

# Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶薄膜的生长及 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 异质结的能带偏移

朱燕艳<sup>1,†</sup> 徐 闰<sup>2</sup> 陈 圣<sup>2</sup> 方泽波<sup>2</sup> 薛 菲<sup>2</sup> 樊永良<sup>2</sup> 蒋最敏<sup>2</sup>

(1 上海电力学院, 上海 200090)

(2 复旦大学应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 利用分子束外延方法在 p 型 Si (001) 和 Si (111) 衬底上, 在 700℃ 0.93mPa 的条件下实现了 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶薄膜的生长. 薄膜的结晶情况依赖于薄膜的生长温度和氧气压. 较低的温度和氧气压下在薄膜内易生成硅化铪, 薄膜也趋于多晶化. 还利用光电子能谱对 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 异质结的能带偏差进行了初步的研究.

**关键词:** Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 异质结; 晶体生长

**PACC:** 7360H; 7170C; 3365F

**中图分类号:** TN04

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0253-4177(2006)S0-0411-04

## 1 引言

近年来,随着集成电路中晶体管特征尺寸的迅速减小,已经成功使用了数十年的 SiO<sub>2</sub> 或掺 N 的 SiO<sub>2</sub> 不再适合作为集成电路的基本元件——场效应管的栅介质材料. 使用介电常数比 SiO<sub>2</sub> 高的材料即所谓的高 *k* 材料替代 SiO<sub>2</sub> 是目前最有希望解决此问题的一个途径. 在探索下一代栅介质材料的领域中, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> 和 Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等高 *k* 氧化物成为最近几年人们研究最多的材料<sup>[1~5]</sup>. 但是很多问题还是无法得到很好的解决, 如高温后处理之后的界面反应等问题. 因此, 寻找一种比较合适的高 *k* 材料是一项很有意义的工作.

氧化铪 (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 由于其比较高的介电常数 (14~31), 比较大的禁带宽度 (~7eV) 有望成为下一代 MOS 栅介质强有力的竞争者<sup>[6~8]</sup>. 而且它具有很好的热稳定性, 最近有文献报道, 和 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物相比, 氧化铪经 900℃ 退火后和硅衬底很少反应生硅酸铪. 而且晶体 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 立方结构, 晶格常数为 1.05nm, 和硅晶格常数的 2 倍 (1.086nm) 很接近, 具有较低的失配度, 因此容易制成高度择优取向的薄膜甚至单晶膜, 是一种比较理想的硅基外延生长候选介质材料<sup>[8]</sup>. 另外质量好的氧化铪单晶还可以用作铁电材料、高温超导材料甚至硅本身的缓冲层, 也可以用在 SOI (silicon on insulator) 器件上. 我们研究小组最先在硅衬底上制备了 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶薄膜, 并对 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 异质结的能带偏差的数据做了首次报道.

## 2 实验

使用 37.5mm p 型中阻 (2~10Ω·cm) Si (001) 和 Si (111) 作为衬底. 用 Shiraki 方法清洗硅片. 清洗好的硅片被立刻传样至 Riber SSC 超高真空分子束外延设备的生长室, 然后加热至 930℃ 退火去除表面的氧化层. Si (001) 的 2×1 和 Si (111) 的 7×7 表面再构用反射式高能电子衍射 (RHEED) 仪观察. 制备 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶薄膜使用金属 Er 热蒸发源, 生长时同时通一定量的氧气.

薄膜的表面晶体结构用原位的 RHEED 观察, 薄膜的化学组成使用原位的俄歇电子能谱 (AES) 测试. 用 X 射线衍射 (XRD) 表征薄膜的结晶学结构, 薄膜的表面形貌使用原子力显微镜 (AFM) 观察. 薄膜的厚度由椭偏仪测定, 使用电容-电压测试来获得薄膜的介电常数. Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si 的能带偏差用光电子能谱 (XPS) 确定.

