

低能离子束方法制备磁性 Fe-Si 合金薄膜*

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,获得了磁性 Fe-Si 合金薄膜。利用俄歇电子能谱法(AES)、X射线衍射法(XRD)以及交变梯度样品磁强计(AGM)测试了样品的组分、结构以及磁特性。测试结果表明在室温下制备的 Fe-Si 合金是 Fe 组分渐变的非晶薄膜,具有室温铁磁性。当衬底温度为 300 K 时制备的非晶 Fe-Si 薄膜中有 Fe 硅化物 FeSi 相产生,样品的铁磁性被抑制。

关键词: 低能离子束;硅;铁磁性;磁性半导体

中图分类号: TN304.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2004)04-0429-03

1 引言

磁性半导体材料兼具半导体和磁体特性,有希望制备出新型功能器件,实现信息存储与信息处理的有机结合,在磁传感器、磁记录以及未来的量子计算和通讯领域都有良好的应用前景。对于磁性半导体的研究已经受到人们的广泛关注^[1~5]。Si 广泛应用于半导体工业而 Fe 具有良好的磁性和丰富的资源,因此对 Si-Fe 系统的磁性研究将具有重大的实际意义。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。目前对于 Si-Fe 磁性的研究主要包括两个方面:一方面是 Si 上磁性 Fe 薄膜的外延及 Fe/Si 多层膜的生长^[6~8];另一方面是往 Si 中掺杂 Fe,形成 Si-Fe 稀磁半导体(DMS)^[9]。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^[10],Si 基稀磁半导体的制备非常困难。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)^[11]和气源分子束外延法(CSMBE)^[12]制备了掺杂磁性离子浓度达到百分之几的 Si 基稀磁半导体。另一方面过渡金属在 Si 中平衡固溶度低的缺点可以通过制备无定形非晶结构得到克服^[13]。这种特性类似于稀土元素,稀土元素 Gd 注入 Si 后形成含高浓度 Gd 的非晶 Gd-Si 合金^[14],表现出室温下铁磁性^[15]。

离子注入技术可以准确控制注入离子的能量和种类,是材料制备的一种有力手段。利用离子注入方法往 Si 中注入 Fe 的研究已经做了很多工作^[16~20]。大部分研究工作是针对 Fe 注入 Si 后形成的硅化物相,尤其是半导体性的硅化物 γ -FeSi₂。 γ -FeSi₂ 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。研究者对于 γ -FeSi₂ 的结构及其光学特性的报道很多,对于 Fe 注入 Si 后的磁性方面的研究报道很少。本文利用低能离子束技术,往 Si 中浅注入 Fe,制备的非晶态 Fe-Si 合金薄膜具有室温下铁磁性。

2 材料制备

实验设备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。在超高真空条件下可制备出其它工艺不易实现、难提纯、难化合、和易氧化的特殊材料。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 30~1000eV(连续可调);可分选原子量为 1~207(H~Pb);衬底温度为 300~1073K。

样品衬底为 n 型(100)单晶片,电阻率约为 $2 \sim 4 \Omega \cdot \text{cm}$,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、无水乙醇、丙酮、四氯化碳的顺序进行超声清洗 5min,再按相反的顺序进行超声清洗 5min。然后在 10% 的 HF 稀溶液中腐蚀 30s 后取出。将清洗腐蚀好的 Si 单晶片通过机械手送入真空室,注入前先对 Si 片在 800 K 温度下加热 30min,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 生长时衬底温度为室温,样品 2 的生长温度为 300 K,离子能量均为 1000eV,离子剂量为 $1.7 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$,注入过程中离子束流约为 150 μA 。

3 测试与分析

3.1 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 和样品 2 的 AES 深度成分分析图。样品表面的 AES 谱测试表明样品 1 和样品 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,从图 1 所示的深度成分图可看出 O 仅存在于样品表面,随深度增加迅速下降。从样品 1 的深度成分图可知,样品 1 中的 Fe 含量在表面处最高,然后随深度增加逐渐下降,约为 45nm 后基本保持不变。同时看出样品中 Fe 组分单调下降表明没有发生 Fe 的偏聚现象。从样品 2 的深度成分分析图可看出,在 60nm 深度范围内 Fe 和 Si 的组分比例较

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(60176001);国家重大基础研究计划资助项目(G20000365 和 G2002CB311905)

收稿日期:2003-09-22 通讯作者:刘力锋

作者简介:刘力锋(1977-),男,河北元氏人,在读博士,2001 年于河北工业大学获工学硕士学位,现在中科院半导体研究所,师承陈诺夫研究员,从事磁性半导体材料研究。

