低能离子束方法制备 Fe 组分渐变的 Fe-Si 薄膜

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 100083)

摘要:利用质量分离的低能离子束技术,获得了 Fe 组分渐变的 FerSi 薄膜。利用俄歇电子能谱法(AES)、X 射线衍射法(XRD)以及 X 射线光电 子能谱法(XPS)测试了薄膜的组分、结构特性。测试结果表明,在室温下制备的 FerSi 薄膜呈非晶态。非晶薄膜在 400 下退火 20 min 后晶化, 没有 Fe 的硅化物相形成。退火后 FerSi 薄膜的 Fe 组分从表面向内部逐渐降低。

关键词:低能离子束;硅;铁;薄膜 中图分类号:TN304.7 文献标识码:A 文章编号:0258-7076(2004)03-0558-05

稀磁半导体 (Diluted magnetic semiconductor,简称 DMS),兼具半导体和磁体特性,具有许多新的物理效应,可以制成各种新型的功能器件,在磁传感器、磁记录以及未来的量子计算和通讯领域都有很好的应用前景^[1~4]。对于 DMS 的研究主要是基于 - 族和 - 族化合物半导体的 DMS, -

族 DMS 有 GaMnAs^[5], GaMnN^[6]等, - 族 DMS 有 CdMnTe^[7]和 ZnMnTe^[8]等。一直以来对于基于 族半导体 Ge, Si 的 DMS 的研究比较少。最近对于 Ge 基 DMS 的研究已经取得了很大进展, Mn 含量 为 6 %的体单晶锗的居里温度达到了 285 K^[9], 掺 Cr 和 Fe 的体单晶锗的居里温度分别达到了 126 K^[10]和 233 K^[11]。Si 基 DMS 的研究也已经受到 人们的重视。Si 工艺已经非常成熟, Si 基 DMS 器 件容易实现和当前的集成电路技术相结合。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的与自旋有关的 现象, 这是非常有意义的。

由于磁性过渡族金属杂质在 Si 中的平衡固溶 度很低,并且很容易和 Si 反应形成过渡金属硅化 物^[12], Si 基 DMS 的制备非常困难。为了制备高掺 杂磁性离子浓度的硅,只有采用非平衡生长技术 才能实现。目前利用激光熔蒸的分子束外延法 (LAMBE)^[13]和气源分子束外延法(GSMBE)^[14]制备 了掺杂浓度达到百分之几的 Si 基稀磁半导体。高 能离子注入方法也是一种非平衡生长方法,它的 优点是生长成本低。然而注入的高能离子将严重 破坏样品的晶格结构需要很高温度的热处理来恢 复,在高温热处理过程中很难避免第二相的产生。 采用低能离子束技术可以有效克服高能离子注入 的缺点^[15]。由于其离子能量较低,离子的注入深 度低,对晶格结构破坏小,恢复晶格所需的热处理 温度较低可有效避免第二相的产生。

本文报道利用低能离子束技术制备了 Fe 组分 从表面向内部逐渐变化的 Fe-Si 固溶体薄膜。

- 1 材料制备
- 1.1 实验设备

实验设备采用具有质量分离的低能离子束系统。源材料在离子源中离化后,用高压抽出形成离 子束,经磁质量分析器提纯后,通过输运管道,在 超高真空的靶室内,减速后以较低的动能直接以 离子的形式淀积在衬底材料表面,实现薄膜的淀 积生长。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。在超高真空条件下可制备出其他工艺不易 实现、难提纯、难化合和易氧化的特殊材料。本台

收稿日期: 2003 - 09 - 30;修订日期: 2003 - 12 - 30

基金项目:国家自然科学基金(60176001;60390072),国家重大基础研究计划资助项目(G20000365,G2002CB311905) 作者简介:刘力锋(1977-),男,河北元氏人,博士研究生

^{*} 通讯联系人 (E-mail: lfliu @red.semi.ac.cn)

