

TEKNOLOGI FILM TIPIS

**RARE
EARTH
OXIDE**

Fitria Hidayanti

BUKU AJAR

**TEKNOLOGI FILM TIPIS:
*RARE EARTH OXIDE***

FITRIA HIDAYANTI

LP UNAS

Teknologi Film Tipis: *Rare Earth Oxide*

Oleh : Fitria Hidayanti

Hak Cipta© 2020 pada Penulis

Editor : Erna Kusuma Wati
Penyunting : Hendra Mahendrata
Desain Cover : Rudi Ristanto

ISBN: 978-623-7376-61-3

Hak Cipta dilindungi Undang-undang.

Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun, baik secara elektronik maupun mekanis, termasuk memfotocopy, merekam atau dengan sistem penyimpanan lainnya, tanpa izin dari Penulis.

Penerbit : LP_UNAS

Jl.Sawo Manila, Pejaten Pasar Minggu, Jakarta Selatan

Telp. 021-78067000 (Hunting) ext.172

Faks. 021-7802718

Email : bee_bers@yahoo.com

ISBN 978-623-7376-61-3



KATA PENGANTAR

Dalam pembuatan buku ajar **Teknologi Film Tipis: *Rare Earth Oxide*** ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada beberapa pihak yang telah banyak membantu. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. El Amry Bermawi Putra, MA selaku Rektor Universitas Nasional
2. Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Nasional
3. LP Unas
4. Jajaran dosen dan karyawan di lingkungan Universitas Nasional

Demikianlah semoga buku ajar **Teknologi Film Tipis: *Rare Earth Oxide*** ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa termasuk mahasiswa Program Studi Teknik Fisika Universitas Nasional. Tentunya dalam pembuatan buku ajar ini, tidak luput dari kesalahan. Untuk itu, kami mohon masukan dari para pembaca untuk perbaikan buku ajar ini.

Jakarta, November 2020

Penulis

Fitria Hidayanti

DAFTAR ISI

Kata Pengantar	iii
Daftar Isi	v
Bab 1. Ilmu dan Teknologi terkait Rare Earth Oxide	1
1.1 Pendahuluan	1
1.2 Kestabilan Termodinamika	2
1.3 Struktur Band dan Offset Band	4
1.4 Konstanta Dielektrik – κ	11
1.5 Efek dari Sifat yang berubah secara monoton:	
Radii Ionik	12
1.6 Ringkasan	14
Daftar Pustaka	16
Bab 2. Pengendapan Lapisan Atom	
Rare Earth Oksida	20
2.1 Pendahuluan	20

2.2 Prinsip ALD	20
2.3 Biner RE-Oksida Film Tipis oleh ALD.....	23
2.4 Prekursor terkoordinasi Oksigen	26
2.5 Prekursor terkoordinasi Karbon.....	30
2.6 Prekursor terkoordinasi Nitrogen	32
2.7 Multi-Komponen Re-Mengandung Oksida Tipis Film	36
2.8 Multi-Komponen Oksida Yang Mengandung Satu Logam RE	37
2.9 Multi-Komponen Oksida Yang Mengandung Dua RE	39
2.10 Ringkasan.....	40
Daftar Pustaka	42

Bab 3. MOCVD Pertumbuhan Rare Earth Oksida:

Kasus Sistem Praseodymium/Oksigen	45
3.1 Pendahuluan	45
3.2 Prekursor MOVCD	48
3.3 MOCVD Termal	54
3.4 Pertumbuhan MOCVD Film Pr/Al Oksida	67

3.5 Ringkasan	69
Daftar Pustaka	71

Bab 4. Persyaratan Prekursor untuk MOCVD dan ALD

Oksida Rare Earth	73
4.1 Pengantar Kimia – Rare Earth	73
4.2 Persyaratan untuk Prekursor MOCVD dan ALD	75
4.3 Ringkasan.....	96
Daftar Pustaka	97

Bab 5. Model untuk ALD dan MOCVD Pertumbuhan

Oksida Rare Earth	101
5.1 Pendahuluan	101
5.2 Pemodelan Reaksi Deposisi	102
5.3 Model Analitik untuk Pertumbuhan Film ALD	112
5.4 Model Kontinu untuk Transportasi Gas	116
5.5 Ringkasan	119
Daftar Pustaka	121

Bab 6. Pertumbuhan Oksida dengan Stoichiometri Kompleks dengan Teknik ALD, Pertumbuhan $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$..	124
6.1 Pendahuluan	124
6.2 Konsep Dasar untuk Deposisi ALD Stoikiometri Kompleks	126
6.3 Ringkasan	136
Daftar Pustaka	137
Bab 7. Epitaxy Sinar Molekul Oksida Rare Earth	140
7.1 Pendahuluan	140
7.2 Epitaxial Logam Oksida pada Silikon	143
7.3 Hasil untuk Pertumbuhan Oksida Rare Earth yang Berbeda pada Silikon	147
7.4 Outlook.....	159
Daftar Pustaka	160

Bab 8. Fabrikasi dan Karakterisasi Film Tipis

Rare Earth Scandate Disiapkan dengan Pulsed Laser Deposition (PLD)	162
8.1 Pendahuluan	162
8.2 Pulsed Laser Deposition	165
8.3 Film Epitaxial	167
8.4 Film Amorf	172
8.5 Ringkasan.....	174
Daftar Pustaka	176

Bab 9. Komposisi Lapisan Film dan Antarmuka Rare Earth

(Lu, Yb) Oksida yang Disimpan oleh ALD	178
9.1 Pendahuluan	178
9.2 Eksperimental	180
9.3 Hasil dan Diskusi	183
9.4 Ringkasan	200
Daftar Pustaka	202

Tentang Penulis	204
-----------------------	-----

BAB 1

Ilmu dan Teknologi Terkait *Rare Earth Oxide*

1.1 Pendahuluan

Elemen rare earth (RE) adalah 15 elemen Dari Tabel Periodik (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, dan Lu) dengan nomor atom dari 57 hingga 71. Di antara mereka, PM ber radioaktif dan tidak terjadi secara alami, tetapi mungkin disiapkan secara sintesis. Dalam konfigurasi elektronik luar baris elemen RE, kulit $6s^2$ selalu ditempati, konfigurasi $5d^1$ muncul di La, Ce, Gd dan Lu, dan akhirnya kulit 4f semakin terisi saat jumlah atom meningkat. Tingkat pengisian kulit 4f oleh karena itu karakteristik khas dari elemen RE. Secara khusus, setengah terisi (Gd, dengan 7 elektron di kulit 4f) [1] dan yang benar-benar terisi (Lu, dengan 14 elektron dalam kulit 4f) tampaknya sangat stabil. Dalam keadaan padat, semua 15 elemen RE memiliki status oksidasi +3, tetapi beberapa stabil juga dalam keadaan oksidasi +4 (Ce, Pr, dan Tb), dan lainnya dalam keadaan oksidasi +2 (Sm, Eu, Tm, dan Yb). Klasifikasi elemen RE di-, tri-, dan tetravalen dan panjang obligasi RE–O dirangkum dalam Tabel 1. Perlu dicatat bahwa status oksidasi +4 muncul dalam elemen yang mengikuti satu dengan konfigurasi stabil, sedangkan status oksidasi +2 muncul dalam elemen yang mendahului satu dengan konfigurasi stabil. Pengamatan ini menunjukkan bahwa mungkin ada sifat "berkala" dalam oksida RE. Stabilitas dioksida tetravalen, sesquioksida trivalen, dan EuO dan YbO yang berbeda, serta karakter smo valen menengah didukung

oleh interaksi diri yang dikoreksi total perhitungan energi [1–4].

Tabel 1. RE-O panjang obligasi (dalam nm) dari semua yang dikenal di-, tri-, dan tetra-valent RE oksida [5]. "*" monoksida trivalen [6], "+" oksida valen menengah [6]

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
REO	0.257*	0.254*	0.252*	0.250*	-	0.249 ⁺	0.257	-	-	-	-	-	-	-	0.244
RE ₂ O ₃	0.246	0.244	0.238	0.238	0.236	0.235	0.233	0.232	0.230	0.229	0.228	0.227	0.225	0.224	0.223
REO ₂	-	0.234	0.233	-	-	-	-	-	0.226	-	-	-	-	-	-

Sifat lain berubah secara monoton, seperti yang tergantung pada radii ionik elemen RE yang dirangkum dalam Tabel 2 untuk oksida elemen RE trivalen yang dominan. Radii atom RE memang menurun ketika jumlah atom meningkat - ini adalah apa yang disebut "kontraksi lanthanide" - dari 0,123 nm di La menjadi 0,092 nm di Lu [7]. Kontraksi lanthanide disebabkan oleh peningkatan lokalisasi kulit 4f karena jumlah atom meningkat [1].

