

磁控溅射法生长 CeO_2/Si 薄膜及其发光性质*

柴春林 杨少延 刘志凯 陈诺夫

(中国科学院半导体研究所 半导体材料科学实验室, 北京 100083)

摘要: 利用反应磁控溅射法对 CeO_2 薄膜的生长规律进行了研究. 通过实验发现, 溅射时氧气和氩气的比例对薄膜的成分和晶体质量有很大影响. 在室温下测试了 CeO_2 薄膜的 PL 谱, 结果表明 CeO_2 薄膜的发光主要来自于氧缺陷.

关键词: 磁控溅射; CeO_2 薄膜; 发光

PACC: 8115; 7865

中图分类号: O782 文献标识码: A 文章编号: 0253-4177(2005)S0-0061-04

1 引言

CeO_2 具有与 Si 的晶格匹配好(失配度为 0.35%)、较高的介电常数($\epsilon=26$)、良好的热稳定性等特点而得到了广泛应用, 如作为高温超导氧化物薄膜的缓冲层、动态随机存储器(DRAM)中的高介电常数材料以及 SOI 结构中的氧化物绝缘材料^[1~13]. 近年来, 关于 CeO_2 发光性质的研究也得到了广泛关注. 1997 年 Morshed 等人^[14] 观察到了 CeO_2 的紫/蓝发光现象, 并认为 400nm 处的发光峰来自于新相 Ce_6O_{11} ; 1999 年 Choi 等人^[15,16] 又观察到了 358nm 处的发光峰, 其来源为 $\text{Ce}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 三相化合物; 2001 年又观察到 CeO_2 的绿光(540nm)发光, 其原因是由于界面反应导致 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 出现^[17]. 本文采用反应磁控溅射法制备了 CeO_2 薄膜, 在室温下观察到了发光现象, 结合 XPS 及 XRD 分析表明, CeO_2 的发光主要与氧缺陷能级位置有关.

2 实验

样品采用反应磁控溅射法制备, 实验所用衬底为 n 型 Si(100)衬底, 电阻率约为 $2\sim 4\Omega\cdot\text{cm}$, 经过清洗后的硅片通过机械手送入真空室(真空度 $<4\times 10^{-5}\text{Pa}$). 实验中氩气和氧气通过混气室后进入真空室, 两种气体的比例通过质量流量计的流量控制.

PL 谱的激发源为 He-Cd 激光器, 激发波长为 325nm, 功率为 20mW. 光谱分析和探测采用的是国产光栅单色仪和光电倍增管. 利用 XRD 及 XPS 对薄膜的晶体结构及化学状态进行了分析. XPS 是利用 VG-LABMK II 型 X 射线光电子能谱仪分析, X 射线光源为 Mg $K\alpha$. 深度剖析时离子刻蚀条件是: 入射离子为 Ar^+ , 工作气压为 $2\times 10^{-4}\text{Pa}$, 能量电压为 3kV. 为消除荷电效应的影响, 对每个 XPS 图谱用 C1s 外标法进行谱线能量校正, 刻蚀速率为 $2\sim 3\text{nm}/\text{min}$. 实验的具体参数如表 1 所示.

表 1 样品的制备参数

Table 1 Sputtering conditions for the CeO_2 thin films

样品号	O_2/Ar 比例	工作气压/Pa	衬底温度/ $^\circ\text{C}$	溅射功率/W
1	1/3	0.55	400	144
2	1/4	0.55	400	144
3	1/2	0.55	400	144
4	1/1	0.55	400	144
5	1/5	0.55	400	144
6	1/7	0.55	400	144

3 结果与讨论

在采用磁控溅射法生长 CeO_2 薄膜时, 两种气体的比例对 CeO_2 薄膜的微结构有很大影响. 图 1 为在 400°C 时, 不同 O_2/Ar 比例下生长的 CeO_2 薄膜的 XRD 图. 从图中可以看到, 随着 O_2/Ar 比例的提高, 也即溅射时氧气含量的减少, $\text{CeO}_2(111)$ 衍射

* 国家重点基础研究发展计划(批准号:G2000036505)和国家自然科学基金(批准号:60206007)资助项目

峰逐渐减弱,而(200)衍射峰逐渐增强,其他衍射峰也逐渐减弱,消失.当 $O_2/Ar=1/4$ 时, CeO_2 (200)衍射峰很强,表明随着氧气含量的减少, CeO_2 薄膜开始择优取向结晶.但是当氧气含量进一步减少时, CeO_2 (200)峰又逐渐减弱,(111)峰逐渐增强.图2为不同 O_2/Ar 比例下生长的 CeO_2 薄膜的(200)衍射峰和(111)衍射峰强度比.表明在反应磁控溅射生长 CeO_2 薄膜时,氧气和氩气比例对晶体取向有很大影响,在 $O_2/Ar=1/4$ 时, CeO_2 (200)衍射峰最强,此时晶体沿(100)方向择优取向生长. O_2/Ar 比例过高或过低都不利于 CeO_2 薄膜的择优取向生长.

