

文章编号: 0258-7025(2006)09-1277-05

脉冲激光沉积 β -FeSi₂/Si(111) 薄膜的工艺条件

周幼华^{1,2}, 陆培祥¹, 龙 华¹, 杨 光¹, 郑启光¹

(¹ 华中科技大学激光技术国家重点实验室, 武汉光电国家实验室, 湖北 武汉 430074)
² 江汉大学物理与信息工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要 用 FeSi₂ 合金靶作为靶材, 采用准分子激光沉积法在 Si(111) 单晶基片上制备了单相的 β -FeSi₂ 薄膜, 并将飞秒脉冲激光沉积法 (PLD) 引入到 β -FeSi₂ 薄膜的制备工艺中; 用 X 射线衍射仪 (XRD), 场扫描电镜 (FSEM), 能谱仪 (EDS), 紫外可见光光谱仪研究了薄膜的结构、组分、表面形貌和光学性能。基片温度为 500 °C, 采用 KrF 准分子脉冲激光沉积法可获得单相的 β -FeSi₂ 薄膜。衬底温度为 550 °C 时, β -FeSi₂ 出现迷津状薄层。采用飞秒脉冲激光法 β -FeSi₂ 薄膜的合成温度比准分子脉冲激光沉积法制备温度低 50~100 °C; 薄膜的晶粒分布均匀连续, 没有微米级的微滴; 飞秒脉冲激光沉积效率比准分子激光的高 1000 倍以上, 是一种快速高效的 β -FeSi₂ 薄膜沉积技术。

关键词 薄膜; β -FeSi₂; 脉冲激光沉积法; 飞秒激光

中图分类号 O 484.1 文献标识码 A

β -FeSi₂/Si(111) Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

ZHOU You-hua^{1,2}, LU Pei-xiang¹, LONG Hua¹, YANG Guang¹, ZHENG Qi-guang¹

(¹ State Key Laboratory of Laser Technology and Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China)
² Physics & Information School of Jiangnan University, Wuhan, Hubei 430056, China)

Abstract The even single phase β -FeSi₂ thin films were prepared by femtosecond pulsed laser deposition (PLD) on Si(111) wafers at different temperature using an FeSi₂ alloy target, and excimer (nanosecond) PLD was introduced to prepared β -FeSi₂ thin films also. X-ray diffraction (XRD), field scanning electron microscopy (FSEM), energy disperse spectroscopy (EDS), ultraviolet-visible spectra photometer were used to characterize the structure, composition and morphology of the films. The micro drop appeared in the both samples prepared by nanosecond PLD at 500 °C and 550 °C, the maze surface appeared in the surface of the sample prepared at 550 °C. The single phase β -FeSi₂ thin films were gained by femtosecond PLD below 400 °C, but the proper temperature of nanosecond PLD was 500 °C; The β -FeSi₂ thin films prepared by femtosecond PLD were free of micro drop, the deposition efficiency at unit average laser power in the process of depositing β -FeSi₂ thin films by the femtosecond PLD system was 1000 times over that of the nanosecond PLD system.