Tabel 2. Nilai radii ionik (dalam nm) dari ion RE trivalen [7]

La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺
0.123	0.115	0.114	0.112	0.106	0.106	0.104	0.100	0.099	0.098	0.096	0.094	0.093	0.092

Salah satu masalah perhatian utama dalam mikroelektronik adalah bagaimana karakteristik elemen RE yang berubah secara berkala atau monoton dapat mempengaruhi sifat-sifat yang diperlukan untuk membuat oksida ini memenuhi syarat, misalnya, sebagai kandidat oksida konstanta ($\kappa\kappa$) yang tinggi untuk menggantikan SiO₂ dalam perangkat logam-oksida-semikonduktor komplementer (CMOS) [8]. Sifat-sifat ini adalah: stabilitas termodinamik pada semikonduktor (Si [9], Ge, GaAs, dll.), struktur pita oksida, kesenjangan pita, dan

offset pita konduksi dengan semikonduktor, nilai κ oksida, dan stabilitas kimia. Dalam teks berikut, persyaratan umum untuk kandidat bahan κ tinggi dalam mikroelektronik akan dibahas dalam kasus spesifik mengenai oksida berbasis RE, sementara aplikasi lain yang mungkin akan ditangani secara singkat juga.

1.2 Kestabilan Termodinamika

Tidak adanya lapisan antarfase rendah SiO_x , atau senyawa berbasis Si, antara Si, atau secara umum, antara semikonduktor dan oksida, sangat penting untuk tidak menurunkan κ seluruh tumpukan isolasi dalam CMOS dan perangkat memori. Memang, secara eksperimental ditunjukkan bahwa beberapa oksida RE dapat ditanam secara epitaxial pada Si atau GaAs, dengan antarmuka yang tajam, misalnya, dalam kasus Pr_2O_3 pada Si(111) disimpan dalam kisaran suhu antara 500–700 °C oleh epitaxy sinar molekul (MBE) [10]. Contoh penting lainnya adalah Gd_2O_3 pada GaAs(100) yang disimpan juga oleh MBE pada suhu pertumbuhan antara 200–550 °C [11]. Ada faktor, bagaimanapun, yang termodinamika sederhana RE oksida bersentuhan dengan Si tidak dapat diperhitungkan. Faktor ini adalah kemungkinan peran katalitik yang dimainkan RE oksida thd O_2 , disediakan baik di lingkungan anil pasca-pengendapan atau hanya di udara: oksida RE dengan mudah memisahkan O_2 ke dalam oksigen atom [12]. Fenomena terakhir mempromosikan pembentukan SiO_x , atau senyawa berbasis Si, antara Si dan RE oksida. Pada gilirannya, baik eksperimen dan teori menunjukkan bahwa reaksi antara SiO_2 dan RE_2O_3 mudah membentuk Silikat RE (energi bebas pembentukan ΔG -100 kJ/ mol), jauh lebih banyak daripada dalam kasus transisi oksida logam ($\Delta G \sim -1$ – 10 kJ/ mol) [13,

14]. Pengukuran reflektivitas sinar-X (XRR) pada film Lu_2O_3 [15] dan Yb_2O_3 [16] yang didepositkan oleh atomic layer deposition (ALD) pada Si(100) mendukung kesimpulan terakhir. Kehadiran atau ketiadaan Si dalam prekursor yang digunakan ($\{[\eta 5 - \text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3]_2\text{LuCl}\}_2$ untuk Lu [17] dan $\text{Yb}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ untuk Yb) tampaknya tidak mempengaruhi hasil akhir.

Pada substrat semikonduktor selain Si, situasinya berbeda. Data xray photoelectron (XPS) pada film Lu_2O_3 ultra-tipis yang disimpan oleh ALD pada Ge(100) dan GaAs(100) menunjukkan tidak ada lapisan GeO_2 atau Ga_2O_3 antarfacial (arsenik biasanya tidak teroksidasi di bawah prosedur pembersihan standar). Semikonduktor selain Si, beberapa dari mereka menawarkan mobilitas elektron tinggi, oleh karena itu dapat menjadi solusi terhadap pembentukan lapisan antarfacial, setidaknya di lapisan yang ditanam. Namun demikian, jalur lain dicari untuk menghindari pembentukan lapisan antarfacial juga setelah perawatan termal tumpukan RE oksida/semikonduktor. Namun, jika lapisan antarfacial tidak dapat sepenuhnya dihindari, perlu untuk mengeluarkan metode persiapan substrat terbaik, parameter deposisi, dan protokol pengendapan untuk mencapai lapisan antarfacial berkualitas baik, yang dalam perangkat nyata dapat membatasi pengurangan mobilitas karena penyebaran phonon jarak jauh [18].

1.3 Struktur Band dan Offset Band

Status oksidasi +3 umumnya stabil untuk elemen RE dalam keadaan padat. Ini menguntungkan karena, ketika satu elemen memiliki lebih dari satu keadaan oksidasi yang stabil, lebih dari satu stoichiometry dimungkinkan yang, pada

gilirannya, dapat menyebabkan struktur pita yang rumit. Namun, dalam elemen RE yang lebih ringan, yaitu, di Ce dan Pr, di mana f-elektron kurang terikat erat, dan pada mereka yang memiliki satu f-elektron ekstra di atas kulit f setengah terisi, yaitu, di Tb, nomor koordinasi oksigen besar ditampilkan dan keadaan oksidasi yang lebih besar dari 3 disukai [1]. Untuk Ce, Pr, dan Tb oksida, oleh karena itu, baik REO_2 dan stoichiometries RE_2O_3 dapat ditemukan. Jika berpotensi komplikasi untuk struktur band, kemampuan oksida untuk dengan mudah berubah dari satu stoichiometry ke stoichiometry lain mungkin berguna dieksploitasi. Memang, sistem Ce oksida diusulkan sebagai perangkat peralihan potensial berdasarkan mekanisme penyimpanan oksigen yang dapat dibalik - pelepasan di mana penciptaan kekosongan oksigen dalam kisi CeO_2 akan mentransfer elektron ke atom Ce, mengubah keadaan oksidasinya menjadi +3. Sebaliknya, pasokan oksigen ke kisi Ce_2O_3 akan meningkatkan koordinasi oksigen kation dan mengoksidasinya ke keadaan Ce +4 [19].

Oksida elemen RE segera sebelum yang sangat stabil, dan dengan keadaan oksidasi +2 yang mungkin (Sm, Eu, Tm, dan Yb), malah kekurangan oksigen. Tidak banyak yang diketahui tentang mereka, selain EuO , di mana Eu memiliki kulit nf setengah penuh. Senyawa ini dikenal sebagai salah satu dari beberapa oksida ferromagnetik biner, dengan isolator ke transisi logam di bawah 69 K, dan polarisasi putaran hampir 100% elektron yang dekat dengan tepi pita konduksi, yang membuatnya menarik untuk aplikasi spintronic [20].

Energi tinggi dan rendahnya okupansi kulit luar d di RE oksida adalah properti yang bermanfaat karena tampaknya menghindari terjadinya ketidakstabilan konfigurasi jenis Jahn-

Teller [23]. Yang terakhir, yang mungkin muncul di senyawa berbasis Ti (dengan kulit d energi rendah), memang seharusnya mengarah ke negara-negara transportasi untuk arus kebocoran [24]. Namun, tidak adanya organisasi mandiri yang digerakkan oleh pengurangan ketegangan obligasi di antarmuka reoksida/SiO₂ internal dapat meningkatkan jumlah muatan tetap [25], dan mengurangi keuntungan yang disebutkan sebelumnya dari oksida RE.

