

Si(100) 和 (111) 面和在其上 Ni 分子束外延的反射高能电子衍射研究*

高 铭 台

(中国科学院电子学研究所)

提 要

以反射高能电子衍射的方法研究了用 Ar^+ 离子轰击和高温处理技术获得的洁净的 Si(100) 和 (111) 面, 以及在室温下这些表面上分子束外延生长镍硅化物. 实验获得了 Si(111) 7×7 以及它的负区衍射图, Si(100) 2×1 , Si(111) $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ Ni 和 Si(100) 4×2 Ni 的表面结构. 实验同时表明, 在低外延生长速率下 ($0.15-0.5 \text{ \AA/min}$) 生成的镍硅化物的晶格结构与硅基底的一样.

一、引 言

反射高能电子衍射 (RHEED) 是近年来发展起来的表面物理的有力研究手段之一. 它利用了电子的波动性, 以晶体表面点阵为光栅, 通过观察电子与表面点阵作用后的衍射图象来分析物质表面的晶格结构. RHEED 是以很小角度掠射进入物质表面的, 表面入射深度只有数埃至数十埃. 它是一种很灵敏的分析方法, 较之穿透式电子显微镜 (TEM) 灵敏的多, 因为 TEM 的信息来自数百埃的整个薄层内. 与低能电子衍射 (LEED) 相比, RHEED 也有许多优点^[1]: 其衍射图的精度要比 LEED 高三个数量级; 它可以研究体结构, 可获得平行于倒易棒的衍射; 可以分析衍射图的密度; 原位观察时受磁场影响较小; 可以做分子束外延的研究等.

近年来, Si-Ni 界面以及镍的硅化物的研究一直是固体物理和半导体物理工作者关注的重要课题. 这是因为在以镍为引线的大规模集成电路中 Si-Ni 界面有两个重要作用: 一是作为引线的一部分, 二是作为接触层. 人们已用各种方法研究了界面的晶体结构、势垒高度、载流子浓度和迁移率等.

本文介绍用 RHEED 方法研究硅表面以及在常温下在硅表面上进行 Ni 的分子束外延和热处理的结果.

二、实验装置和方法

图 1 是 RHEED 实验装置的示意图. 装置主要包括: 真空室、电子枪、离子枪和惰

* 1986 年 5 月 30 日收到, 1986 年 8 月 16 日修改定稿.

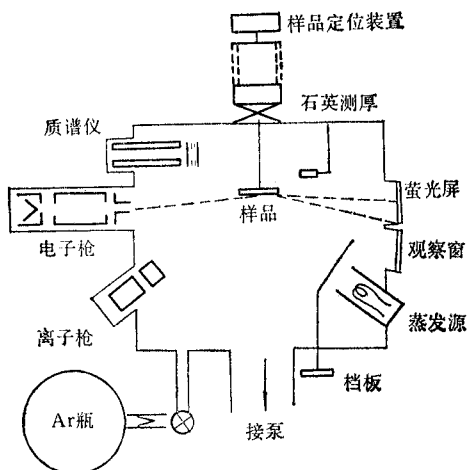


图1 RHEED 系统示意图

性气体瓶、样品架和样品加热装置、样品定位装置、萤光屏和观察窗、蒸发源和石英测厚装置以及质谱仪等。

真空室内真空度在 10^{-9} mmHg 以上。电子枪发出的聚焦的可偏转电子束以掠射角 1° — 5° 打到样品上, 反射的衍射电子在萤光屏上造成衍射图象。样品架上附有加热和测温装置, 同时通过观察窗用光学高温计和红外测温仪监测样品温度。样品定位装置可以使样品在三维空间内移动, 以便使样品置于真空室内合适的位置。