均匀,60nm后随深度增加 Fe 开始往 Si 中扩散,180nm后基本保持不变。同时 Fe 的组分的变化并不是单调的,随深度的增加产生轻微的波动。根据样品的生长条件,我们认为在室温下往 Si 中浅注入 Fe 获得了 Fe 组分渐变的 Fe-Si 薄膜,在 300 °C 加温的生长条件下获得了 Fe 组分较均匀的 Fe-Si 薄膜。样品 2 中 Fe 的组分在深度方向的分布与样品 1 中的情形大不相同,表明它们在结构上存在差别,需要通过结构分析来确定。

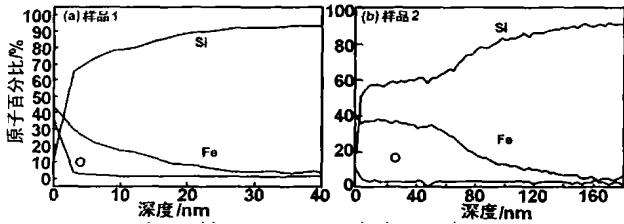


图 1 样品的 AES 深度成分分析图

Fig 1 Auger electron spectroscopy depth profile for samples

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 射线衍射仪,使用的是 CuK α 辐射。图 2 中 (a)、(b) 分别是样品 1 和样品 2 的 XRD 结果图。从图 2(a) 中发现 Si (004) 的衬底峰的半高宽明显展宽,强度很弱,呈现包络状,除衬底峰外没有发现其它相如 Fe 等的衍射峰。因此,样品 1 形成的是非晶态结构。从图 2(b) 中可看到除 Si (111) 的衬底峰外还出现两个小尖峰,分别在 45.28、49.92 和 80.02°,这相应于 Fe 和 Si 的化合物 $FeSi$ 相的 (210)、(211) 和 (321) 衍射峰。从文献 [21] 中可知固相外延产生 $FeSi$ 相的最低退火温度为 350 °C 以上。在样品 2 的生长条件下即衬底加温 300 °C 生长即可获得 $FeSi$ 相,这可能是由于样品制备过程中离子束对 Si 衬底产生轰击作用,离子轰击导致晶格紊乱有利于 $FeSi$ 晶粒的成核。离子束轰击对晶相形成的这种影响在文献 [22] 中也有描述。 $FeSi$ 硅化物的形成还可从薄膜中 Fe 的俄歇电子能量特征峰的改变得到证实。

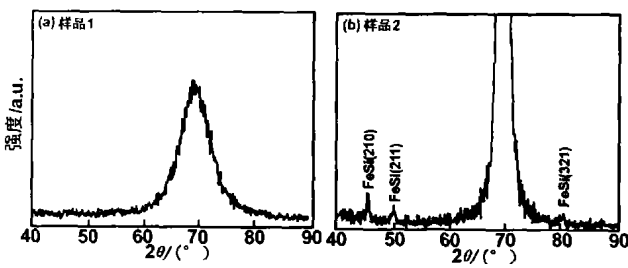


图 2 样品的 XRD 谱

Fig 2 X-ray diffraction spectra for samples

图 3 是样品 1 和样品 2 的 Fe 俄歇电子能量特征峰谱图。图 3 中在 598、651、703eV 处的峰分别对应 $FeL_3M_{23}M_{23}$ 、 $FeL_3M_{23}M_{45}$ 以及 $FeL_3M_{45}M_{45}$ 特征峰。如果 Fe 没有形成硅化物则在这 3 个特征峰中最强的是 $FeL_3M_{23}M_{45}$ 峰而形成 Fe 的硅化物后 $FeL_3M_{45}M_{45}$ 峰增强成为最强峰。这是由于 Fe 形成硅化物后 Si 中的电子向 Fe 中发生转移,引起 Fe 的外层电子密度的增加,导致 $FeL_3M_{45}M_{45}$ 峰的增强 [23]。从图 3 中我们可看出在样品 1 中最强峰为 $FeL_3M_{23}M_{45}$ 特征峰,样品 2 中最强峰为 $FeL_3M_{45}M_{45}$ 峰,因此,

可认为在样品 2 中形成了 Fe 的硅化物相。Fe 俄歇电子能量特征峰的这种变化进一步证实了 Fe 和 Si 在 300 °C 生长条件下形成了 Fe 的硅化物 $FeSi$ 相。在 XRD 图中发现 Si 的衍射峰仍具有较大的展宽,且 $FeSi$ 衍射峰的强度很弱,表明样品 2 中制备的薄膜并非是单一 $FeSi$ 相。同时注意到样品 2 的 AES 深度成分谱中 Fe 与 Si 的比例并非是 1:1,因此认为薄膜结构是非晶态的 Fe-Si 合金相与 $FeSi$ 晶相的混合相。