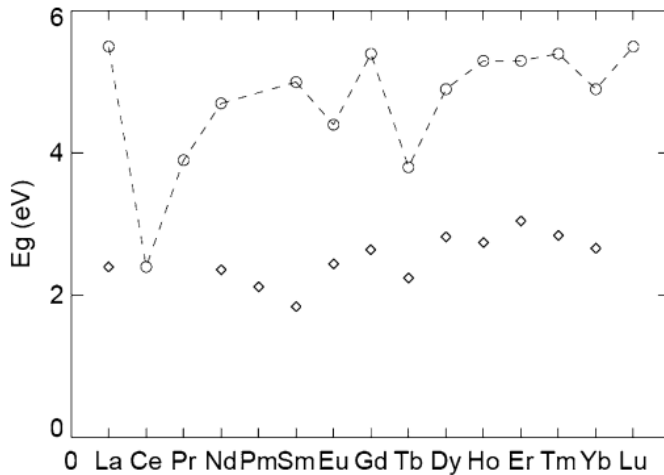
Kesenjangan pita/*band gap* (misalnya) oksida RE bervariasi dengan cara yang hampir "berkala" dengan peningkatan jumlah atom. Nilai Misal yang diukur secara optik yang disajikan dalam Gbr. 1 dengan jelas menunjukkan tren ini. Nilai Misalnya yang diukur dari eksperimen konduktivitas suhu tinggi [22] juga ditampilkan. Untuk kristal tunggal, ditemukan [21] bahwa oksida elemen RE dengan konfigurasi paling stabil (La, Gd, dan Lu) memiliki E_g terbesar ($\sim 5,5$ eV). Nilai-nilai besar ini harus sesuai dengan transisi dari valensi ke pita konduksi dalam spektra optik [1, 22]. Memang, juga eksperimen konduktivitas suhu tinggi [22] mengungkapkan bahwa di La₂O₃, Gd₂O₃, Lu₂O₃, serta di Dy₂O₃, Ho₂O₃, dan Er₂O₃ tingkat f tidak terletak di celah band, tetapi muncul sebagai resonansi dalam band. Sebagai konsekuensinya, oksida ini termasuk kelas A sesuai dengan klasifikasi Ara. Oksida elemen RE segera mengikuti dalam nomor atom mereka yang memiliki konfigurasi paling stabil memiliki nilai Misalnya yang jauh lebih rendah (2,3 eV untuk Ce-, 3,9 eV untuk Pr-, dan 3,8 eV untuk Tb-oksida [21]). Nilai-nilai ini kemungkinan sesuai dengan transisi dari tingkat f yang diduduki di atas pita valensi ke tepi konduksi [1, 22]. Dengan demikian, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, dan Tb₂O₃, di mana eksitasi energi terendah melibatkan f-elektron

yang ditransfer ke dalam pita konduksi, dianggap milik kelas B (Gbr. 2) [22]. Juga oksida elemen RE yang terletak di Tabel Periodik segera sebelum mereka dengan konfigurasi yang paling stabil memiliki nilai Misalnya rendah (4,2 eV untuk Ue-, dan 4,4 eV untuk Yb-oksida). Nilai-nilai ini harus sesuai dengan transisi dari pita valensi ke level f kosong di bawah pita konduksi [1, 22]. Oleh karena itu, Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Tm_2O_3 , dan Yb_2O_3 , di mana eksitasi energi terendah melibatkan lubang di p-band dan f-elektron tambahan yang ditangkap di situs RE, milik kelas C (Gbr. 2) [22].

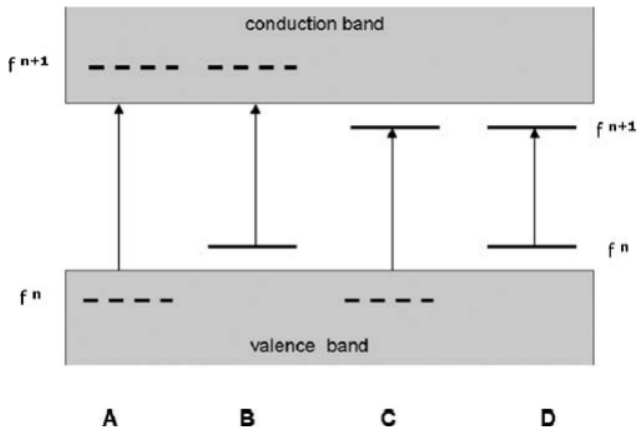
Untuk film tipis, secara eksperimental E_g of Lu_2O_3 diukur menjadi 5,8 eV [26], sedangkan nilai Misalnya PrO_2 dan Pr_2O_3 dihitung masing-masing 1,1 dan 2,6 eV [1], dan 2–3 eV [27]. Ada kebutuhan mendesak untuk pengukuran dan perhitungan yang akurat dari Misalnya dan struktur pita RE oksida. Secara khusus, perhitungan berdasarkan perkiraan GW [27, 28] harus dapat memberikan nilai E_g yang dapat diandalkan secara kuantitatif, tanpa underestimasi biasa yang mempengaruhi metode teori yang fungsional kepadatan, yang juga mencakup kesenjangan band yang dihitung dengan pendekatan koreksi interaksi [1].

Mengingat perilaku nilai-nilai Misal yang dijelaskan di atas dalam oksida RE, tampaknya "berkala" dengan tingkat pengisian kulit f di seluruh baris elemen RE, sah untuk bertanya apakah offset band konduksi (CBO) dengan, misalnya, Si, juga akan mematuhi "periodisitas" ini. Masalah ini penting untuk diklarifikasi karena semakin tinggi CBO, semakin tinggi kemungkinan untuk membatasi arus kebocoran melalui lapisan RE oksida isolasi. Oleh karena itu,

nilai CBO adalah faktor kunci untuk pilihan dielektrik tinggi, kandidat untuk aplikasi mikroelektronik.



Gbr. 1. Kesenjangan energi mendasar dari RE trivalen sesquioxides. Kesenjangan optik [21] ditampilkan sebagai lingkaran yang terhubung oleh garis putus-putus, sementara nilai E_g yang diuraikan dari eksperimen konduktivitas suhu tinggi [22] ditunjukkan dengan berlian. Asal usul nilai-nilai yang lebih kecil dari kesenjangan konduktivitas tidak diketahui



Gbr. 2. Empat struktur kesenjangan pita yang berbeda dari RE oksida. Pita valensi mengacu pada P-negara O yang diduduki, sementara pita konduksi terdiri dari keadaan elektron non-f yang tidak diduduki, yang terutama dari karakter RE d. F-level yang diduduki dan tidak diduduki secara lokal dapat jatuh di atas atau di bawah tepi band, menimbulkan empat kemungkinan yang berbeda: A: $v \rightarrow c$, B: $f \rightarrow c$, C: $v \rightarrow f$, D: $f \rightarrow f$. Klasifikasi ini diadaptasi dari [22]

Pengumpulan data eksperimental yang sistematis tentang nilai CBO oksida RE pada Si tidak tersedia, tetapi Robertson [29] menghitung nilai CBO 1,5 eV untuk HfO_2 pada Si dan nilai 2,3 eV untuk La_2O_3 pada Si. Hasilnya dijelaskan dalam hal rasio stoichiometry 2: 3 logam: oksigen dalam film La_2O_3 pada Si yang lebih menguntungkan daripada 1: 2 satu dalam film HfO_2 pada Si dalam mempromosikan nilai CBO yang tinggi. Temuan ini meningkatkan perhatian terhadap RE oksida sebagai

kandidat dielektrik tinggi- κ potensial untuk mikroelektronik, tentu saja, bagaimanapun, bukan dengan mengorbankan HfO_2 , yang saat ini masih dianggap di antara yang paling menjanjikan. Hasil eksperimental tidak mendukung sepenuhnya pandangan teoritis yang dijelaskan pada nilai CBO oksida pada Si. Memang, CBO HfO_2 pada Si diukur menjadi 2,0 eV [30] menggunakan spektroskopi fotoemisi internal (IPE) dan juga XPS (lihat Bab oleh Seguini dkk dalam volume ini). CBO Lu_2O_3 diukur menjadi 2,1 eV menggunakan IPE [26]. Nilai CBO dari dua celah kecil RE oksida Pr_2O_3 dan CeO_2 (lihat Gbr. 1) baru-baru ini diselidiki: CBO Pr_2O_3 diukur menggunakan terowongan lapangan tinggi dan ditentukan menjadi 0,5–1,5 eV [31]. CBO CeO_2 diperkirakan 0,1 eV [32]. CBO film Yb_2O_3 di Si sedang diselidiki, tetapi data literatur tentang hambatan energi pada antarmuka logam- Yb_2O_3 -Si menunjukkan nilainya juga menjadi 2,1 eV [33]. Hasil ini mengejutkan, mengingat E_g Yb_2O_3 yang sedikit lebih rendah [21] dibandingkan dengan film Lu_2O_3 . CBO RE oksida dengan E_g yang jauh lebih rendah daripada La_2O_3 , Gd_2O_3 , dan Lu_2O_3 harus lebih hati-hati diselidiki untuk mengklarifikasi apakah tingkat pengisian KULIT memang mempengaruhi nilai CBO. Tb_2O_3 bisa menjadi oksida pilihan untuk tes. Untuk penyelidikan ini, penggunaan teknik untuk pengukuran langsung CBO, seperti IPE, sangat dianjurkan, karena mereka tidak perlu bergantung pada nilai-nilai. Misalnya. Film La_2O_3 , Gd_2O_3 , dan Lu_2O_3 pada gilirannya memiliki CBO XPS yang terukur dilaporkan pada Si, masing-masing, 2,3 eV, 3,1 eV, dan 1,9 eV [34]. Sekali lagi, upaya teoritis lebih lanjut, bukan hanya yang eksperimental.