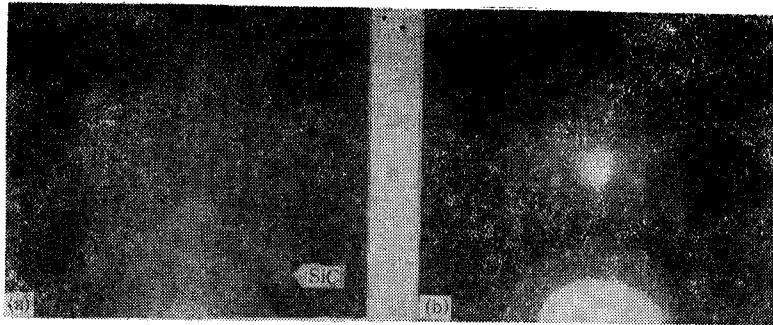
另外, 样品定位装置可以使样品以样品的垂直线为轴转动, 以调节电子束射入晶面的方位角; 还可以让样品以样品面上某一条线为轴转动, 以调节电子束对样品的掠射角, 从而获得不同表面深度的信息。

在实验中, 我们用的是 Philips 公司的 Si(100) 或 Si(111) 带有 2μ 外延层的 n -型硅片。硅片被切成尺寸为 $0.3 \times 3 \times 15\text{mm}^3$ 。

因为 RHEED 对于任何微量的污染都是很敏感的, 所以要求放入系统内的样品以及系统内的部件, 如样品架等, 都要经过严格清洗。我们对硅片采用了如下的清洗和低温钝化处理过程:

(1) TAA* 有机溶液超声清洗; (2) 在 78% 的 HNO_3 中煮 20min; (3) 在 48% 的 HF 酸中漂洗 3min; (4) 在 $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ (1:1:2) 中煮 10min。 (5) 在去离子水中冲洗 1—2min; (6) 以上 (2) 至 (5) 重复三次。由这样的方法获得的洁净的硅片表面上生成了一层大约 $10\text{\AA}$ 的 SiO_2 膜, 其作用是保护硅面不再被污染。我们将新样品置入真空系统内以后, 为了使系统获得 10^{-10} mmHg 量级的超高真空度, 要将整个真空系统加热到 250°C 烘烤 20h 以上。在烘烤过程中, 样品表面难免又会再一次被污染。 SiO_2 膜的保护作用即在于当我们样品加热到 700°C 以上时, 氧化膜或其他污染物大部份能被清除掉。C 是最常见的仍然还残留于 Si 表面的污染物。图 2(a) 示出了未经进一步表面清洁处理的硅表面的 RHEED 衍射图。图中清楚可见 SiC 的衍射。

* TAA 表示三氯乙烯、丙酮、酒精

图 2 Ar^+ 离子轰击前后 $\text{Si}(100)$ 面的 RHEED 图

(a) $\text{Si}(100)$ 加热到 700°C , 30min, 生成 $\beta\text{-SiC}$, (b) Ar^+ 离子轰击后得到的洁净的 $\text{Si}(100) 2 \times 1$ 表面.

我们采用了 Ar^+ 离子轰击和高温 (800°C) 退火的方法进一步对表面原位清洁处理, 获得了洁净的硅表面, 如图 2(b) 所示. RHEED 实验要求样品表面有很高的光洁度, 否则由于反射电子的漫散射造成的很强的荧光背景光, 使得得不到任何可分辨的衍射图. 为了不损坏样品表面光洁度, 我们采用的 Ar^+ 离子能量只有 $400\text{--}500\text{eV}$ 但该设备上的 VG 公司的离子枪的离子流只有 $0.5\mu\text{A}$, 清除表面污染物的效率很低. 所以我们对原离子枪进行了改造, 安装了聚焦电极, 把靶离子流提高了五倍, 如图 3 所示. 而且获得最大离子流时系统内的氩气压较原来的低得多, 这也有利于延长氩瓶的使用时间.