设备的结构和工作原理可参见文献[16]。该设备基 本性能参数为: 靶室静态真空度为 5.3 ×10⁻⁸ Pa; 靶室动态真空度为 1.2 ×10⁻⁵ Pa;离子能量为 30~ 1000 eV(连续可调);可分选原子量为 1~207(H~

Pb);衬底温度为0~800。

1.2 样品生长

样品衬底为 p 型(111) 硅单晶片, 电阻率约为 2~4 cm,为除去衬底表面的污物、重金属离子 和氧化物,在实验之前对 Si 衬底进行清洗和腐蚀。 清洗按照去离子水、无水已醇、丙铜、四氯化碳的 步骤进行超声清洗,每步进行超声清洗 5 min,然 后再按相反的步骤进行超声清洗。样品清洗后在 10%的 HF 稀溶液中腐蚀 30 s 后取出。将清洗腐蚀 好的 Si 单晶片通过机械手送入真空室, 样品制备 前先对 Si 衬底片在 800 温度下加热 30 min.进一 步清除表面的氧化层。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。 样品1制备时衬底温度为室温,离子能量为1000 eV,离子剂量为 3 ×10¹⁷ cm⁻²,注入过程中离子束 流为~150 µA。样品1的一部分经带自动温度控制 仪的退火炉真空下退火,退火温度为400 ,时间 为 20 min。退火后的样品为样品 2。

2 测试与分析

2.1 组分分析

对样品进行 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 PHF610/ SAM。图1(a),(b)分别是样品1和2的表 面 AES 谱,图2(a),(b)分别是样品1和2的AES 深度成分分析图。表面AES 谱表明样品1和2表面 都含有元素 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,O是由于衬底取出生长 室后被氧化造成的。从样品的深度成分图可看出C 和O仅存在于样品表面,它们的原子百分含量都 随深度增加迅速下降。从样品1的深度成分图可 知,在3 nm处 Fe 含量达到最大值34%然后随深度 增加逐渐减小,在35 nm 后基本保持不变。样品2 中的 Fe 含量在表面处最高为46%,然后随深度增 加逐渐下降,深度约为35 nm 后基本保持不变。同 时看出样品2中 Fe 组分单调下降表明在退火后的 样品中没有发生 Fe 的偏聚现象。样品 2 表面的 Fe 含量比样品 1 表面的要高。样品 2 是样品 1 经退火 后获得的,退火过程使得注入 Si 中的 Fe 向样品表 面扩散导致样品表面的 Fe 含量增高。这种现象的 产生是由于 Fe 离子注入引起的晶格损伤在退火恢 复过程中 Fe 杂质进行重新分布的结果。样品中 Fe 组分随深度的增加逐渐单调下降,在 35 nm 深度后 样品中的 Fe 含量已经很低,超出了 AES 的测量精 度范围。样品 35 nm 深度范围内可看作是 Fe 组分 逐渐变化的 Fe-Si 薄膜。根据样品的制备条件,在 室温下往 Si 中浅注入 Fe 再进行退火处理后获得了 Fe 组分含量从表面向内部逐渐减小的 Fe-Si 薄膜。 经过退火处理后样品中的 Fe 离子向样品表面扩散 致使样品表面的 Fe 含量增高。

2.2 结构分析

在 Si-Fe 的二元相图中有很多种相结构,包括 Fe₃Si,FeSi,FeSi₂ 以及 Fe 和 Si 的固溶相等。为分 析注入 Fe 后的 Si 样品中的相结构,对样品进行了 XRD 测试,采用设备是日本 Rigaku 公司的 X 射线



Fig. 1 Auger electron spectroscopy spectra at surface of samples

100 (a) Si Atomic concentration/% 80 60 40 $20 \cdot$ Fe 0 0-10 15 20 25 30 35 40 Depth/nm 100 (b) Si Atomic concentration/% 80-60-40 20-Fe θ. 25 30 35 10 15 20 40 Depth/nm 图 2 样品的 AES 深度成分分析图 (a) 样品 1; (b) 样品 2