1.4 Konstanta Dielektrik – κ

Nilai κ senyawa terkait erat dengan frekuensi mode optik inframerah yang dominan [35], yang pada gilirannya terkait dengan struktur kristal majemuk. Re oksida awal (dari La_2O_3 ke Pr_2O_3) memiliki struktur heksagonal yang stabil [1, 36]. Nd_2O_3 menunjukkan heksagonal dan struktur kubik. Akhirnya, dalam oksida dari Sm_2O_3 ke Lu_2O_3 , struktur kubik - juga dikenal sebagai struktur *bixbyite* - adalah yang paling stabil, tetapi distorsi monoklinik dari struktur kubik mungkin muncul juga [1, 36]. Spektra getaran inframerah berbeda untuk berbagai struktur dan terutama, begitu juga frekuensi pita penyerapan yang paling intens [37]. Nilai κ lebih tinggi untuk film kristal dengan struktur yang memiliki pita penyerapan paling intens pada frekuensi yang lebih rendah. Sebagai contoh, La_2O_3 mengkristal dalam struktur heksagonal menunjukkan mode optik melintang paling intens sekitar 200 cm^{-1} , dan memiliki konstanta dielektrik yang diharapkan 17–20 [35, 37]. Di sisi lain, Lu_2O_3 mengkristal dalam struktur *bixbyite* kubik memiliki mode optik melintang paling intens sekitar 300 cm^{-1} , dan nilai κ yang dihitung dan diukur adalah 12 [15, 35].

Pengamatan ini menunjukkan bahwa re-oksida awal mengkristal dalam struktur heksagonal harus menunjukkan nilai κ yang lebih tinggi daripada oksida yang mengkristal dalam yang kubik dan monoklinik. Memang, hasil terbatas yang tersedia pada film tipis mengkonfirmasi bahwa ini adalah kasusnya, tetapi menetapkan juga bahwa nilai-nilai κ bervariasi secara signifikan tergantung pada metode deposisi film, ketebalan, kemurnian, dan faktor-faktor lain, seperti yang ditunjukkan dengan jelas contoh-contoh berikut. Untuk La_2O_3 pada Si(100), pengukuran untuk film yang ditanam

menggunakan endapan sinar elektron dalam rentang ketebalan antara 2 dan 7,8 nm menghasilkan nilai κ dari 8 hingga 23 (nilai terakhir ditemukan dalam film yang lebih tebal) [38]. Di sisi lain, untuk film La oksida yang disimpan menggunakan endapan uap kimia organik logam (MOCVD), κ maksimum diukur menjadi 19 [39] pada film dalam rentang ketebalan 5 hingga sekitar 30 nm pada lapisan antarfisial yang nitrat (lapisan nitrat membatasi pembentukan Si-kaya baik lapisan interfisial maupun La oksida). Untuk lapisan Pr_2O_3 setebal 11,4 nm yang disimpan pada Si(001) menggunakan MBE, κ 30 ± 3 diukur [40]. Di sisi lain, bahkan 80 nm hingga 100 nm film tebal Pr oksida disimpan menggunakan ALD dari $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ dan H_2O menghasilkan κ hanya setengah dari nilai film yang disimpan menggunakan MBE [41]. Kandungan Si yang tinggi dalam film-film terakhir dianggap membatasi κ begitu dramatis. Akhirnya, untuk film CeO_2 yang disimpan di Si(111) oleh MBE, misalnya, sebuah κ besar sekitar 50 dilaporkan [32], tetapi kelompok penelitian lain perlu mengasumsikan nilai 26 untuk mensimulasikan karakteristik listrik Si(111)/ SiO_2 / CeO_2 tumpukan [42]. Nilai κ yang sangat tinggi dalam kasus pertama dijelaskan sebagai konsekuensi dari cacat oksigen yang mengurangi interaksi Coulomb dalam kristal oksida, dan akibatnya memperluas jarak kisi [32]. Ringkasan nilai κ dari RE oksida muncul di Tabel 3.

1.5 Efek dari Sifat yang Berubah Secara Monoton: Radii Ionik

Berbeda dengan sifat elektronik RE oksida, yang "berkala", sifat lain berubah secara monoton melalui baris elemen RE. Sifat-sifat ini terutama terkait dengan "kontraksi lanthanide" [1, 7], terkait dengan banyak konsekuensi untuk sifat RE oksida. Dua contoh akan dilaporkan di sini. Yang pertama

terkait dengan higroskopisitas oksida RE, yang mempengaruhi karakteristik listrik mereka, dan karena itu merupakan masalah utama untuk aplikasi mereka.

Tabel 3. Ringkasan nilai κ dan RE oksida yang sesuai

Oxide	κ (bulk)	κ (thin films)	E_g (eV)
La ₂ O ₃ (h)	–	8–23 [38]–19 [39]	5.5
CeO ₂ (h)	16.6	52 [32]–26 [42]	3.78 [43]
Pr ₂ O ₃ (h)	14.9	30 [40]–15 [41]	3.8
Nd ₂ O ₃	14.3–16	11.7 [44]	4.6
Sm ₂ O ₃ (c)	–	10 [45]–43 [46]	5.0
Eu ₂ O ₃ (c)	13.7	–	4.3
EuO(c)	23.9	–	1.12 [47]
Gd ₂ O ₃ (c)	13.6	14 [48]–16 [49]–23 [50]	5.4
Tb ₂ O ₃ (c)	13.3	–	3.8
Dy ₂ O ₃ (c)	13.1	–	4.9
Ho ₂ O ₃ (c)	13.1	–	5.3
Er ₂ O ₃ (c)	13.0	7–14 [51]	5.3
Tm ₂ O ₃ (c)	12.6	7–22 [52]	5.4
Yb ₂ O ₃ (c)	12–13.4	14 [38], 12 ± 1 ¹	4.9
Lu ₂ O ₃ (c)	12.5	12 ± 1 [15, 35]–11 [53]	5.5

κ values for the bulk from [54]. E_g values from [21].

Code: h = hexagonal structure, m = monoclinic structure
c = cubic structure.

Baru-baru ini, Jeon et al. [55] menunjukkan bahwa reaktivitas dengan air menurun dalam RE oksida saat radius ionik elemen RE menurun. Kesimpulan ditetapkan dari analisis area puncak XPS O 1s yang sesuai dengan hidroksida untuk RE oksida yang dianggap. Selain itu, hasilnya terkait dengan reaktivitas atom H yang lebih tinggi dengan cation yang memiliki elektronegativitas rendah, seperti elemen RE awal yang bertentangan dengan yang terlambat [55]. Energi kisi juga dipanggil untuk bermain untuk menjelaskan fenomena [53].

Contoh lain mengacu pada manganit yang berbasis di RE ternary yang menarik sebagai bahan magnetoelektrik, seperti senyawa $RE\text{MnO}_3$ [56]. Setidaknya dua jenis obligasi RE-oksigen tunggal dalam senyawa $RE\text{MnO}_3$ heksagonal, dan keduanya ditemukan meningkat dalam 2,3%–3,6% dengan peningkatan radius ionik elemen RE. Perubahan panjang obligasi ini terkait dengan perubahan momen dipole lokal dalam polihedra REO_7 . Hasil ini relevan, tetapi konektor antiparalel antara dua momen dipole lokal di dua situs RE mencegah efek yang jelas pada total dipole moment [56]. Namun demikian, di kompleks lain berbasis RE manganites efek akhir pada momen dipole bisa signifikan, mengingat bahwa juga seluruh geometri obligasi cenderung sangat berbeda.

