

离子束能量和衬底温度对氧化钬结构的影响*

周剑平^{1,2} 柴春林² 杨少延² 刘志凯² 宋书林² 李艳丽² 陈诺夫² 林元华¹

(1 清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2 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)

摘要: 利用双离子束沉积技术, 在 Si(100)衬底上制备了氧化钬薄膜. 离子束能量在 100~500eV 范围内, 衬底温度较低时薄膜为($\bar{4}02$)择优取向的单斜结构, 随着衬底温度的增加, 择优取向转为(202)方向. 当衬底温度是 700℃ 时, 出现了立方结构, 这是由于离子束加热的作用, 导致低温下出现单斜结构. XPS 研究表明薄膜中存在氧缺陷, 改进工艺条件可消除部分缺陷.

关键词: 离子束沉积; 晶体结构; XPS

PACC: 6180J; 8130; 8280P

中图分类号: O484.5 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2005)S0-0057-04

1 引言

随着半导体器件特征尺寸的不断减小, 需要减小 MOS 和 DRAM 结构中栅介质 SiO₂ 的厚度, 但当 SiO₂ 的厚度小于 2nm 时, 量子直接隧穿效应将导致很大的跨导电流密度, 超薄栅介质层的可靠性也成为一个问题, 有必要寻找一种具有高介电常数的介质材料来代替传统的 SiO₂. 因而高 k 材料成为国内外研究的热点之一.

Gd₂O₃ 的带隙为 5.3eV, 介电常数为 14~20^[1,2], 具有热稳定性好^[3]、和 Si 之间的 2eV 导带失配^[4]等特征, 近年来受到关注. 本文采用双离子束技术, 在 Si 衬底上制备了 Gd₂O₃, 并研究其结构的变化规律.

2 样品的制备

样品采用低能双离子束外延技术制备, Gd⁺ 和 O⁺ 离子分别由 Bernus 源电离产生, 经过质量分选和电场加速后, 交替沉积到衬底上.

改变沉积时的离子能量和衬底温度, 研究离子能量和衬底温度对薄膜结构和性能的影响. 由于在沉积过程中的溅射效应, Gd 和 O 的质量数相差又太大, 所以制备样品 (A, B, C 和 D) 时设置 O⁺ 和 Gd⁺ 的离子剂量比例为 4:1, 但 XPS 测试的结果表明在薄膜中存在氧缺陷, 所以在制备后来的样品 (E, F 和 G) 时将 O⁺ 和 Gd⁺ 离子的剂量比例调整为 5:1, 样品的制备条件如表 1 所示.

表 1 样品的制备条件及特征

Table 1 Deposited conditions and properties of the samples

样品	离子能量/eV	衬底温度/℃	沉积量/cm ⁻²	结构	晶粒尺寸/nm
A	100	300	4×10 ¹⁷ /1×10 ¹⁷	单斜($\bar{4}02$)	15.4(D _{$\bar{4}02$})
B	300	300	4×10 ¹⁷ /1×10 ¹⁷	单斜($\bar{4}02$)	10.8(D _{$\bar{4}02$})
C	300	500	4×10 ¹⁷ /1×10 ¹⁷	单斜(202)	26(D ₂₀₂)
D	500	500	4×10 ¹⁷ /1×10 ¹⁷	单斜(202)	24(D ₂₀₂)
E	500	700	5×10 ¹⁷ /1×10 ¹⁷	单斜(202)	33.2(D ₂₀₂)
F	300	700	5×10 ¹⁷ /1×10 ¹⁷	单斜(202) 立方(222)	36(D ₂₀₂)
G	100	500, 800℃ 原位退火 30min	5×10 ¹⁷ /1×10 ¹⁷	单斜($\bar{4}02$) 立方(222)	15.1(D ₂₂₂) 14.3(D _{$\bar{4}02$})