Key words thin films; β -FeSi₂; pulsed laser deposition; femtosecond laser

1 引 言

具有半导体性质的 β -FeSi₂ 薄膜的研究始于 20 世纪 80 年代中期, 从那时开始在 Si 基片上实现 β -

FeSi₂ 的异质结外延便成为一个重要的研究方向。许多学者尝试采用各种方法制备 β -FeSi₂ 半导体材料, 其中主要有电子束蒸发、离子束溅射、离子束注

收稿日期: 2006-01-16; 收到修改稿日期: 2006-03-16

基金项目: 武汉市青年晨光计划(20035002016-15)资助项目。

作者简介: 周幼华(1969—), 男, 湖北嘉鱼人, 华中科技大学博士研究生, 主要从事激光与物质相互作用、功能材料的研究。

E-mail: yhzhou @jhun. edu. cn

导师简介: 陆培祥(1965—), 男, 浙江嘉兴人, 华中科技大学特聘教授, 博士生导师, 主要从事激光与物质相互作用的研究。

E-mail: lupeixiang@mail. hust. edu. cn

入、分子束外延(MBE)、反应沉积外延(RDE)、金属有机化合物气相沉积(MOCVD)等^[1~6]。脉冲激光沉积法(PLD)被用来制备 β -FeSi₂ 半导体薄膜的报道相对较少。已有的报道多采用纳秒脉冲激光器作为激光源,所制备的薄膜表面存在大量的微米级的微滴(micro drop),有的甚至是不连续的颗粒膜^[5~7]。这些微滴是纳秒脉冲激光沉积技术难以克服的缺陷,是制约脉冲激光沉积技术应用的瓶颈。

近年来,飞秒激光系统被引入到脉冲激光沉积固体薄膜的制备工艺中。飞秒脉冲激光沉积和纳秒脉冲激光沉积相比,在沉积过程中由于飞秒激光的超短脉冲,激光光斑的大小和能量密度变得不再敏感。这是因为飞秒激光的功率密度远高于材料剥离的阈值功率密度,飞秒激光与靶材的相互作用主要以多光子电离为主,沉积过程中的热扩散效应比纳秒脉冲激光沉积要弱得多。目前,在国内外公开报道中,采用飞秒脉冲激光沉积的薄膜只有 TiN, BN, ZnO, SnO₂ 和华中科技大学陆培祥等制备的 Bi₄Ti₃O₁₂, β -FeSi₂ 薄膜^[8~12]。

本文报道了华中科技大学激光国家重点实验室研究小组,采用 KrF 准分子脉冲激光沉积法和飞秒脉冲激光沉积制备单相 β -FeSi₂ 薄膜,研究了不同基片温度对脉冲激光沉积法技术在 Si(111)基片上生长单相 β -FeSi₂ 薄膜的条件。薄膜的结构用带有薄膜附件的 X 射线衍射(XRD)分析,薄膜的表面形貌和组分用场发射扫描电镜(FSEM Sirion 200 FEI)及其电子能谱(EDS)附件观察,薄膜的光学性质用 Uv-3310(Hitachi)紫外可见光光谱仪测量。

2 实验结果和分析

采用通用型的脉冲激光沉积镀膜机,用一台 KrF 准分子激光器或钛宝石飞秒激光器作为激光源,采用曲率半径为 50cm 的凸透镜聚焦。KrF 准分子激光器单脉冲能量输出波长 248 nm,脉宽 28 ns,重复频率 3 Hz,最大输出单脉冲能量 180 mJ;靶面上光斑大小保持为约 0.5 mm × 0.7 mm,相应的最大能量密度为 51.4 J/cm²;最大峰值功率密度可达 1.84 × 10⁹ W/cm²。钛宝石飞秒激光器的输出波长为 800 nm,脉宽 50 fs,重复频率 1000 Hz,最大输出单脉冲能量 2 mJ;相应的最大能量密度为 1.4 J/cm²,最大峰值功率密度可达 1.14 × 10¹³ W/cm²。采用 FeSi₂ 合金作为靶材,靶材中粒子数比 Fe:Si 按 1:2,误差小于 1%;激光束与

靶面成 45°角。

2.1 准分子激光器沉积 β -FeSi₂ 薄膜的制备

采用 p 型 Si(111) (8~13 $\Omega \cdot \text{cm}$)作为基片,真空室气压小于 3.0 × 10⁻⁴ Pa,基片表面温度分别保持在设定温度 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C,温控精度可达 ±0.5 °C,并以 10 r/min 的速度旋转基片,沉积时间为 60 min。获得的薄膜样品在原设定的沉积温度下,原位热处理 30 min 后自然冷却到室温后,对薄膜样品作进一步分析测试。