## 3 结果与讨论

为了研究生长条件对 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜质量的影响, 我们对衬底温度和氧气分压对 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单晶薄膜生长的影响做了系统的研究. 图 1 是在衬底温度为 700℃, 不同氧气分压条件下, 在 Si (001) 衬底上生长的 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XRD 图. 根据图 1, 结合 RHEED 图案, 可以得出结论, 在 700℃ 0.93mPa 的条件下生长的 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜是 (110) 取向的单晶薄膜, 而在相同的衬底温度, 比较低的氧气压条件下生

† 通信作者. Email: 031019027@fudan.edu.cn

2005-12-07 收到, 2005-12-29 定稿

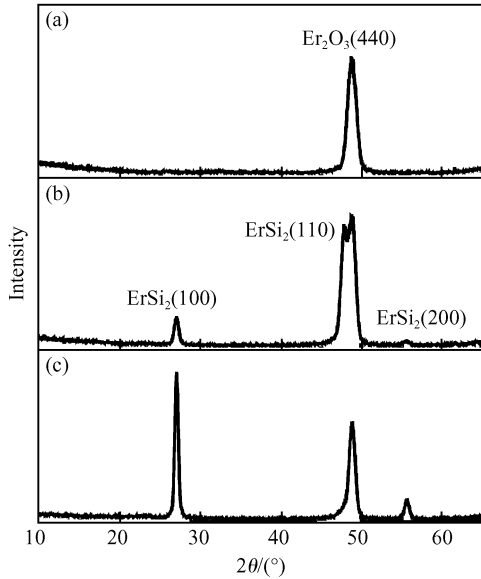


图 1 衬底温度为 700°C, 氧气分压分别为 0.93mPa (a), 0.16mPa(b) 和 0.08mPa(c) 时, 在 Si (001) 衬底上生长的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the films grown on Si(001) substrates at 700°C in different oxygen ambient pressures (a) 0.93mPa; (b) 0.16mPa; (c) 0.08mPa

长的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜就有硅化物形成. 图 2 是在相同的衬底温度(700°C)不同的氧气压下生长的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的 XRD 结果. 从图上可以清楚地看出在衬底温度低于 700°C 时生长的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜是多晶或非晶的. 图 3 是不同的衬底温度和不同的氧气分压条件下生长的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的 AFM 形貌图. 由图中可以看出,  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单晶薄膜的表面是比较致密的, 而且表面是岛状的, 说明  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单晶薄膜是岛状生长的.

但是在较低的衬底温度或者较低的氧气分压的情况下生成的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜表面有明显的孔洞存在. 根据以前的文献报道, 这些孔洞被认为是和硅化铒有关. 前面 XRD 结果也得到, 在较低的衬底温度或者较低的氧气分压的情况下薄膜内部容易生成硅化铒. 这些结果都表明  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单晶薄膜的生长很大程度上依赖于其生长条件.

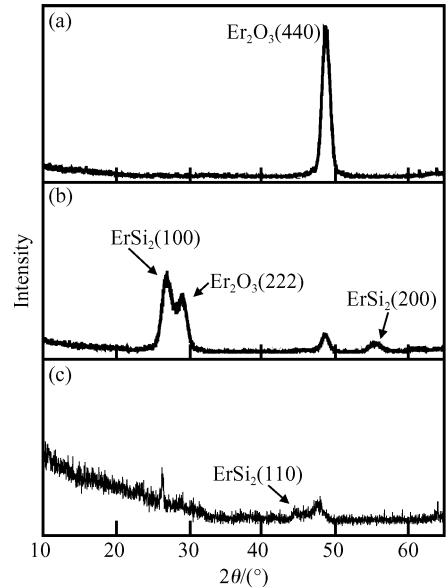


图 2 氧气分压为 0.93mPa, 衬底温度分别为 700°C (a), 500°C (b), 300°C (c) 时, 在 Si (001) 衬底上生长的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of the films grown on Si(001) substrates at different temperatures in an oxygen ambient pressure of 0.93mPa (a) 700°C; (b) 500°C; (c) 300°C

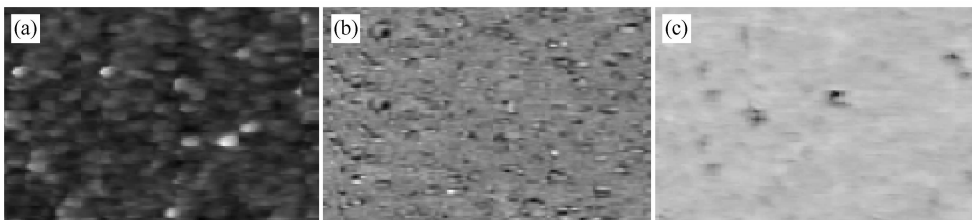


图 3 衬底温度和氧气分压分别为 700°C, 0.93mPa (a), 700°C, 0.08mPa (b), 500°C, 0.93mPa (c) 时在 Si (001) 衬底上生长的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  薄膜的 AFM  $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$  形貌图

Fig. 3 AFM images of the films grown on Si(001) at different temperatures and oxygen ambient pressures (a) 700°C, 0.93mPa; (b) 700°C, 0.08mPa; (c) 500°C, 0.93mPa