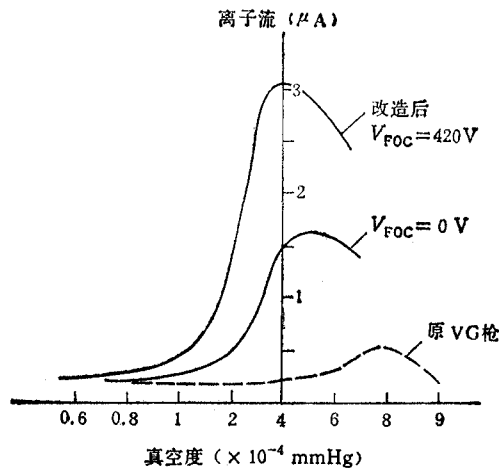


图 3 改造后的 VG 离子枪的离子流

三、实验结果和讨论

1. $\text{Si}(100)$ 和 $\text{Si}(111)$ 的表面结构

在图 2(b) 中我们已看到了经氩离子轰击和 800°C 退火热处理后 $\text{Si}(100)$ 表面的 2×1 结构. 图 4 是洁净的 $\text{Si}(111)$ 表面的反射高能电子衍射图, 为 7×7 结构. 洁净表面的获得除了采用了氩离子轰击和退火之外, 还采用了样品高温 (1240°C) 闪烁 1min 的办法.



图 4 Si(111)7×7 结构, 5keV
(a) 和 (b) 分别是 [110] 和 [112] 入射方向

由于一次电子能量较低(约 5keV) 以及荧光屏面积的限制,在衍射图中,只能看到零区的一部分,如 0, 1/7, 2/7, 3/7 阶. 全貌可从图 5 看到.

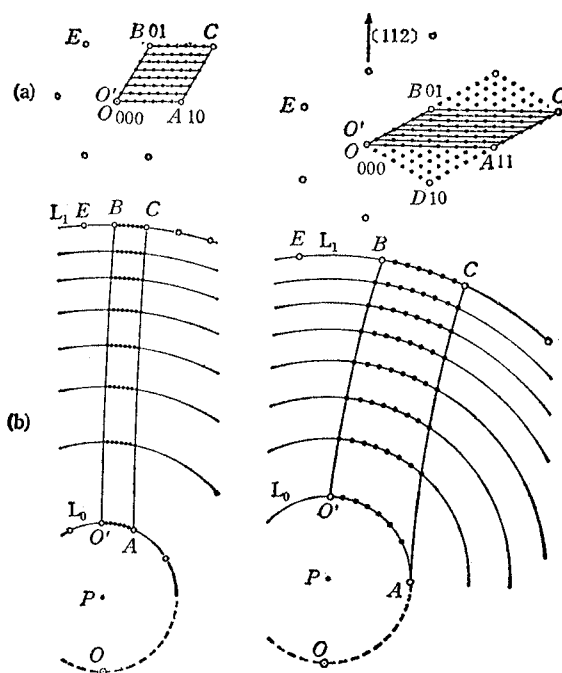


图 5 在 [110] 和 [112] 入射方向上 Si(111) 表面的倒易点阵 (a) 与其 RHEED 图 (b) 的对应关系.

上述 Si(111) 样品在 800℃ 继续处理 2h 之后,就可得到衍射图的“负区”,如图 6(a) 所示. 从图可以看到,在 0 区下面出现了“ $-1/7$ 阶”的衍射点. 图 6(b) 给出了立方晶体的 Si(111) 面的倒易点阵. 爱华德球的一部分与 0 区倒易棒的交点即为 0 区衍射,即图中 $0\bar{1}$ 至 00 至 01 各点. 在 [112] 方向上 0 区的 0 阶与“负 0 区”的“ $-1/7$ 阶”之间的间隙只有在 [110] 方向上的 $1/2$; 另外爱华德球的半径是由电子波长的倒数决定的,而电子波长取决于电子能量,由于电子能量的零散造成了爱华德球的球壳有一定的“厚度”,有一部分电子(能量较低者)将反映出“ $-1/7$ 阶”的信息. 这就是为什么能在 [112] 方向上看到“负区”,而在 [110] 方位上看不到的原因.