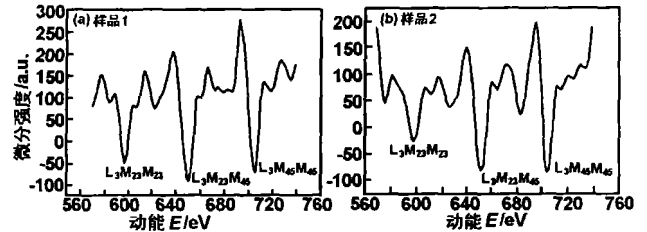


图 3 Fe 的俄歇电子能谱峰

Fig 3 Auger electron spectra of Fe for samples

3.3 磁特性分析

利用交变梯度样品磁强计对样品 1 和样品 2 在室温下进行磁性测量。测量时磁场强度垂直于样品表面。为了消除样品表面可能存在的 Fe 薄层对磁性测量的影响,在测试前用 1% 的稀盐酸溶液将样品腐蚀 2min。图 4(a) 为样品 1 的室温下的磁滞回线,图 4(b) 为样品 2 的室温下的磁滞回线。两个样品都表现出室温下的铁磁性。样品 1 的饱和磁化强度为 $M_s = 2.645 \times 10^{-8} A \cdot m^{-2}$,矫顽力为 $H_c = 833.4 A/m$ 。样品 2 的饱和磁化强度为 $M_s = 2.29 \times 10^{-9} A \cdot m^{-2}$,矫顽力为 $H_c = 2331.4 A/m$ 。两个样品表现的铁磁性都很弱,表明只有很小部分的 Fe 对铁磁性的产生有贡献。样品存在两种结构相,非晶的 Fe-Si 合金相和 $FeSi$ 化合物相。所有 Fe 的硅化物中只有 Fe_3Si 相具有铁磁性, $FeSi$ 相是没有铁磁性的 [24]。在我们的样品中也并未发现 Fe_3Si 相,因此认为样品中磁性的起因可能是出于非晶的 Fe-Si 相,这一结论仍需要详细的结构和磁性测量来证实。样品 2 和样品 1 相比,饱和磁化强度小很多,这是由于样品 2 中的 $FeSi$ 是没有磁性的,它的产生抑制了非晶 Fe-Si 相的磁性从而使样品呈现的磁性减弱。

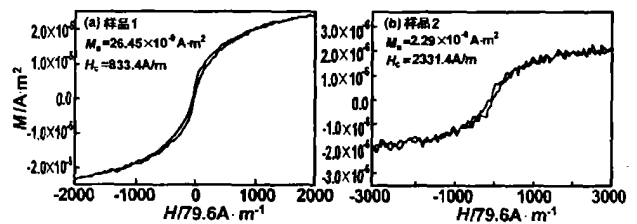


图 4 室温下样品的 AGM 图

Fig 4 Magnetization data using AGM at room temperature for samples

4 结论

利用低能离子束技术,以离子能量 1000eV,剂量为 $1.7 \times 10^{17} cm^{-2}$ 往 α -Si(001) 衬底注入 Fe 离子,衬底温度为室温时制备了 Fe 组分渐变的非晶 Fe-Si 合金薄膜,薄膜具有室温下的铁磁性。衬底温度为 300 °C 时制备的非晶 Fe-Si 薄膜中产生 Fe 的硅化物 $FeSi$ 相,导致薄膜的饱和磁化强度减小,样品的铁磁性被抑制。

参考文献:

- [1] Fiederling R, Keim M, Reuser G, et al. [J]. Nature, 1999, 402:787.
- [2] Ohno H. [J]. Science, 1998, 281:951.
- [3] Ueda K, Tabata H, Kawai A. [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79:988.
- [4] Ohno A, Shen H, Matsukura F, Oiwa A, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1996, 69:363.
- [5] Reed M L, El-Masry N A, Stadelmaier H H, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2001, 79:3473.
- [6] Klages R, Carbone C, Eberhardt W, et al. [J]. Phys Rev B, 1997, 56:10801.
- [7] Endo Y, Kitakami O, Shimada Y. [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(4):495.
- [8] Zavaliche F, Wulfskel W, Xu H, et al. [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88(9):5289.
- [9] Abe S, Nakayama H, Nishino T, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 210:137.
- [10] Tan Zhengquan, Namavar F, Heald S M, et al. [J]. Phys Rev B, 1992, 46(7):4077.
- [11] Abe S, Nakasima Y, Okubo S, et al. [J]. Applied Surface Science, 1999, 142:537.
- [12] Nakayama H, Ohta H, Kulatov E. [J]. Physica B, 2001, 302-303:419.
- [13] Morrison T I, Brodsky M B, Zaluzec N J, et al. [J]. Phys Rev B, 1985, 32(5):3107.
- [14] Zhou Jianping, Chen Nuofu, Zhang Fuqiang, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 242:389.
- [15] Zhou Jianping, Chen Nuofu, Song Shulin, et al. [J]. Acta Physica Sinica, 2003, 52(6):1469.
- [16] Liu B X, Zhu D H, Lu H B, et al. [J]. J Appl Phys, 2002, 75:3847.
- [17] Nikolaeva M, Sendova-Vassileva S, Dimova-Malinovska D, et al. [J]. Vacuum, 2003, 69:221.
- [18] Wong-Leung J, Eaglesham D J, Sapjeta J, et al. [J]. J Appl Phys, 1998, 83:580.
- [19] Gao Y, Wong S P, Cheung W Y, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2003, 83:638.
- [20] Oyoshi K, Lensen D, Carius R, et al. [J]. Thin Solid Films, 2001, 381:202.
- [21] Kafader U, Wetzel P, Pirri C, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1993, 63(17):2360.
- [22] Yang Junling, Chen Nuofu, Liu Zhikai, et al. [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 226:517.
- [23] Ruhmschopf K, Borgmann D, Wedler G. [J]. Thin Solid Films, 1996, 280:171.
- [24] Zavaliche F, Wulfskel W, Xu Hai, et al. [J]. J Appl Phys, 2002, 88:5289.

Magnetic Fe-Si alloy films prepared by low energy ion beam technique

LIU Li-feng¹, CHEN Nuo-fu^{1,2}, ZHANG Fu-qiang¹, CHEN Chen-long¹,
LI Yan-li¹, YANG Shao-yan¹, LIU Zhi-kai¹

- (1. Key Lab. 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 100083, China)

Abstract: Magnetic Fe-Si alloy films were prepared by mass-analyzed low energy ion beam technique. The compositional and structural properties of samples have been analyzed by auger electron spectroscopy and X-ray diffraction spectrum. Magnetization measurements have been performed by alternating gradient magnetometer. The measurement results show the Fe-Si alloy was amorphous when the growth temperature was at the room temperature. Samples show room-temperature ferromagnetism. When growth temperature was up to 300 °C, iron monosilicide was formed in amorphous Fe-Si alloy. The ferromagnetism of sample was suppressed.

Key words: low energy ion beam; silicon; ferromagnetism; magnetic semiconductor

(上接第 428 页)

- [2] Havelka K O. Novel Materials for Electrorheological Fluids-Progress in Electrorheology[C]. New York:Plenum Press, 1995. 43-54.
- [3] Kanu R C, Shaw M T. [J]. J Rheol, 1998, 42:657-670.
- [4] Bohon K, Krause S. [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1998, 36:1091-1094.
- [5] Liu B, Shaw M T. [J]. J Rheol, 2001, 45(3):641-657.
- [6] Koide J, Mitsumata T, Masubuchi Y, et al. In:Proc of 8th Int Conf on ER Fluids and MR Suspensions and their Applications[C]. Nice:World Scientific, 2002. 552-556.
- [7] Krause S, Bohon K. [J]. Macromolecules, 2001, 34:7179-7189.
- [8] Sakurai R, See H, Saito T, et al. [J]. J Non-Newtonian Fluid Mech, 1999, 81:235-250.
- [9] 高玲香,赵晓鹏. [J]. 复合材料学报, 2004, (已接受,待发表).
- [10] Block H, Kelly J P. [J]. J Phys D: Appl Phys, 1988, 21:1661-1677.

The behavior responding to electric field of starch/ gelatin/ glycerin aqueous electrorheological elastomer

GAO Ling-xiang, ZHAO Xiao-peng

(Institute of Electrorheological Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Two kinds of aqueous electrorheological elastomers containing starch particles dispersed in gelatin/ glycerin aqueous matrix were prepared in the absence/ presence of the applied DC electric field. They were improved in elasticity and flexibility of matrix as well as the extent of dispersing particles in contrast to BaTiO₃/ gelatin aqueous elastomer. The response to electric field of the composite systems was studied by measure of compression modulus of the elastomers and dynamic-exam of resistance in the cure process of the systems. The result shows that there are obvious differences between the compression moduli and the response to the applied field of the two kinds of elastomers. In addition, there were visible differences between the resistances of corresponding systems. The reason was suggested that the applied electric field makes particles aligned disperse in matrix network and form chain structure, which induce the compression modulus of the elastomer enhanced, the response to field better and the resistance of composite system increased.

Key words: electrorheological elastomer; response to the electric field; compression modulus; resistance