2.2 薄膜的 X 射线衍射分析

用 X 射线衍射仪的薄膜附件,在室温下分析准分子脉冲激光沉积的 β -FeSi₂/Si(111) 薄膜样品,实验结果如图 1。对照粉末卡发现,基片温度为 500 °C 和 550 °C 的样品 X 衍射图中,能清晰地看到 β -FeSi₂ 的 (202), (220), (040), (422) 和 (133) 衍射峰;450 °C 和 600 °C 样品的 X 衍射图中只有微弱的 (202), (220), (040) 和 (422) 衍射峰。所有的 4 个样品在仪器的精度范围内,没有发现 Si, Fe 的单质衍射峰,也没有发现其他中间相的硅铁化合物的衍射峰,只有 β -FeSi₂ 的衍射峰。由于采用小角度掠射,衍射曲线中没有观测到 Si(111)基片的特征峰。图 1 的结论说明,基片温度在 450~600 °C 的范围内,沉积物是单相的 β -FeSi₂ 薄膜。可以看出,在该条件下沉积 β -FeSi₂ 薄膜,500 °C 和 550 °C 之间是适宜的温度。

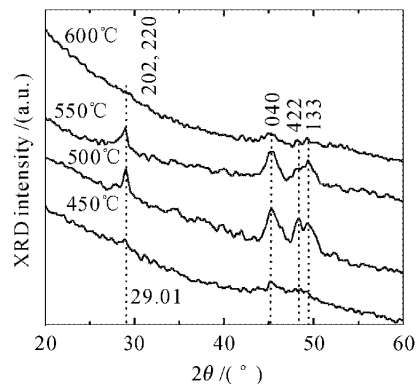


图 1 准分子激光沉积的 β -FeSi₂ 薄膜的 X 射线衍射图
Fig.1 XRD pattern of the β -FeSi₂ thin films deposited by nanosecond PLD on Si(111) at different temperatures

2.3 场扫描电镜分析

图 2 是准分子脉冲激光在 Si(111)衬底上沉积的 β -FeSi₂ 薄膜的场扫描电镜(FSEM)照片。图 2(a)的基片温度为 500 °C,图 2(b)的基片温度为 550 °C。两个样品的表面背景均为深灰色,深灰色

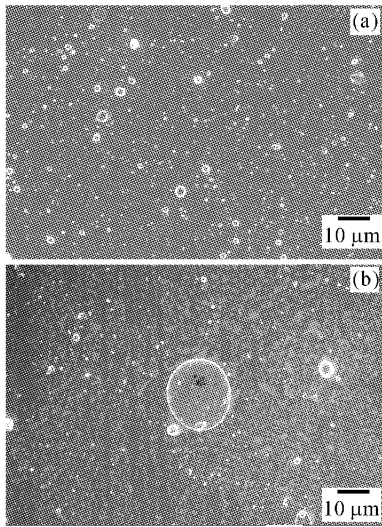


图 2 准分子脉冲激光沉积的 β -FeSi₂ 薄膜的场扫描电镜照片

Fig. 2 FSEM images of the β -FeSi₂ thin films prepared by nanosecond PLD

占据了大片区域。两个样品的表面均有大量的大小不一的颗粒呈小岛状分布,大的有几个微米,小的几十个纳米,小岛之间的间距也是10 μ m级的;这些小岛是水滴状的,说明在准分子激光沉积 β -FeSi₂ 薄膜过程中存在靶材的熔化过程。这些小岛状的沉积物是熔化的微滴溅射到衬底上凝固后留在基底表面。500 $^{\circ}$ C样品则只有岛状分布,而550 $^{\circ}$ C样品的背景分布着淡淡的迷津状薄层,且小岛有扩散的痕迹。

2.4 薄膜的组分分析

为了弄清图 2 中不同特征形貌的成分,利用场扫描电镜的能谱附件分析了基片温度为500 $^{\circ}$ C样品的沉积物的元素组分。测量区域的选择为视场中有代表性的形貌,采用点取样模式测量,如图 3 中 a, b, c, d 所示,分别取自不同大小的颗粒和背景,沉积物的组成元素的测量结果见表 1。能谱的测量结果表明深灰色背景为 Si 基片,明亮的区域含有靶材中才有的铁元素,对照 X 射线衍射的结果(图 1)可以