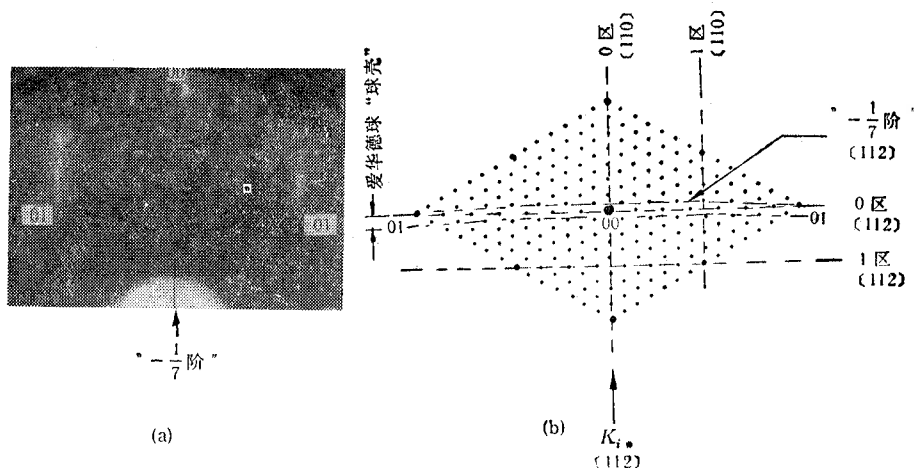


图 6 Si(111)7×7 结构在 [112] 方向的衍射图出现“负区”
(a); 以及它与倒易点阵的对应关系 (b).

2. 在 Si(111) 表面上外延生长镍硅化物

室温下,在已清洁了的 Si(111)7×7 结构的表面上,让 Ni 慢慢地沉积.随着 Ni 层厚度的增加,用 RHEED 原位观察外延生长情况.真空室的真空度保持在 10^{-9} mmHg 以上. Ni 的沉积速率为 $0.15\text{--}0.5 \text{ \AA}/\text{min}$. 图 7 表明,随着 Ni 层厚度的增加, Si(111) 的 7×7 结构逐渐消失, 1×1 结构的衍射慢慢出现. 当 Ni 层厚度在 $5 \text{ \AA}$ 左右时,得到最清楚的 1×1 结构衍射. 当 Ni 层进一步增厚到 $8 \text{ \AA}$ 时,衍射图就变得不清楚了,增加到 $10 \text{ \AA}$ 时,就只能看到很强的背景光了,这表明表面已变得很粗糙. 本实验结果说明,在常温下,外延生长的镍硅化物的晶格参量与 Si 的一样,都是正方晶系, Si 的 $a_0=5.43 \text{ \AA}$,

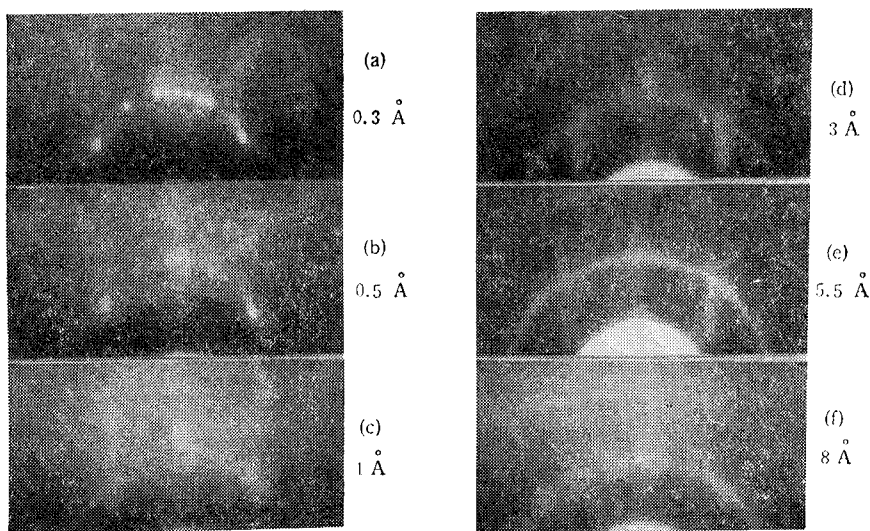


图 7 常温下在 Si(111) 面上外延生长镍硅化物的 RHEED 原位观察, [110] 方向 (a) 至 (f) 为 $0.3 \text{ \AA}$ 至 $8 \text{ \AA}$ 的 Ni 层厚度时的情形.