* 国家重点基础研究发展规划(批准号:G20000365, G2002CB31905)和国家高技术研究发展计划(批准号:2003AA302120)资助项目

3 结果与讨论

图1是沉积样品的X射线衍射谱,衬底温度为 300°C 时,样品A和B虽然沉积时的离子能量不同,但同为单斜结构,并具有高度的 $(\bar{4}02)$ 择优取向,当衬底温度升高到 500°C 时,样品C和D仍然为单斜结构,但择优取向转为 (202) 方向,当温度升高到 700°C 时, (222) 择优取向的立方结构出现了,但不太明显.由此可见,衬底温度对薄膜结构的影响是很重要的.为了揭示温度对结构影响的规律,我们设计了样品G,该样品沉积时的衬底温度为 500°C ,离子束能量为 100eV ,然后 800°C 原位退火 30min ,得到了以立方 (222) 结构为主,以单斜 $(\bar{4}02)$ 结构为辅的混合相薄膜.

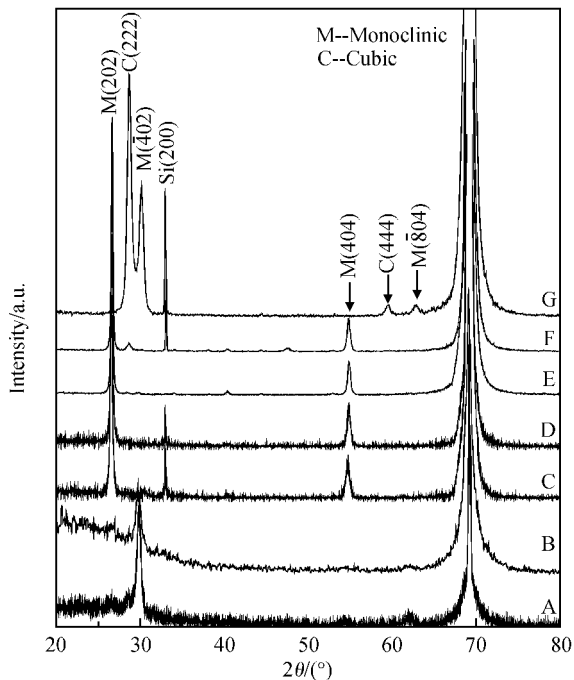


图1 不同实验条件下 Gd_2O_3 薄膜的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of Gd_2O_3 films for various pre-paring conditions

但这和正常结构的形成条件^[5]不同,通常情况下,立方结构在低温下形成,单斜结构在高温下形成,在薄膜样品中,也有文献报道了在 $200\sim 550^{\circ}\text{C}$ 温度范围合成立方结构的薄膜^[6],但我们的实验结果与此不同.单斜结构在低温下形成和离子束有关,当离子轰击样品表面时,会发生一系列复杂的反应,在离子束能量为 $100\sim 500\text{eV}$ 的范围内,大部分离

子不会注入到固体内部而在薄膜表面作弹性碰撞时即可失去能量,实现薄膜外延生长,离子还带来较高的化学活性和动能(一个能量为 1eV 的离子具有相当于 10^4K 对应中性质点的热动能),这样产生局部加热效应,又由于周围较低温度环境而得到快速冷却,这样就容易理解为什么单斜结构 Gd_2O_3 会在低衬底温度下形成.而样品G经过了 800°C 原位退火,在真空中降温时的速度较慢,是个平衡过程,薄膜中以立方结构为主.

根据Scherrer公式计算出样品在 HKL 方向的晶粒尺寸,列于表1中.从中可看出,基片温度升高,有利于晶粒长大,但样品G为两种结构的混合相会相互影响晶粒的长大,其晶粒尺寸较小.

用MK II XPS对样品的组分做了进一步分析, $\text{MgK}\alpha(1245\text{eV})$ 作为射线源,实验前用Ar离子对样品表面进行轰击 3min ,获得清洁的表面.