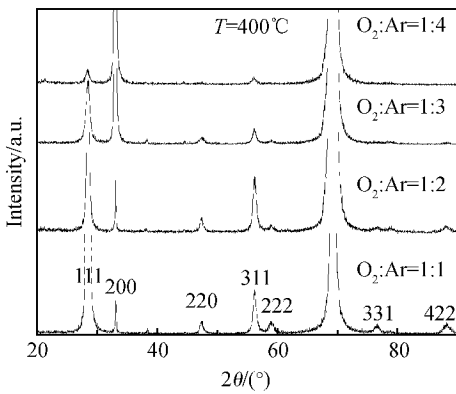


图1 不同 O_2/Ar 比例下生长的 CeO_2 的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of CeO_2/Si films grown with different ratios of Ar to O_2 at $400^\circ C$

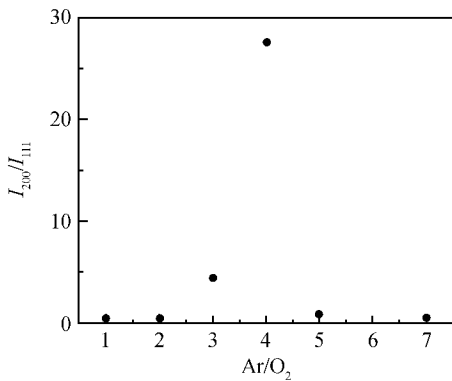


图2 不同 Ar/O_2 比例时生长的 CeO_2 薄膜的 I_{200}/I_{111} 衍射峰强度比

Fig. 2 Relation of the ratio of Ar to O_2 and ratio of intensity of diffraction peaks

实验中分别对1~6号样品测试了室温PL谱.实验结果表明,只有在 O_2/Ar 比例为1/7条件下制备的 CeO_2 薄膜才观察到了微弱的发光峰,而其他样品都未观察到发光现象.图3为 $O_2/Ar=1/7$ 时

的 CeO_2 的室温PL谱.在440nm处可以观察到一个很宽的发光峰.

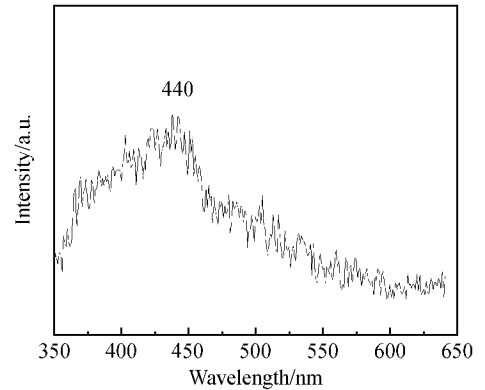


图3 室温时 CeO_2 薄膜的PL谱

Fig. 3 PL pattern of CeO_2 thin film at room temperature

CeO_2 是一种宽禁带半导体,其禁带宽度大约为5.5eV^[18~23], $Ce4f$ 能态局域化在禁带中,处于价带($O2p$)以上3eV左右,其宽度大约为1eV,通常从价带到 $Ce4f$ 能级之间的跃迁容易观察到.在 $Ce4f$ 能级和 $O2p$ 能级之间存在着缺陷能级,通常可以观察到较宽的发光峰.440nm处的发光峰就是由于在 CeO_2 的晶体中存在着氧空位的结果.这些由氧空位形成的缺陷能级位于 $Ce4f$ 能级之上, $Ce5d$ 能级之下.室温时,电子跃迁主要来自氧缺陷能级和 $O2p$ 能级之间的跃迁,可以观察到很宽的发光峰.从XRD图中可以看到,随着溅射气氛中氧气含量的减少,出现了一些很弱的衍射峰,这些衍射峰是 CeO_2 的缺氧项的衍射峰.并且XPS分析结果也表明,存在着 Ce^{3+} 峰,表明样品中存在着 CeO_2 的缺氧项,这和XRD的结果是一致的.

4 结论

采用磁控溅射法制备了 CeO_2 薄膜,结果表明两种气体的比例对于 CeO_2 晶体的生长的方向有很大影响;当 $O_2/Ar=1/4$ 时, CeO_2 薄膜沿(100)方向择优取向生长,溅射气氛中氧含量过低或过高都不利于 CeO_2 的择优生长.并在室温观察到了发光现象,其发光机制与氧空位的位置有关.