1.6 Ringkasan

Beberapa masalah diidentifikasi relevan dalam pertimbangan ilmiah dan teknologi RE oksida, terutama dalam aplikasi mikroelektronik.

1. Stabilitas termodinasi RE oksida pada berbagai semikonduktor (misalnya, Si, Ge, GaAs) berbeda secara signifikan tergantung pada semikonduktor, dan upaya diperlukan untuk menentukan persiapan substrat, parameter pengendapan, dan protokol pengendapan untuk mencapai antarmuka tertajam yang mungkin antara RE oksida dan semikonduktor, atau, setidaknya, kualitas terbaik dari oksida antarfacial yang mampu membatasi pengurangan mobilitas karena penyebaran fon jarak jauh [18].
2. Sifat elektronik dari RE oksida diakui bervariasi hampir secara berkala di seluruh baris elemen RE dalam Tabel

Periodik, sesuai dengan tingkat pengisian kulit f. Kulit f yang kosong, setengah terisi, dan sepenuhnya terisi menawarkan konfigurasi yang paling stabil, dan juga mereka yang memiliki kesenjangan band terbesar [21]. Belum jelas apakah juga offset pita konduksi RE oksida sehubungan dengan Si atau semikonduktor lainnya menunjukkan perilaku "berkala". Penyelidikan lebih lanjut diperlukan untuk mengklarifikasi masalah ini.

3. κ diperkirakan akan lebih tinggi untuk RE oksida awal daripada untuk yang terlambat. Yang pertama mengkristal lebih disukai dalam fase heksagonal, yang pita penyerapan paling intens dalam spektra getaran inframerah muncul pada frekuensi yang lebih rendah daripada yang sesuai dari yang terlambat RE oksida mengkristal dalam struktur biksibit kubik. Penyimpangan penting dari perilaku yang diprediksi ini dalam film RE oksida tipis ditulis dengan metode pengendapan film, ketebalan, kemurnian, dan faktor-faktor lain (beberapa contoh dijelaskan dalam teks).

4. Sifat senyawa ternary berdasarkan elemen RE tidak dibahas dalam Pengenalan ini, tetapi mengingat banyaknya kemungkinan kombinasi elemen dan stoichiometry, dapat dikatakan bahwa ini dapat menyetel sifat senyawa berbasis RE. Topik ini adalah bab yang menarik dan terbuka dalam Ilmu Material. Berbagai bidang aplikasi disebutkan dalam Pengenalan ini untuk oksida RE, seperti perangkat CMOS pada Si dan semikonduktor mobilitas tinggi, perangkat memori, mekanisme switching baru untuk perangkat logika dan memori, bahan ferromagnetik dan magnetoelektrik untuk aplikasi spintronik.

Daftar Pustaka

- [1] L. Petit, A. Svane, Z. Szotek, W. M. Temmerman: First principles study of rare-earth oxides, *Phys. Rev.*
- [2] W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, P. Strange, H. Winter, A. Delin, B. Johansson, O. Eriksson, L. Fast, J. M. Wills: Electronic configuration of ytterbium compounds, *Phys. Rev. Lett.* 83, 3900 (1999)
- [3] M. Horne, P. Strange, W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane, H. Winter: The electronic structure of europium chalcogenides and pnictides, *J. Phys. Condens. Matter* 16, 5061 (2004)
- [4] A. Svane, V. Kanchana, G. Vaitheeswaran, G. Santi, W. M. Temmerman, Z. Szotek, P. Strange, L. Petit: Electronic structure of samarium monpnictides and monochalcogenides, *Phys. Rev. B* 71, 45119 (2005)
- [5] P. Villars, L. D. Calvert: *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, 2nd ed. (ASM International, Ohio 1991)
- [6] J. M. Leger, N. Yacoubi, J. Llorca: Synthesis of rare earth monoxides, *J. Sol. State Chem.* 36, 1981 (1981)
- [7] Y. Sakabe, Y. Hamaji, H. Sano, N. Wada: Effects of rare-earth oxides on the reliability of X7R dielectrics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41, 5668 (2002)
- [8] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony: High- κ gate dielectrics: current status and materials properties, *J. Appl. Phys.* 89, 5243 (2001)

- [9] D. G. Schlom, J. H. Haeni: A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics, *MRS Bull.* 27, 198 (2002)
- [10] J. P. Liu, P. Zaumseil, E. Bugiel, H. J. Osten: Epitaxial growth of Pr₂O₃ on Si(111) and the observation of a hexagonal to cubic phase transition during post-growth N₂ annealing, *Appl. Phys. Lett.* 79, 671 (2001)
- [11] M. Hong, J. Kwo, A. R. Kortan, J. P. Mannaerts, A. M. Sergent: Epitaxial cubic gadolinium oxide as a dielectric for gallium arsenide passivation, *Science* 283, 1897 (1999)
- [12] V. Narayanan, S. Guha, M. Copel, N. A. Bojarczuk, P. L. Flaitz, M. Gribelyuk: Interfacial oxide formation and oxygen diffusion in rare earth oxide – silicon epitaxial heterostructures, *Appl. Phys. Lett.* 81, 4183 (2002)
- [13] S. Stemmer: Thermodynamic considerations in the stability of binary oxides for alternative gate dielectrics in complementary metal-oxide-semiconductors, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 791 (2004)
- [14] L. Marsella, V. Fiorentini: Structure and stability of rare-earth and transitionmetal oxides, *Phys. Rev. B* 69, 172103 (2004)
- [15] G. Scarel, E. Bonera, C. Wiemer, G. Tallarida, S. Spiga, M. Fanciulli, I. Fedushkin, H. Schumann, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich: Atomic layer deposition of Lu₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 85, 630 (2004)
- [16] M. Malvestuto, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, F. D’Acapito, F. Boscherini: X-ray absorption spectroscopy study

of Yb₂O₃ and Lu₂O₃ thin films deposited on Si(100) by atomic layer deposition, *Nuc. Instr. Method. B* 246, 90 (2006)

[17] H. Schumann, I. Fedushkin, M. Hummert, G. Scarel, E. Bonera, M. Fanciulli: Crystal and molecular structure of [(η -5-c₅h₄sime₃)₂lucl]₂ – suitable precursor for lu₂o₃ films, *Z. Naturforsch.* 59b, 1035 (2004)

[18] M. F. Fischetti, D. A. Neumayer, E. A. Cartier: Effective electron mobility in Si inversion layers in metal-oxide-semiconductor systems with a high- κ insulator: the role of remote phonon scattering, *J. Appl. Phys.* 90, 4587 (2001)

[19] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson: Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, *Phys. Rev. Lett.* 89, 166601 (2002)

[20] J. Lettieri, V. Vaithyanathan, S. K. Eah, J. Stephens, V. Sih, D. D. Awschalom, J. Levy, D. G. Schlom: Epitaxial growth and magnetic properties of EuO on (001) Si by molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 83, 975 (2003)

[21] A. V. Prokofiev, A. I. Shelyakh, B. T. Melekh: Periodicity in the band gap variation of Ln₂X₃ (X = O, S, Se) in the lanthanide series, *J. All. Comp.* 242, 41 (1996)

[22] H. B. Lal, K. Gaur: Electrical conduction in non-metallic rare-earth solids, *J. Mater. Sci.* 23, 919 (1988)

[23] I. A. Bersuker: *Electronic Structure and Properties of Transition Metal Compounds* (Wiley 1996) Chap. 7 4

[24] G. Lucovsky, Y. Zhang, G. B. Rayner, G. Appel, H. Ade, J. L. Whitten: Electronic structure of high- κ transition metal oxides

and their silicate and aluminate alloys, J. Vac. Sci. Technol. B
20, 1739 (2002)

BAB 2

Pengendapan Lapisan Atom Rare Earth Oksida

2.1 Pendahuluan

Film dan overlayer tipis biner rare earth oxide (REO) telah menemukan berbagai aplikasi, termasuk digunakan sebagai pelapis pelindung, sensor kimia, katalis dan elektrolit dalam sel bahan bakar oksida padat suhu menengah (IT-SOFC). Selain itu, REO adalah bahan yang diinginkan untuk mikroelektronik; terutama mereka memiliki potensi sebagai gerbang oksida yang sangat isolasi (κ - κ tinggi) [1]. Proses ALD pertama yang melibatkan prekursor rare earth dirancang selama pengembangan tampilan elektroluminescent (TFEL) film tipis pada tahun 1980-an untuk mendeteksi film tipis ZnS dan SrS dengan terbium dan cerium trivalen, dan untuk menghasilkan luminescence hijau dan biru-hijau, masing-masing [2]. Setelah studi awal ini, ALD film tipis REO telah berkembang untuk menggabungkan prekursor dan proses baru untuk banyak elemen rare earth.