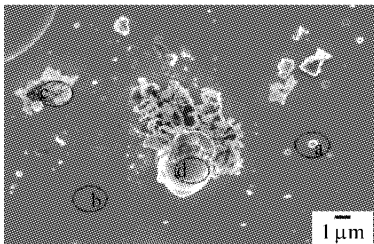


图 3 表 1 中能谱测试区域示意图

Fig. 3 Test area of EDS marked just as table 1

判断明亮的区域是 β -FeSi₂ 薄膜或晶粒。能谱的测量结果中 Si 与 Fe 原子比都比 2 大许多,这是由衬底的硅元素引起的;没有检测到 O 元素的特征峰,说明沉积物中氧化物的含量低。

表 1 沉积物各元素含量表

Table 1 Concentration of Fe and Si at different areas on the deposit

Elements	Areas			
	a	b	c	d
Si K	85.11	100.00	89.12	70.18
Fe K	14.89	<1	10.48	29.82

综合 X 射线衍射的特征衍射峰、薄膜的场扫描电镜的表面形貌图和能谱的结论,可以作出如下假设:衬底温度为500 $^{\circ}$ C时,沉积物与基底间的作用不明显,衬底温度为550 $^{\circ}$ C时,沉积物与基底间的扩散显著。图 2 所示的迷津状薄层是沉积物与基底之间相互扩散的证据。

2.5 薄膜的光学性质

采用紫外可见光谱仪测量薄膜的反射率随入射波波长的变化,结果如图 4 所示,550 $^{\circ}$ C的样品在260~360 nm区域存在一个矩形窗口区;500 $^{\circ}$ C的样品在360 nm存在一个 V 型窗口区,并且 V 型的底与前者的窗口的长波边缘重合。考虑到薄膜干涉,反射的极小值的窗口对应于薄膜干涉引起的增透效应,矩形区域薄层的厚度的梯度分布导致了窗口区的出现。V 型窗口区可能是岛状颗粒引起的。

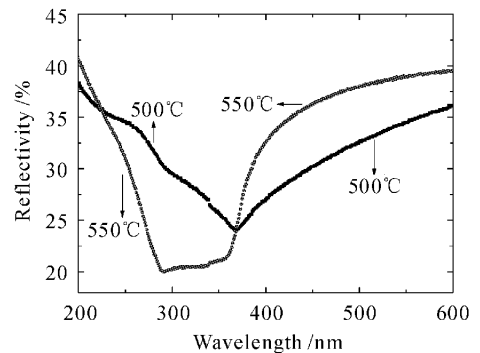


图 4 准分子脉冲激光沉积的 β -FeSi₂ 薄膜的反射光谱图

Fig. 4 Reflectivity pattern of the β -FeSi₂/Si(111) deposited by nanosecond PLD

可计算出薄膜的光学厚度约为窗口处对应波长的 1/4,则550 $^{\circ}$ C样品薄层的光学厚度在 60~90 nm 之间,而微米级小岛的典型光学厚度约为 90 nm,对

应薄膜的最大厚度。

可以粗略地估算出,采用上述工艺要得到连续均匀的、厚度在100 nm左右的 β -FeSi₂薄膜,激光的沉积效率需要提高2个数量级,相当于脉冲激光的重复频率和沉积时间分别同时提高10倍。在实际应用中,为了沉积一片50 cm大小厚度在100 nm左右的薄膜,让激光器单脉冲能量保持在180 mJ,重复频率30 Hz,持续10 h难以保证工艺的重复性,经济上也不划算。即便如此,由于准分子脉冲激光束聚焦在靶材上,所引起的微爆炸是微滴起源。在这一过程中既有电离,也伴随有熔化、气化等热过程出现,实验中难以消除微米级的大颗粒^[5,6]。