我们对  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  的能带偏差也做了初步的研究. XPS 是测量异质结能带偏差的重要方法之一<sup>[9]</sup>. 相对于光谱测量、电容电压(C-V)法和电流电压(I-V)法等, XPS 要简捷得多. 图 4 是用 XPS 测量  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结能带偏差的原理示意图. 由图可

以看出  $\text{Er}_2\text{O}_3$  价带到 Si 价带的偏差可以用公式表示为:

$$\Delta E_v = (E_{\text{Er}4d} - E_v)_{\text{thick Er}_2\text{O}_3} + (E_{\text{Si}2p} - E_{\text{Er}4d})_{\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}} - (E_{\text{Si}2p} - E_v)_{\text{Si}} \quad (1)$$

其中第一项是 Er 的 4d 能级到  $\text{Er}_2\text{O}_3$  价带边的差

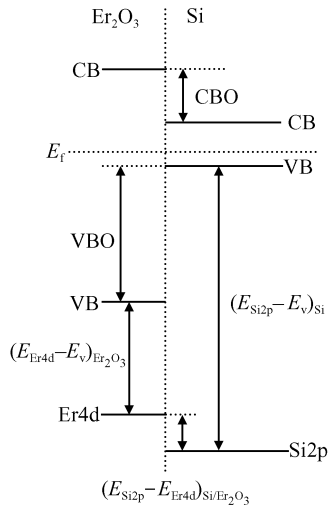


图4 XPS 测量  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结能带偏差的原理示意图  
Fig.4 Schematic energy band alignment diagram for an  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  heterostructure

值. Er 的 4d 能级和  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的价带通过一块长在 Si 衬底上厚的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  样品 (大概是 10nm) 测得. 其中第二项是 Si 的 2p 芯能级到 Er 的 4d 能级间的差值, Si 的 2p 芯能级和 Er 的 4d 能级必须同时测得, 所以必须是一块很薄的样品. 我们采用上述比较厚的  $\text{Er}_2\text{O}_3$  样品通过 Ar 离子刻蚀测得比较薄的样品测得.

图 5(a) 是 Er 4d 和价带边的光电子能谱图, 由此得出两者的结合能的差值为 166.29eV. 图 5(b) 是用 XPS 测得的 Er4d 和 Si2p 的结合能芯能级谱, 两者的差值为 70.40eV. 对于 Si2p 到其价带边的差值, 我们用文献上得到的标准数值 98.98eV. 由此, 根据公式(1)我们得到  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  的价带偏差量  $\Delta E_v$  为  $3.1 \pm 0.1\text{eV}$ . 根据如图 6 所示的 O1s 和它的能量损失峰间的能量差<sup>[9]</sup>, 可以确定  $\text{Er}_2\text{O}_3$  的禁带宽度为  $7.7 \pm 0.2\text{eV}$ , 最后根据  $\Delta E_c = \Delta E_v - \Delta E_{g \text{ Si-Er}_2\text{O}_3}$ , 得到  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  的导带偏差为 3.5eV. 从 XPS 的结果我们看到  $\text{Er}_2\text{O}_3/\text{Si}$  异质结有比较大而且比较对称的导带和价带偏差, 表明  $\text{Er}_2\text{O}_3$  在 Si 衬底上生长的薄膜在 CMOS 器件方面很有应用前景.

### 4 结论

使用 MBE 方法在 Si (001) 和 Si (111) 衬底上制备了  $\text{Er}_2\text{O}_3$  单晶薄膜, 衬底温度和氧气分压对薄膜的结晶质量有很大影响. XPS 的结果也表明  $\text{Er}_2\text{O}_3$  在 Si 衬底上生长的单晶薄膜的能带偏差在 CMOS 器件方面是一种比较理想的栅介质材料.

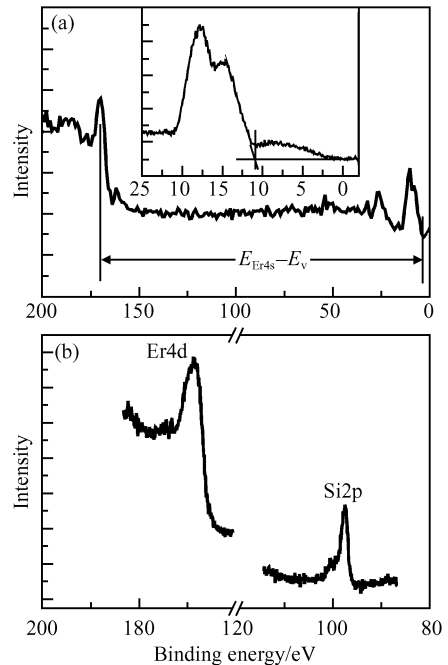


图5  $\text{Er}_2\text{O}_3$  价带(a)和 Er4d, Si2p 芯能级(b)的光电子能谱图  
Fig. 5 XPS spectra of Er4d peak and VB for sample A (a) and Er4d and Si2p peaks for the corresponding thinner film (b)