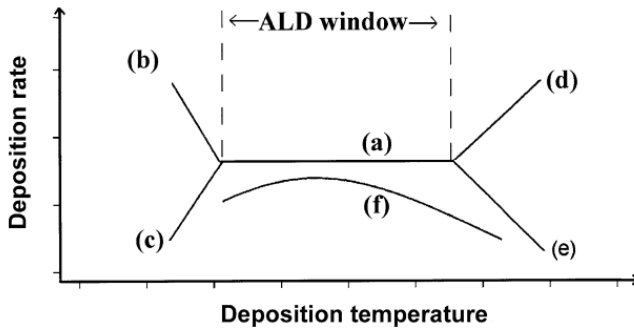
2.2 Prinsip ALD

Atomic Layer Deposition (ALD), juga dikenal sebagai Atomic Layer Epitaxy (ALE) atau Atomic Layer Chemical Vapor Deposition (ALCVD), dapat dianggap sebagai varian lanjutan dari teknik Chemical Vapor Deposition (CVD) yang terkenal. ALD dikembangkan di Finlandia sekitar 30 tahun yang lalu oleh T. Suntola dan rekan kerja untuk memenuhi kebutuhan industri untuk memproduksi tampilan TFEL berkualitas tinggi dan jangka panjang [3].

Dalam ALD, pertumbuhan film tipis terjadi oleh siklus pertumbuhan yang dikendalikan permukaan [4]. Siklus pertumbuhan yang ideal terdiri dari:

1. paparan permukaan substrat ke pulsa prekursor gas pertama dan chemisorpsinya ke permukaan,
2. pembersihan gas inert untuk menghilangkan prekursor yang belum direaktor,
3. pengenalan prekursor kedua diikuti oleh reaksi permukaan antara prekursor untuk menghasilkan materi film yang diinginkan, dan akhirnya
4. pembersihan gas inert untuk mengusir kelebihan produk prekursor dan reaksi (Gbr. 1).

Mode pertumbuhan yang dikendalikan permukaan menghasilkan beberapa keuntungan yang jelas, di antaranya fakta bahwa panjang pulsa prekursor, yaitu, dosis, tidak berpengaruh pada laju pertumbuhan asalkan permukaan jenuh, yang berarti bahwa semua situs permukaan yang tersedia ditempati oleh molekul prekursor. Selain itu, karena pertumbuhannya adalah dengan siklus, kontrol ketebalan adalah facile dan dicapai dengan memantau jumlah siklus ALD. Demikian pula, doping seragam mudah dicapai dengan mengganti, pada interval yang diinginkan, siklus pertumbuhan dengan siklus doping.



Gbr. 2. Skema (a) jendela pemrosesan ALD dibatasi oleh (b) kondensasi prekursor, (c) reaktivitas yang tidak mencukupi, (d) dekomposisi prekursor dan (e) desorpsi prekursor. Jika laju deposisi tergantung pada jumlah situs reaktif yang tersedia seperti dalam (f), tidak ada jendela ALD aktual yang diamati

Fitur lain yang menguntungkan dan melekat dari ALD berasal dari sifatnya yang dikendalikan permukaan yang memungkinkan substrat dengan berbagai ukuran dan geometri dilapisi secara seragam. Namun, kerugian utama ALD dalam aplikasi tertentu adalah kenyataan bahwa itu adalah teknik yang relatif lambat ketika film yang lebih tebal, berukuran ratusan nanometer dan banyak lagi, perlu disimpan. Biasanya ALD tidak menghasilkan monolayer penuh dari sebuah film dalam siklus satu deposisi, tetapi hanya sebagian kecil darinya [5]. Ini dapat dikaitkan dengan penghalang steris molekul prekursor bantalan ligan besar. Namun, dalam beberapa kasus khusus seperti silika nanolaminates, mekanisme pembatasan diri dengan laju

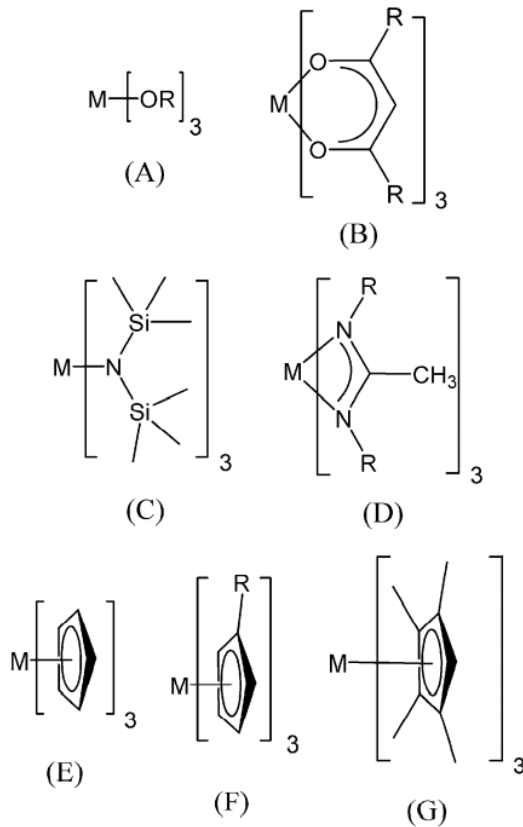
deposisi jauh lebih dari satu monolayer per siklus telah diamati [6].

Suhu pertumbuhan ALD ditentukan oleh kimia prekursor, ke rezim di mana reaksi terbatas permukaan terjadi. Reaktivitas prekursor logam terutama menentukan kisaran suhu di mana pertumbuhan ALD terjadi. Selain pertumbuhan self-limiting, wilayah dengan laju deposisi konstan, yang disebut jendela ALD, sering diamati [4, 7] (Gbr. 2). Jendela ALD dapat memperpanjang lebih dari ratusan derajat tetapi bisa dalam beberapa kasus sangat sempit, sekecil beberapa puluh derajat. Namun, banyak proses yang baru-baru ini dipelajari untuk film oksida tidak menunjukkan jendela ALD yang berbeda, tetapi bagaimanapun mereka masih dapat digunakan untuk membatasi pertumbuhan ALD [8, 9].

2.3 Biner RE-Oksida Film Tipis oleh ALD

Ketersediaan prekursor ALD yang cocok untuk oksida rare earth terbatas dibandingkan dengan kelompok utama dan proses oksida logam transisi awal. Proses ALD pertama untuk Y_2O_3 dan CeO_2 dipelajari pada 1990-an dan didasarkan pada kompleks dan ozon β -diketonat [10, 11]. Sejak itu, berbagai prekursor dan proses baru telah dikembangkan, tetapi prekursor yang terkoordinasi oksigen terus menerima perhatian yang sering. Di antara prekursor yang terkoordinasi dengan oksigen, prekursor β -diketonat secara termal sangat stabil, sedangkan alkoksida logam yang sesuai biasanya menderita stabilitas termal yang tidak memadai untuk proses tipe ALD. Proses yang diketahui berdasarkan β -diketonates dan ozon mencakup hampir semua elemen rare earth (Tabel 1) [12]. Namun, dalam mikroelektronik, sulit untuk

mendapatkan ketebalan oksida yang setara (EOT) 10 Å atau di bawahnya oleh proses berbasis ozon dan oleh karena itu kelas prekursor baru terus dipelajari. Misalnya, berbagai cyclopentadienyl rare earth (Cp, C₅H₅) dan senyawa yang terkoordinasi nitrogen saat ini sedang diselidiki sebagai prekursor (Gbr. 3). Reaktivitas senyawa baru ini jauh lebih tinggi terhadap sumber oksigen ringan, seperti air, daripada β-diketonates tetapi kadang-kadang mereka menderita stabilitas termal yang terbatas.