2.6 飞秒脉冲激光沉积 β -FeSi₂薄膜

为了便于和KrF准分子激光器比较,采用钛宝石飞秒激光器,输出单脉冲能量0.5 mJ;平均功率与样品制备过程中准分子激光沉积相同,均为0.5 W,沉积时间为10 min,除此以外其他条件与准分子激光沉积相同。在Si(111)基片上,分别在350 °C,400 °C,500 °C,550 °C的衬底温度下沉积 β -FeSi₂薄膜。所得薄膜样品的X射线衍射图见图5。

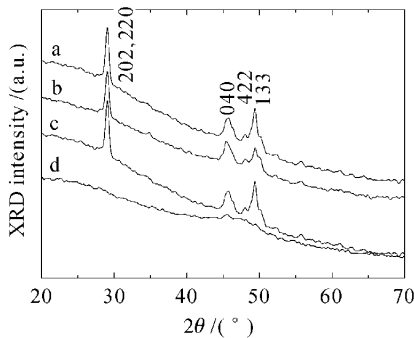


图5 飞秒激光沉积的 β -FeSi₂薄膜的X射线衍射图
Fig. 5 XRD pattern of the β -FeSi₂/Si(111) deposited by femtosecond PLD
a. 550 °C; b. 500 °C; c. 400 °C; d. 350 °C

基片温度为400 °C,500 °C和550 °C的样品X射线衍射图中能清晰地看到 β -FeSi₂的(202), (220), (040), (133)和(422)衍射峰;350 °C样品的X射线衍射图中只有微弱的(040), (511)和(422)衍射峰;所有的4个样品在仪器的精度范围内,均没有发现Si,Fe的单质衍射峰,也没有发现其他中间相的硅铁化合物的衍射峰,只有 β -FeSi₂的衍射峰。这说明,基片温度在400 °C的低温下,采用飞秒脉冲激光作为沉积源即可获得单相的 β -FeSi₂薄膜,比准分子脉冲激光沉积法制备温度低50~100 °C。

图6为飞秒激光(50fs)在衬底温度为500 °C时,在Si(111)基片上制备的薄膜的场发射扫描电镜照片。图中 β -FeSi₂薄膜的晶粒分布均匀连续,晶粒的尺寸均在30~100 nm之间,膜表面的孔隙的尺寸小于50 nm,没有观察到准分子脉冲激光(28 ns)沉积中常见的微米级的微粒。

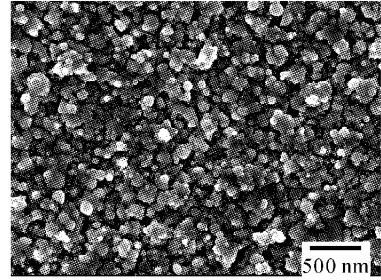


图6 飞秒脉冲激光沉积的 β -FeSi₂薄膜的场扫描电镜照片

Fig. 6 FSEM image of the β -FeSi₂ thin film prepared by femtosecond PLD

从上述实验中可以得出,微滴的出现和消失取决于激光与靶材的相互作用机制。纳秒脉冲激光与物质作用时,功率密度可达 1.84×10^9 W/cm²,热效应不可忽略,这是产生大尺寸颗粒的主要原因。聚焦后的飞秒激光束的能量密度高达 $10^{13} \sim 10^{15}$ W/cm²,与靶材的作用以多光子电离为主,作用到靶材上时热效应小,不经过熔化过程,因而不会产生微米级的微滴。飞秒激光沉积技术有效地解决了传统脉冲激光沉积法中产生大尺寸微滴的缺陷。

该薄膜在室温下观测到1.53 μ m光致发光^[12]。薄膜的干涉实验测得薄膜的厚度约为360 nm。如果用单位时间单位平均功率的激光沉积的薄膜的体积来衡量脉冲激光法制备薄膜的效率,从上述实验结果可以估算出,在沉积 β -FeSi₂薄膜的过程中,飞秒脉冲激光的沉积效率比准分子激光高1000倍以上。

