energy dual ion beam epitaxy technique J Cryst Growth, 2002, 242(3): 389

Fabrication of GdSi₂ Films by Ion-Beam Deposition*

Li Yanli¹, Chen Nuofu^{1,2}, Zhou Jianping¹, Song Shulin¹, 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 Microgravity Laboratory, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract Single-phase gadolinium disilicide is fabricated by a technique of ion-beam deposition. The composition of samples is investigated by Auger electron spectroscopy. The structure of samples is analyzed by X-ray diffraction and the surface morphology is investigated by scanning electron microscopy. X-ray diffraction indicates that only orthorhombic GdSi₂ phase is found in the sample deposited at 400 °C. After annealing at 350 °C for 30 min in an Ar atmosphere, the full width at half maximum of GdSi₂ becomes narrower. It indicates that the GdSi₂ is crystallized better after annealing.

Key words: ion-beam deposition; X-ray diffraction; gadolinium disilicide

PACC: 6110; 8115

Article ID: 0253-4177(2004)08-0972-04

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (No. 60176001), the Major State Basic Research Development Program of China (Nos. G20000365, G2002CB311905)

Li Yanli female, was born in 1975, PhD candidate. She is engaged in the research on high-*k* dielectric materials.

Received 22 July 2003, revised manuscript received 9 October 2003

© 2004 The Chinese Institute of Electronics