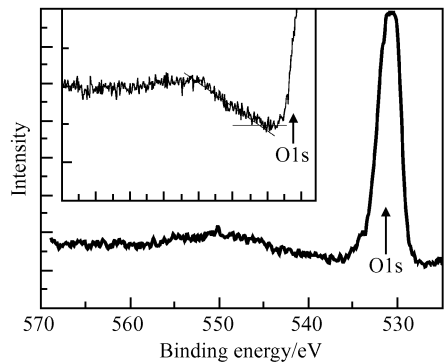


图6 O1s 及其能量损失峰的光电子能谱图  
Fig. 6 O1s and its energy loss spectra

### 参考文献

[ 1 ] Norton D P. Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials. Mater Sci Eng R, 2004, 43:139  
[ 2 ] Liu J P, Zaumseil P, Bugiel E, et al. Epitaxial growth of  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  on Si (111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during postgrowth  $\text{N}_2$  annealing. Appl Phys Lett, 2001, 79:671  
[ 3 ] Fissel A, Dabrowski J, Osten H J. Photoemission and *ab initio* theoretical study of interface and film formation during epitaxial growth and annealing of praseodymium oxide on Si(001). J Appl Phys, 2002, 91:8986  
[ 4 ] Dimoulas A, Vellianitis G, Travlos A, et al. Structural and electrical quality of the high-*k* dielectric  $\text{Y}_2\text{O}_3$  on Si (001):

- dependence on growth parameters. *J Appl Phys*, 2002, 92: 426
- [ 5 ] Afanasev V V, Stesmans A. Internal photoemission of electrons and holes from (100)Si into  $\text{HfO}_2$ . *Appl Phys Lett*, 2002, 81:1053
- [ 6 ] Mikhelashvili V, Eisenstein G. Characteristics of electron-beam-gun-evaporated  $\text{Er}_2\text{O}_3$  thin films as gate dielectrics for silicon. *J Appl Phys*, 2001, 90:5447
- [ 7 ] Mikhelashvili V, Eisenstein G, Edlman F, et al. Structural and electrical properties of electron beam gun evaporated  $\text{Er}_2\text{O}_3$  insulator thin films. *J Appl Phys*, 2004, 95:613
- [ 8 ] Xu R, Zhu Y Y, Chen S, et al. Epitaxial growth of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  films on Si (001). *J Cryst Growth*, 2005, 277:496
- [ 9 ] Chambers S A, Liang Y. Band discontinuities at epitaxial Sr-TiO<sub>3</sub> on Si (001) heterojunctions. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 1662

## Epitaxial Growth of $\text{Er}_2\text{O}_3$ Films and Its Band Offsets on Si

Zhu Yanyan<sup>1,†</sup>, Xu Run<sup>2</sup>, Chen Sheng<sup>2</sup>, Fang Zebo<sup>2</sup>, Xue Fei<sup>2</sup>, Fan Yongliang<sup>2</sup>, and Jiang Zuimin<sup>2</sup>

(1 *Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China*)

(2 *National Key Laboratory of Surface Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

**Abstract:** The epitaxial growth of  $\text{Er}_2\text{O}_3$  films is achieved on Si(001) and Si (111) substrates by MBE at the growth temperature of 700°C in an oxygen pressure of 0.93mPa. The crystalline structure and orientation of the as-deposited films are strongly dependent on the growth temperature and oxygen pressure. Silicide is formed in the films grown at the lower temperature and lower oxygen pressure. In addition, the oxide phase in the films grown at the lower temperature is polycrystalline. The valence band offset and the conduction band offset between the epitaxial  $\text{Er}_2\text{O}_3$  film and the Si substrate are also obtained based on X-ray photoelectron spectroscopy measurements.

**Key words:**  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ; heterojunction; crystal growth

**PACC:** 7360H; 7170C; 3365F

**Article ID:** 0253-4177(2006)S0-0411-04

† Corresponding author. Email: 031019027@yudan.edu.cn