图2是样品A~D的Gd4d谱,峰形表现出了多重结构,标记为I, II, III和IV,这是由于4d和4f电子层相互作用的结果,可以用原子的多体模型^[7]或单电子的自旋场模型^[8]来解释芯电子的发射.图中除了Gd4d峰外,还出现了Si2s峰,这是由于薄膜较薄的缘故.Gd $4d_{5/2}$ 结合能的值在 $143.3\sim 144.9\text{eV}$ 范围内.

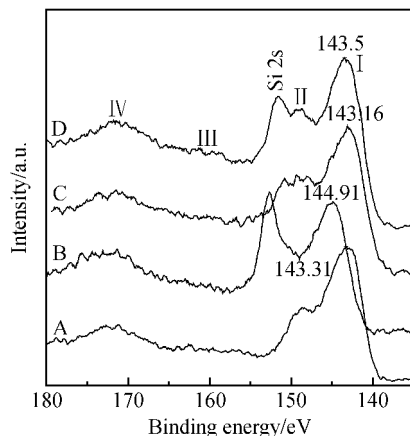


图2 部分样品Gd4d的XPS谱

Fig.2 Gd4d XPS spectra

图3是对应样品O1s的XPS谱,O1s结合能的峰值在 $531\sim 532.78\text{eV}$ 范围内,略大于金属氧化物中相应的结合能.这也许是由于系统漂移造成的,我们计算了O1s和Gd4d之间的差,在 $387.6\sim 389.8\text{eV}$ 范围内,仍然略大于标准谱线中的差^[9],较高的O1s结合能说明了O具有较低的电负性,说明

薄膜中存在氧缺陷.

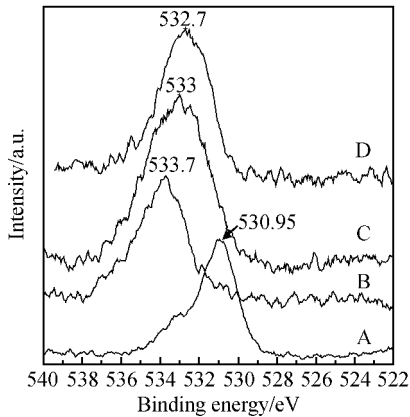


图3 部分样品 O1s 的 XPS 谱

Fig. 3 O1s XPS spectra

由于样品中存在氧缺陷,所以在后来的样品 E ~F 制备时适当增加了氧离子的剂量,如表 1 所示,然后进行测试,并用 Gd_2O_3 粉末作比较.

图 4 是 E~G 样品 Gd4d 的 XPS 谱,也有类似的性质,即薄膜样品和粉末的 $4d_{5/2}$ 结合能均小于标准谱中的结合能.由于薄膜很薄,有的样品中出现了 Si2s 峰.

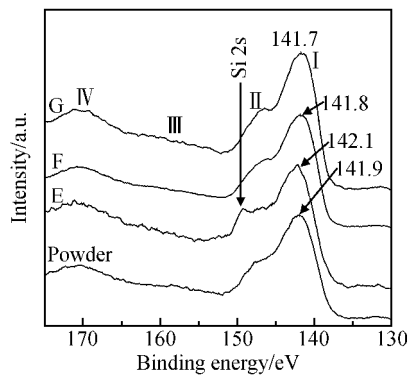


图4 部分样品 Gd4d 的 XPS 谱

Fig. 4 Gd4d XPS spectra

部分样品 O1s 的 XPS 谱如图 5 所示,O1s 和 Gd4d 之差在 $387.0 \sim 387.4$ eV 范围内,和前面的样品相比,略微有所降低,说明薄膜中的氧缺陷有所减少. O 峰有所分裂,可拟合为两个峰,一个在 529 eV 附近,一个在 531 eV 附近,由于它们远远小于 SiO_2 中的 O1s 峰(533 eV),而且在粉末中也出现了分裂,所以我们认为这是 Gd_2O_3 中 O 本身自有的特性. Gd_2O_3 是一种超结构,由于 O 的位置不同,其结合能也不同,造成了结合能的分裂.薄膜样品和粉末样品相比较,分裂开峰的相对强度不一致,说明在薄膜

样品中还存在着缺陷.