而 NiSi_2 的 $a_0 = 5.40 \text{ \AA}$ 。我们还注意到, 恰好在 Ni 层厚度为 $5 \text{ \AA}$ 左右获得了最佳 1×1 结构的衍射, 与晶格常数是否有内在联系, 有待进一步探讨。

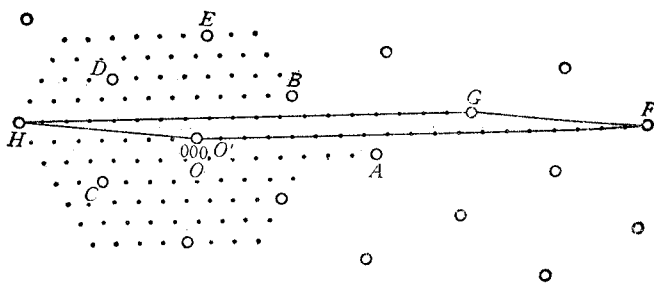
将上述沉积有 $10 \text{ \AA}$ 厚 Ni 层的样品在 400°C 下原位处理 20min 后, 又可以看到清晰的 $\text{Si}(111)1 \times 1\text{Ni}$ 结构, 见图 8。将样品加热温度提高到 1100°C , 保温 10s , 则出现 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}$ 的结构, 如图 9(a) 所示。图 9(b) 是它与倒易点阵的关系。



图 8 $\text{Si}(111) + \text{Ni}(10 \text{ \AA})$ 热处理 400°C 20min , 再现 1×1 结构



(a)



(b)

图 9 $\text{Si}(111)\sqrt{19} \times \sqrt{19}\text{Ni}$ 的 RHEED 图, 5keV 时获得 (a); 和对应的倒易点阵 (b)

3. 在 $\text{Si}(100)$ 面上分子束外延生长镍硅化物

图 10(a) 至 (e) 表示在常温下, 随着 Ni 沉积厚度的增加, 在 $\text{Si}(100)$ 面上外延生长镍硅化物的 RHEED 原位观察结果。当 Ni 层厚度增至 $2 \text{ \AA}$ 时, 衍射图就基本上消失了。这与在 $\text{Si}(111)$ 面上 Ni 分子束外延生长的情形大有不同, 在那里 Ni 层沉积厚度

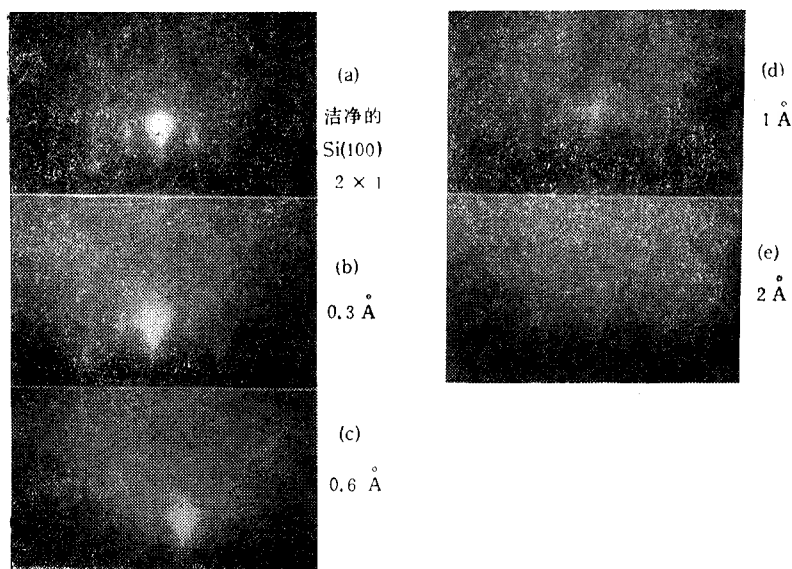
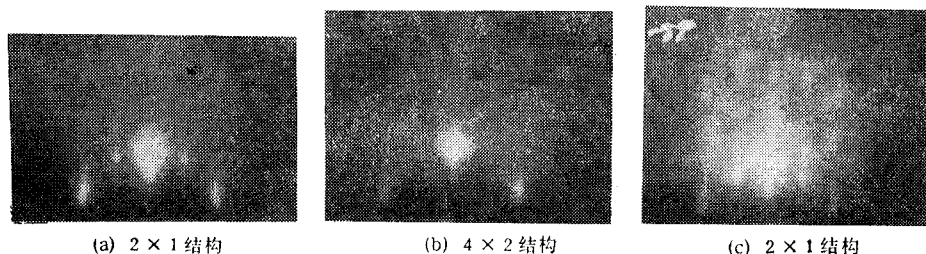