参考文献

[1] Kim L, Kim J, Jung D, et al. Effects of deposition parameters

- on the crystallinity of CeO_2 thin films deposited on Si(100) substrates by r. f.-magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2000, 360: 154
- [2] Gnanarajan S, Savvides N. Evolution of texture of CeO_2 thin film buffer layers prepared by ion-assisted deposition. *Thin Solid Films*, 1999, 350: 124
- [3] Ami T, Ishida Y, Nagasawa N, et al. Room-temperature epitaxial growth of $\text{CeO}_2(001)$ thin films on Si(001) substrates by electron beam evaporation. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1361
- [4] Wang R P, Pan S H, Zhou Y L, et al. Fabrication and characteristics of CeO_2 films on Si(100) substrates by pulsed laser deposition. *J Cryst Growth*, 1999, 200: 505
- [5] Furusawa M, Tashiro J, Sasaki A, et al. In situ analysis of the room-temperature epitaxial growth of CeO_2 ultrathin films on Si(111) by coaxial impact-collision ion scattering spectroscopy. *Appl Phys Lett*, 2001, 78: 1838
- [6] Walkenhorst A, Schmitt M, Adrian H, et al. CeO_2 : An alternative insulator material for superconducting field effect devices. *Appl Phys Lett*, 1994, 64(14): 1871
- [7] Tye L, El-Masry N A, Chikyowand T, et al. Electrical characteristics of epitaxial CeO_2 on Si(111). *Appl Phys Lett*, 1994, 65(24): 3081
- [8] Inoue T, Ohsuna T, Luo L, et al. Growth of (110)-oriented CeO_2 layers on (100) silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 1991, 59: 3604
- [9] Inoue T, Yamamoto Y, Satoh M. Low temperature epitaxial growth of $\text{CeO}_2(110)$ layers on Si(100) using electron beam assisted evaporation. *Thin Solid Films*, 1999, 343/344: 594
- [10] Hirschauer B, Chiaia G, Gothelid M, et al. Studies of highly oriented CeO_2 films grown on Si(111) by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 1999, 348: 3
- [11] Hirai T, Teramoto K, Koike H, et al. Initial stage and growth process of Ceria, Yttria-stabilized-Zirconia and Ceria-Zirconia mixture thin films on Si(100) surfaces. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: 5253
- [12] Lee M B, Ohnishi T, Maeda T, et al. Growth and characterization of ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ films on interface-controlled $\text{CeO}_2(111)/\text{Si}(111)$ structures. *Jpn J Appl Phys*, 1997, 36: 6500
- [13] Amirhaghi S, Archer A, Taguiani B, et al. Thin film deposition of dielectric oxides by laser ablation. *Appl Surf Sci*, 1992, 54: 205
- [14] Morshed A H, Moussa M E, Bedair S M, et al. Violet/blue emission from epitaxial cerium oxide films on silicon substrates. *Appl Phys Lett*, 1997, 70(13): 1647
- [15] Choi W C, Lee H N, Kim E K, et al. Violet/blue light-emitting cerium silicates. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(16): 2389
- [16] Choi W C, Lee H N, Kim Y, et al. Luminescence from the thermally treated cerium oxide on silicon. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 6392
- [17] Kim C G. Green emission from cerium hydroxide layers formed in Si/In/ CeO_2 /Si structures. *Appl Phys Lett*, 2001, 79: 3047
- [18] Qin F, Wang X, Liu Z, et al. Construction and applications of a dual mass-selected low-energy ion beam system. *Rev Sci Instrum*, 1991, 62: 2322
- [19] Koelling D D, Boring A M, Wood J H. The electronic structure of CeO_2 and PrO_2 . *Solid State Commun*, 1983, 47(4): 227
- [20] Marabeli F, Wachter P. Covalent insulator CeO_2 : optical reflectivity measurements. *Phys Rev B*, 1987, 36(2): 1238
- [21] Niwano M, Sato S, Tsueharu K, et al. Optical properties of CeO_2 crystal in the photon energy range of 2.5~40eV. *J Phys Soc Jpn*, 1988, 57(4): 1489
- [22] Tuller H L, Nowick A S. Small polaron electron transport in reduced CeO_2 single crystals. *J Phys Chem Solids*, 1976, 38: 859
- [23] Hogarth C A, Al-Dhhan Z T. Optical absorption in thin films of Cerium dioxide and cerium dioxide containing silicon monoxide. *Phys Status Solidi*, 1986, 137: K157
- [24] Wu Z L, Huang D D, Yang X Z, et al. A study of the interface of CeO_2/Si heterostructure grown by ion beam deposition. *Vacuum*, 1998, 51(3): 397
- [25] Wu Z, Huang D, Yang X, et al. Identification of induced reaction during XPS depth profile measurements of CeO_2/Si films grown by ion beam epitaxy. *Vacuum*, 1998, 49(2): 133

Investigation of PL of CeO₂/Si Thin Film Fabricated Using Magnetron Control Sputtering System *

Chai Chunlin, Yang Shaoyan, Liu Zhikai, and Chen Nuofu

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

Abstract: The growth of CeO₂ thin films using reactive magnetron control sputtering system is investigated. It is concluded that the crystal quality of thin film is dependent on the ratio of O₂ to Ar. The PL spectrum of CeO₂ thin film is measured at room temperature. The results show that the PL is originated from the oxygen vacancies.

Key words: magnetron control sputtering; CeO₂ thin film; PL

PACC: 8115; 7865

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0061-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China(No. G2000036505) and the National Natural Science Foundation of China(No. 60206007)