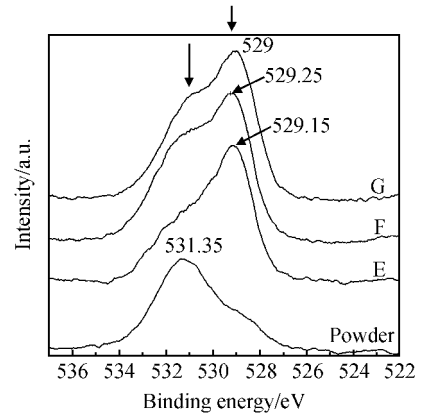


图5 部分样品 O1s 的 XPS 谱

Fig. 5 O1s XPS spectra

4 结论

综上所述,用双离子束沉积技术,在 Si(100) 衬底上制备了氧化钆薄膜,研究了 Gd_2O_3 随离子束能量和衬底温度的变化规律,离子束能量在 $100 \sim 500$ eV 范围内,衬底温度较低时薄膜为 $(\bar{4}02)$ 择优取向的单斜结构,随着衬底温度的增加,择优取向转为 (202) 方向,当衬底温度是 $700^\circ C$ 时,出现了立方结构. XPS 研究表明薄膜中存在氧缺陷,经过改进工艺条件,消除了部分缺陷.

参考文献

- [1] Shannon R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides. *J Appl Phys*, 1993, 73:348
- [2] Shannon R D, Subramanian M A, Allik R H, et al. Dielectric constants of yttrium and rare-earth garnets, the polarizability of gallium oxide, and the oxide additivity rule. *J Appl Phys*, 1990, 67:3798
- [3] Hubbard K J, Schlom D G. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon. *J Mater Res*, 1996, 11:2757
- [4] Robertson J. Band off sets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices. *J Vac Sci Technol B*, 2000, 18:1785
- [5] Haire R G, Eyring L. Comparisons of the binary oxides. In: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier, 1994:413
- [6] Hong M, Kwo J, Kortan A R, et al. Epitaxial cubic gadolinium oxide as a dielectric for gallium arsenide passivation. *Science*, 1999, 283:1897
- [7] Lademan W J, See A K, Klebanoff L E, et al. Multiplet struc-

ture in high-resolution and spin-resolved X-ray photoemission from gadolinium. *Phys Rev B*, 1996, 54: 17191

- [8] Szade J, Lachnitt J, Neumann M. High-resolution Gd4d photoemission from different intermetallic compounds. *Phys Rev*

B, 1997, 55: 1430

- [9] Moulder J F, et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation Physical Electromids Division. Eden Prairie, Minnesota 1992: 45, 153

Effect of Ion Energy and Substrate Temperature on Gadolinium Oxide Structure*

Zhou Jianping^{1,2}, Chai Chunlin², Yang Shaoyan², Liu Zhikai²,
Song Shulin², Li Yanli², Chen Nuofu², and Lin Yuanhua¹

(*State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(*Key Laboratory of Semiconductor Materials Science, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

Abstract: Gadolinium oxide thin films are prepared on silicon (100) substrates with a low-energy dual ion-beam epitaxial technique. Substrate temperature is an important factor to affect the crystal structures and textures in an ion energy range of 100~500eV. The films have a monoclinic Gd₂O₃ structure with preferred orientation ($\bar{4}02$) at low substrate temperatures. When the substrate temperature increases, the orientation turns to (202), and finally, the cubic structure appears at 700°C, which is disagreed with the previous report because of the ion energy. Oxygen deficiencies are found in the films by XPS studies and part of deficiencies is eliminated after the technical improvement.

Key words: ion-beam deposition; crystal structures; XPS

PACC: 6180J; 8130; 8280P

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0057-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G20000365, G2002CB31905), and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2003AA302120)