Fig. 2 Auger electron spectroscopy depth profile for samples

衍射仪, 使用的是 Cu K 辐射。图 3 中(a), (b) 分 别是样品 1 和 2 的 XRD 结果图。从图 3(a) 中发现, Si(111)的衬底峰的半高宽很宽且强度很弱,呈现 包络状,除衬底峰外没有第二相产生。因此,样品 1 形成的是非晶态的 Fe-Si 合金结构。从图 3(b) 可 看到样品 2 中也只有 Si (111) 的衬底衍射峰, 没有 发现其他如 Fe 以及 Fe 的硅化物等相的衍射峰。同 时 Si (111) 衍射峰的强度增强,半高宽变窄,表明 薄膜发生晶化现象,因此认为样品2形成的是 Fe-Si 固溶体薄膜结构。然而, Fe 和 Si 很容易结合形 成 Fe 的硅化物相,在 XRD 中没有发现硅化物,并 不能完全确定样品中没有 Fe 硅化物的形成。由于 从 XRD 分析中了解的信息有限,为进一步了解 Fe 在 Si 中的状态,利用 X 射线光电子能谱法(XPS)对 样品 2 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 3 min 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(a), (b) 分别示出了样品 2 的 Si2p 和 Fe2p 的 XPS 谱。从图 4(a) 中看出, Si2p 分裂为 2 个峰, 表 明样品 2 中 Si 分别处于两种不同的化学环境。束 缚能在 99.5 eV 的峰对应于 Si2p 峰, 另一个峰的束 缚能位于 102.2 eV, 处于 Si 的金属硅化物和 SiO2 之间。这是 Si 周围有 Fe 和 O 作用的一般效应^[17]。 图 4(b) 示出了 Fe2p 的 XPS 谱, Fe2p_{1/2}峰位于 720.0 eV, Fe2p_{3/2}峰的位置位于 707 eV, 对应于零价 Fe 的峰^[18], 如果 Fe 和 Si 形成硅化物, 那么 Fe2p_{3/2}的 峰位会向高能端产生 $0.2 \sim 0.5$ eV 的化学位移^[19], 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 Fe2p3/2峰的左侧稍微向高 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 XRD 结合 XPS 分析 结果可认为样品 2 确实为 Fe-Si 的固溶体薄膜。



3 结 论

利用低能离子束技术,以离子能量 1000 eV, 剂量为 3 ×10¹⁷ cm⁻²往 p-Si (111) 单晶衬底注入 Fe 离子,衬底温度为室温时制备了非晶态 Fe-Si 合金 薄膜。非晶 Fe-Si 合金薄膜经 400 下 20 min 热退 火后发生晶化形成了 Fe 含量从表面向内部逐渐减 小的 Fe-Si 固溶体薄膜。

参考文献:

- Fiederling R, Keim M, Reusher G, et al. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode [J]. Nature, 1999, 402: 787.
- [2] Ohno Y, Young D K, Beschoten B, et al. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure [J]. Nature, 1999, 402: 790.
- [3] Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic [J]. Science, 1998, 281: 951.
- [4] Ueda K, Tabata H, Kawai T. Magnetic and electric properties of transition metal-doped ZnO films [J]. Appl. Phys. Lett., 2001,

79:988.