3 结 论

通过比较准分子激光脉冲沉积和飞秒脉冲激光沉积法制备 β -FeSi₂薄膜的工艺条件得出如下结论:基片温度为500 °C时,采用KrF准分子脉冲激光沉积法可获得单相的 β -FeSi₂薄膜,500 °C和550 °C之间是该条件下沉积 β -FeSi₂适宜的温度;衬底温度为500 °C时, β -FeSi₂薄膜呈岛状分布,衬底温度为550 °C时, β -FeSi₂出现迷津状薄层。基片温度在400 °C时,采用飞秒脉冲激光法可获得单相的 β -

FeSi₂ 薄膜, 合成温度比准分子脉冲激光沉积法制备温度低 50~100 °C。飞秒脉冲激光沉积的 β -FeSi₂ 薄膜的晶粒分布均匀连续; 没有观察到准分子脉冲激光沉积中常见的微米级的微粒, 有效地解决了传统脉冲激光沉积法中产生微滴的技术缺陷。采用飞秒脉冲激光沉积 β -FeSi₂ 薄膜的沉积效率比准分子激光高 1000 倍以上, 是一种快速高效的 β -FeSi₂ 薄膜沉积技术。

参 考 文 献

- 1 M. C. Bost, J. E. Mahan. Optical properties of semiconducting iron disilicide thin films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1985, **58**(7):2696~2703
- 2 Ch. Stuhlmann, J. Schmidt, H. Ibach. Semiconducting iron disilicide films on Si(111): A high resolution electronenergy loss spectroscopy study [J]. *J. Appl. Phys.*, 1992, **72**(12):5905~5912
- 3 Charalabos A. Dimitriadis, Jurgen H. Werner. Growth mechanism and morphology of semiconducting FeSi₂ films [J]. *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**(1):93~96
- 4 Lucio Martinelli, E. Grilli, M. Guzzi *et al.*. Room-temperature electroluminescence of ion-beam-synthesized β -FeSi₂ precipitates in silicon [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(4):794~796
- 5 S. Komuro, T. Katsumata, T. Morikawa *et al.*. Formation of β -FeSi₂ thin films using laser ablation [J]. *J. Crystal Growth*, 2002, **237-239**:1961~1965
- 6 T. Yoshitake, K. Nagayama, M. Yatabe *et al.*. Semiconducting nanocrystalline iron disilicide thin films prepared by pulsed-laser ablation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**(15):3057~3059
- 7 Tsuyoshi Yoshitake, Tatsuya Nagamoto, Kunihito Nagayama. Microstructure of β -FeSi₂ thin films prepared by pulsed laser deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **381**:236~243
- 8 Zhou Youhua, Zheng Qiguang, Yang Guang *et al.*. *a*-axis oriented B₄Ti₃O₁₂ thin films deposited on Si (111) by femtosecond laser ablation [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(6):832~836
周幼华, 郑启光, 杨光等. 飞秒脉冲激光沉积 Si 基 *a* 轴择优取向的钛酸铋铁电薄膜[J]. 中国激光, 2006, **33**(6):832~836
- 9 E. Millon, O. Albert, J. C. Loulergue *et al.*. Growth of heteroepitaxial ZnO thin films by femtosecond pulsed-laser deposition [J]. *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**(11):6937~6939
- 10 P. P. Pronko, P. A. VanRompay, Z. Zhang *et al.*. Isotope enrichment in laser ablation plumes and commensurately deposited thin films [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**(13):2596~2599
- 11 Z. Zhang, P. A. VanRompay, J. A. Nees *et al.*. Nitride film deposition by femtosecond and nanosecond laser ablation in low-pressure nitrogen discharge gas [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2000, **154-155**:165~171
- 12 Peixiang Lu, Youhua Zhou, Qiguang Zheng *et al.*. Single-phase β -FeSi₂ thin films prepared on Si wafer by femtosecond laser ablation and its photoluminescence at room temperature [J]. *Phys. Lett. A*, 2006, **350**(3-4):293~296