图 10 常温下在 Si(100) 面上 Ni 分子束外延生长的 RHEED 原位观察, [110] 方向
(a) 至 (e) 分别为 0 至 2 Å 的 Ni 层厚度时的情形。



(a) 2×1 结构

(b) 4×2 结构

(c) 2×1 结构

图 11 Si(100) 面沉积 Ni 后热处理时的 RHEED 原位观察

(a) Ni 层厚 3 Å, 热处理 800°C, 10min;

(b) Ni 层厚 36 Å, 热处理 800°C, 1h;

(c) Ni 层厚 150 Å, 热处理 1240°C, 1min.

为 10 Å 时衍射图才消失, 这说明常温下在 Si(111) 面上 Ni 分子束外延生长较之在 Si(100) 面上容易。Föll^[2] 对 Si-Ni 界面的横断面的 TEM 研究表明, Si(100)-Ni 界面较之 Si(111)-Ni 界面粗糙的多, 而且生成镍硅化物的速度慢, 生长的温度也高, 我们也得到同样结果, 其原因尚不清楚。

图 11 给出了在室温下得到的在 Si(100) 面上 Ni 分子束外延生长时不同 Ni 层厚度的样品热处理后的例子。Ni 层厚 3 Å 时, 原位 800°C 热处理 10min 出现 2×1 结构(图 11(a)); Ni 沉积层厚 36 Å, 800°C 热处理 1h 出现 4×2 结构(图 11(b)); 以及 Ni 层厚 150 Å, 热处理 1240°C 1min, 恢复出现的 2×1 结构(图 11(c))。这些结果都表明, 热处理后生成的镍硅化物 NiSi₂ 的晶格参数与 Si 的一样。通过较长时间的热处理, 会得到较精细的结构。

作者在工作中得到英国帝国理工学院物理系表面物理组组长 P. J. Dobson 博士的指导, W. T.

Yuen 博士, N. D. Lisgarten 博士以及 C. White 女士等的帮助,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Shozo Ino, *Jpn. J. Applied Phys.*, 16(1977), 891.
- [2] H. Föll, *Philosophical Magazine A*, 45(1982), 31.

STUDY OF Si(100) AND (111) SURFACES AND MOLECULAR BEAM EPITAXY OF Ni ON THEM BY RHEED

Gao Mingtai

(*Institute of Electronics, Academia Sinica*)

Clean Si (100) and (111) surfaces produced by the Ar^+ ion bombardment and high temperature annealing techniques, and the epitaxial growth of nickel silicides on them at room temperature using molecular beam method are studied by reflection high energy electro diffraction (RHEED). The experimental results show that Si(111) 7×7 and its negative zone RHEED pattern, Si(100) 2×1 , Si(111) $\sqrt{19}\times\sqrt{19}$ Ni and Si(100) 4×2 Ni structures are obtained, and the lattice structures of nickel silicide produced during epitaxy with low growing rate (0.16—0.5 Å per minute) is the same as that of silicon substrate.