- [5] Ohno H, Shen A, Matsukura F, et al. (Ga, Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs [J]. Appl. Phys. Lett., 1996, 69: 363.
- [6] Reed M L , El-Masry N A , Stadelmaier H H , et al. Room temperature ferromagnetic properties of (Ga , Mn) N [J]. Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79: 3473.
- [7] Haury A, Wasiela A, Arnoult A, et al. Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulationdoped CdMnTe quantum wells [J]. Phys. Rev. Lett., 1997, 79: 511.
- [8] Liu X, Bindley U, Sasaki Y, et al. Optical properties of epitaxial ZnMnTe and ZnMgTe films for a wide range of alloy compositions [J]. J. Appl. Phys., 2002, 91: 2859.
- [9] Sunglae Cho, Sungyoul Choi, Soon Cheol Hong, et al. Ferromagnetism in Mn-doped Ge [J]. Phys. Rev. B, 2002, 66: 033303.
- [10] Sungyoul Choi, Soon Cheol Hong, Sunglae Cho, et al. Ferromagnetism in Cr-doped Ge [J]. Appl. Phys. Lett., 2001, 81: 3606.
- [11] Sungyoul Choi, Soon Cheol Hong, Sunglae Cho, et al. Ferromagnetic properties in Cr., Fe-doped Ge single crystals [J]. J. Appl. Phys., 2002,93: 7670.
- Tan Zhengquan, Namavar F, Heald S M, et al. Silicide formation and structural evolution in Fe⁻, Co⁻, and Ni-implanted silicon [J].
 Phys. Rev. B, 1992, 46(7): 4077.
- [13] Abe S, Nakasima Y, Okubo S, et al. Auger electron spectroscopy of super-doped Si :Mn thin films [J]. Appl. Sur. Sci., 1999, 142: 537.
- [14] Hiroshi Nakayama, Hitoshi Ohta, Erkin Kulatov. Growth and properties of super-doped Si: Mn for spin-photonics [J]. Physica B, 2001,302 - 303: 419.
- [15] Zhang Fuqiang, Chen Nuofu, Liu Xianglin, et al. (Ga, Mn, N) compounds growth with mass-analyzed low energy dual ion beam deposition [J]. J. Crystal Growth, 2003, 252: 202.
- [16] Qin F, Wang X, Liu Z. Construction and applications of a dual mass selected low-energy ion beam system [J]. Rev. Sci. Instru, 1991, 62(10): 2322.
- [17] Zhou Jianping, Chen Nuo-fu, Zhang Fuqiang, et al. GdxSi growth with mass-analyzed low energy dual ion beam epitaxy technique [J].
 J. Crystal Growth, 2002, 242: 389.
- [18] Wagner C D, Riggs W M, Davis L E. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Perkin-Emer Corporation, 1978.
- [19] Nikolaeva M, Sendova Vassileva M, Dimova Malinovska D, et al. Iron silicide formed in a Si :Fe thin films by magnetron co-sputtering and ion implantation [J]. Vacuum, 2003, 69: 221.

Iron Content Gradually Variational Fe-Si Film Prepared by

Low Energy Ion Beam Method

Liu Lifeng^{1*}, Chen Nuofu^{1,2}, Zhang Fuqiang¹, Chen Chenlong¹, Li Yanli¹, Yang Shaoyan¹, Liu Zhikai¹ (1. Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China; 2. National Laboratory of Micro-Gravity, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Iron content gradually variational Fe-Si film was prepared by low energy ion beam method. The compositional and structural properties of the Fe-Si film were analyzed by Auger electron spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy and X-ray photoemission spectroscopy. The measurement results show that the Fe-Si film prepared at room temperature is amorphous. The amorphous **Key words:** low energy ion beam; silicon; iron; film

film is crystallized after as-implanted sample was annealed at 400 for 20 min and no iron silicides are formed. The iron content of the annealing Fe-Si film gradually decreases from the surface of sample to the inside of sample. Iron content gradually variational Fe-Si solid solution film was prepared.

朗讯贝尔实验室发明用"纳米草 "来控制液体

贝尔实验室科学家最近发明了一种全新的液体控制技术。新技术可以通过将电荷作用于经特殊处理 的、形状类似草叶的硅表面控制液体的流动,其中每根"草叶"仅为纳米级大小,"纳米草"技术允许水滴与 表面以一种新方式相互作用,从而使精确控制效果成为可能。其潜在应用领域包括用于大型计算机的集成 电路冷却、用于光通信的新型光子器件以及体积小巧、价格低廉的芯片上的实验室 (lab-on-a-chip)传感器模 块等。