Gbr. 3. Prekursor yang berbeda digunakan untuk deposisi RE oleh ALD. Volatil (a) alkoksida, (b) β -diketonates, (c) amida, (d) amidinates dan (e)–(g) senyawa tipe siklopentadienyl organometalik dengan substitusi yang berbeda telah dieksplorasi

Tabel 1. Proses ALD untuk RE oksida. Nilai laju pertumbuhan diperoleh pada suhu deposisi pilihan

Film material	Metal precursor	Oxygen source	Studied dep. temp.(°C)	Growth rate/Å cycle ⁻¹	Ref.
Sc ₂ O ₃	Sc(thd) ₃	O ₃	175–500	0.13	[13]
	Cp ₃ Sc	H ₂ O	175–500	0.75	[13]
Y ₂ O ₃	Y(thd) ₃	O ₃	200–600	0.23	[10, 14, 15]
	Y(thd) ₃	O ₂	200–300	Not reported	[16]
		Plasma			
	Y(thd) ₃ phen	O ₃	200–425	0.22	[14]
	Y(thd) ₃ bipy	O ₃	200–425	0.23	[14]
	Cp ₃ Y	H ₂ O	175–450	1.4–1.7	[17]
La ₂ O ₃	(CpMe) ₃ Y	H ₂ O	175–500	1.2–1.3	[17]
	La(thd) ₃	O ₃	180–425	0.36	[18]
	La [†] PrNC(CH ₃)N [†] Pr] ₃	H ₂ O	300	0.9	[19]
	La[N(SiMe ₃) ₂] ₃	H ₂ O	200–300	0.5–0.3	[20–23]
CeO ₂	Ce(thd) ₄	O ₃	175–500	0.32	[11, 24]
	Ce(thd) ₃ phen	O ₃	225–350	0.42	[24]
Nd ₂ O ₃	Nd(thd) ₃	O ₃	200–450	0.44	[12, 25]
PrO _x	Pr(OCMe ₂ CH ₂ OMe) ₃	H ₂ O	150–350	0.1–0.7	[26]
	Pr[N(SiMe ₃) ₂] ₃	H ₂ O	200–400	3.0–0.15	[27–29]
Sm ₂ O ₃	Sm(thd) ₃	O ₃	300	0.36	[12]
Eu ₂ O ₃	Eu(thd) ₃	O ₃	300	0.32	[12]
Gd ₂ O ₃	Gd(thd) ₃	O ₃	225–400	0.31	[12, 30]
	Gd(OCMe ₂ CH ₂ OMe) ₃	H ₂ O	200–300	0.2–1.0	[26]
	(CpMe) ₃ Gd	H ₂ O	150–350	2.1–2.9	[30]
	Gd[N(SiMe ₃) ₂] ₃	H ₂ O	150–300	0.5–2.2	[28, 29]
Dy ₂ O ₃	Dy(thd) ₃	O ₃	300	0.31	[12]
Ho ₂ O ₃	Ho(thd) ₃	O ₃	300	0.25	[12]
Er ₂ O ₃	Er(thd) ₃	O ₃	200–450	0.25	[12, 31]
	Er(thd) ₃	O ₂	200–300	0.5	[16]
		Plasma			
	(CpMe) ₃ Er	H ₂ O	175–450	1.5	[32]
		O ₃	225–300	0.39–0.55	[33]
Tm ₂ O ₃	Er([†] BuNC(CH ₃)N [†] Bu)				
	Tm(thd) ₃	O ₃	300	0.22	[12]
Lu ₂ O ₃	{[Cp(SiMe ₃) ₂ LuCl] ₂	H ₂ O	360	0.5	[34]

2.4 Prekursor Terkoordinasi Oksigen

β-Diketonates adalah kelompok prekursor yang paling banyak dipelajari untuk ALD oksida rare earth [35]. Bahkan, semua film tipis rare earth oksida, selain dari beberapa pengecualian (Pr, Pm dan Tb), telah disimpan menggunakan kompleks

terhadap tipe β -diketonate (thd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedione) sebagai prekursor logam dan ozon sebagai sumber oksigen (cf. Tabel 1) [10–15, 18, 24, 25, 30, 31].

Senyawa rare earth adalah mudah menguap, padatan termal stabil. Selain itu, mereka mudah untuk mensintesis [36] dan mudah ditangani dan disimpan, relatif stabil bahkan bersentuhan dengan udara.

Suhu pengendapan yang dioptimalkan secara umum di semua proses $RE(thd)_x/O_3$ ALD telah sekitar 300 °C, dengan suhu penguapan prekursor logam di kisaran 115 °C hingga 175 °C (\approx 2 mbar), tergantung pada ukuran elemen RE. Proses telah menunjukkan pertumbuhan selflimiting tipe ALD dalam kisaran suhu yang luas, misalnya, antara 250 °C dan 375 °C untuk proses Y_2O_3 [14]. Analisis elemental menunjukkan bahwa film REO yang disimpan oleh proses $RE(thd)_x/O_3$ pada suhu yang dioptimalkan biasanya mengandung 1 at% hingga 5 at% dari karbon dan sekitar 1 at% hingga 2 at% hidrogen [12, 14, 15, 18, 24, 25, 30, 31]. Konsentrasi karbon dalam film Sc_2O_3 dan La_2O_3 sangat menyimpang dari batas-batas ini, hanya < 0,1% untuk Sc_2O_3 tetapi hingga 10% hingga 12 at% untuk La_2O_3 [13, 18]. Penyimpangan besar dalam kandungan karbon kemungkinan besar disebabkan oleh perbedaan dasar oksida rare earth yang menyebabkan berbagai pengotor karbonat dalam film. Karakterisasi listrik untuk struktur kapasitor Al/ Ln_2O_3 /native- SiO_2 /Si(100)/Al ($Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er$ dan Tm) telah membuktikan bahwa film-film yang ditanam di ALD isolasi, dengan izin relatif 8,4–11,1 [12].

Terlepas dari kenyataan bahwa film tipis REO yang relatif murni dapat ditanam oleh ALD menggunakan prekursor tipe

β -diketonate, proses ini dianggap memiliki beberapa kelemahan. Di atas semua itu, air tidak dapat digunakan sebagai sumber oksigen dengan kompleks thd yang stabil, dan ozon yang lebih reaktif diperlukan sebagai gantinya. Sayangnya, ozon telah dilaporkan bereaksi dengan substrat silikon membentuk lapisan SiOx antarfacial [15,37,38], meningkatkan nilai EOT dan berpotensi membatasi penggunaan proses RE(thd)_x/O₃ ALD untuk aplikasi κ tinggi. Namun, pembentukan lapisan oksida antarfacial juga dapat tergantung pada bahan yang disimpan itu sendiri dan bukan pada sumber oksigen saja, karena H₂O dan O₃ telah dilaporkan membentuk lapisan SiOx yang sama tebal antara HfO₂ dan substrat silikon [39]. Juga, laju pertumbuhan dalam proses RE(thd)_x/O₃ agak rendah karena profil steris dari thd-ligand besar dan reaktivitas rendah re(thd)_x senyawa. Nilai laju pertumbuhan umum yang diperoleh adalah dalam urutan 0,2 Å cycle⁻¹ hingga 0,4 Å cycle⁻¹ [12, 14, 25, 30, 31].

Film Y₂O₃ dan CeO₂ juga telah berkembang menggunakan adducts N-donor netral Y(thd)₃ atau Ce(thd)₃ kompleks sebagai prekursor [14, 24]. Studi ALD komparatif menggunakan Y(thd)₃, Y(thd)₃(1,10-phenantroline) dan Y(thd)₃(bipyridine) sebagai prekursor yttrium serta yang ada di Ce(thd)₄ dan Ce(thd)₃(phen) seperti yang ditunjukkan oleh prekursor cerium, namun, bahwa adducts tidak membawa keuntungan yang signifikan. Dalam deposisi Y₂O₃ laju pertumbuhan, kisaran suhu deposisi dan laju karbon dan hidrogen sangat mirip dalam setiap kasus, tetapi film Y₂O₃ yang disimpan dari Y(thd)₃(fen) atau Y(thd)₃(bipyridin) diperhatikan mengandung 0,1 sebesar% hingga 0,3 at% nitrogen [14]. Ce(thd)₃(fen) mungkin berguna untuk doping,

namun, terutama ketika cerium diperlukan dalam keadaan oksidasi +3, misalnya, dalam ALD film tipis SrS:Ce elektroluminescent [40].

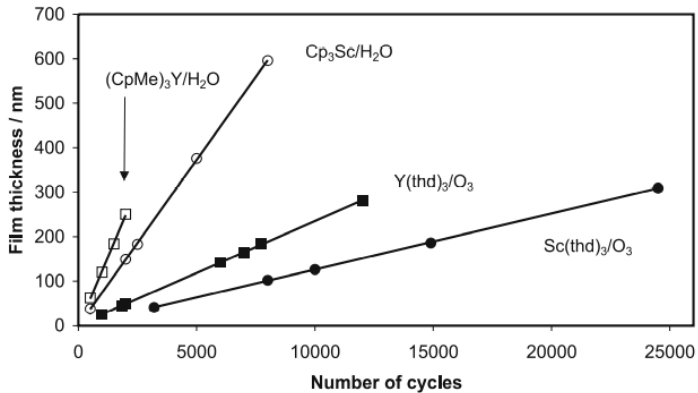
Prekursor Er(thd)₃ atau Y(thd)₃ juga telah digunakan dalam ALD yang ditingkatkan secara radikal, di mana prekursor logam bereaksi dengan radikal oksigen dari plasma oksigen [16]. Laju pertumbuhan 0,5 Å cycle⁻¹ yang diperoleh dalam ALD Er₂O₃ yang ditingkatkan secara radikal lebih tinggi daripada proses ALD Er(thd)₃/O₃ konvensional [31]. Namun, pada saat yang sama, laju pengotor karbon secara signifikan meningkat menjadi ≈ 26 at%. Selain itu, waktu pulsa beberapa menit diperlukan dalam proses ALD yang ditingkatkan secara radikal untuk Er₂O₃, yang jauh lebih lama daripada dalam ALD konvensional.

Alkoksida adalah kelompok prekursor lain yang umum digunakan dalam ALD dan CVD. Hanya ada satu laporan, namun, pada ALD RE oksida dari alkoksida logam [26]. Film PrOx dan Gd₂O₃ disimpan oleh apa yang disebut ALD injeksi cair menggunakan RE(OCMe₂CH₂OMe)₃, yaitu, RE(mmp)₃ (mmp = 1-methoxy-2-methyl-2-propanolate), dan air sebagai prekursor. RE(mmp)₃ dibubarkan dalam toluena, dan tetraglyme [CH₃O(CH₂CH₂O)₄CH₃] ditambahkan untuk menghambat kondensasi dan reaksi menjembanan prekursor RE. Solusi prekursor kemudian disuntikkan pada suhu kamar ke dalam vaporizer, dari mana uap prekursor lebih lanjut diarahkan ke ruang reaksi. Teknik ini tidak mencegah dekomposisi termal prekursor, namun, dan laju pertumbuhan film PrOx dan Gd₂O₃ ditemukan meningkat dengan peningkatan dosis prekursor, sehingga menunjukkan kurangnya mode pertumbuhan tipe ALD.

2.5 Prekursor Terkoordinasi Karbon

Kelompok senyawa tanah langka lain yang menarik yang berpotensi cocok sebagai prekursor ALD adalah senyawa organometalik, yang merupakan kompleks yang memiliki logam langsung ke ikatan karbon. Alkyel logam yang cocok tidak ada untuk elemen tanah langka, tetapi beberapa senyawa Cp baru-baru ini digunakan untuk ALD (Tabel 1) [41]. Senyawa CP mungkin memiliki berbagai mode ikatan, tetapi harus memiliki setidaknya satu ikatan logam-karbon langsung ke ligan cyclopentadienyl. Mereka lebih reaktif terhadap air daripada kompleks thd dan dengan demikian oksidan agresif seperti ozon tidak diperlukan. Namun, stabilitas termal senyawa Cp yang tidak disubstitusi umumnya lebih rendah daripada senyawa β -diketonate, membatasi utilitas mereka untuk rare earth yang lebih besar, misalnya, La, Ce dan Pr. Baru-baru ini, proses ALD berdasarkan senyawa Cp untuk oksida rare earth biner telah dikembangkan untuk Sc_2O_3 [13], Y_2O_3 [17], Er_2O_3 [32], Gd_2O_3 [30] dan Lu_2O_3 [34].

Karena reaktivitas mereka yang tinggi terhadap air, senyawa Cp menawarkan kemungkinan laju pertumbuhan yang lebih tinggi daripada yang diperoleh dengan senyawa thd, sering bahkan pada suhu yang lebih rendah. Misalnya, laju pertumbuhan ALD Sc_2O_3 yang diperoleh dengan $\text{Cp}_3\text{Sc}/\text{H}_2\text{O}$ ($0,75 \text{ \AA cycle}^{-1}$) sekitar enam kali lebih tinggi dari yang ditemukan untuk proses $\text{Sc}(\text{thd})_3/\text{O}_3$ ($0,13 \text{ \AA cycle}^{-1}$) (Gbr. 4) [13]. Tren serupa telah diamati dengan proses Y_2O_3 [14, 17].



Gbr. 4. Laju pertumbuhan film tipis Sc_2O_3 dan Y_2O_3 sebagai fungsi suhu deposisi dari $\text{Sc}(\text{thd})_3/\text{O}_3$, $\text{Y}(\text{thd})_3/\text{O}_3$, $(\text{Cp})_3\text{Sc}/\text{H}_2\text{O}$ atau $(\text{CpMe})_3\text{Y}/\text{H}_2\text{O}$

Dengan proses Cp, stoichiometri film oksida sering jauh lebih dekat dengan nilai ideal, misalnya, film Y_2O_3 yang disimpan menggunakan $(\text{CpMe})_3\text{Y}$ atau Cp_3Y , karena sumber logam mengandung jumlah pengotor yang lebih rendah daripada film yang diproses thd [17]. Senyawa Er analog, $(\text{CpMe})_3\text{Er}$, berfungsi dengan baik sebagai prekursor ALD, memproduksi film Er_2O_3 murni pada suhu serendah $200\text{ }^\circ\text{C}$ hingga $300\text{ }^\circ\text{C}$ [32]. Izin untuk lapisan Er_2O_3 diukur menjadi sekitar 14, viz. lebih tinggi daripada pada film Er_2O_3 yang diproses thd (10) [12]. Di sisi lain, penerapan $(\text{CpMe})_3\text{Gd}$ menderita dekomposisi termal parsial tetapi film Gd_2O_3 yang seragam dengan stoichiometry yang hampir ideal masih diperoleh [30]. Sekali lagi, karakteristik kapasitas–tegangan ditingkatkan dengan penggunaan prekursor berbasis Cp. Namun, laju

kristalinitas yang lebih tinggi dan akibatnya pengembangan batas butir bocor di banyak film yang diproses Cp dibandingkan dengan film-film thdprocessed meningkatkan arus kebocoran. Scarel et al. menerapkan senyawa bis-Cp, yaitu $\{[\text{Cp}(\text{SiCH}_3)]_2\text{LuCl}\}_2$, bersama dengan air untuk menyetorkan film Lu_2O_3 [34]. Sifat listrik yang menjanjikan dilaporkan, terlepas dari kenyataan bahwa pertumbuhan tipe ALD sejati tidak tercapai karena dekomposisi termal prekursor di atas $250\text{ }^\circ\text{C}$, yang mengakibatkan kontaminasi klorin.

Jelas, senyawa Cp menawarkan berbagai kemungkinan dalam ALD film oksida rare earth, tetapi pekerjaan yang lebih sintesis diperlukan untuk meningkatkan stabilitas termal. Untuk meningkatkan stabilitas, senyawa Cp yang lebih besar bisa menjadi solusi untuk menyimpan film berkualitas tinggi dari beberapa oksida rare earth biner penting yang mengandung rare earth besar, seperti La_2O_3 atau PrOx .

2.6 Prekursor Yang Terkoordinasi Nitrogen

ALD film tipis oksida rare earth dari kompleks metalorganik yang terkoordinasi nitrogen telah menjadi area yang sangat menarik baru-baru ini (Tabel 1) [19– 23, 27–29, 33, 42, 43]. Dua kelas kompleks tersebut telah digunakan untuk ALD oksida rare earth: amida dan amidinates (Gbr. 3). Secara umum, prekursor amidebased telah diselidiki dalam berbagai proses ALD, dengan perhatian khusus diberikan pada transisi awal oksida logam dan nirila. Sayangnya, utilitas kompleks amide logam tanah langka sebagai prekursor untuk ALD terbatas, karena kurangnya volatilitas atau stabilitas termal yang tidak mencukupi [20]. Namun, pengecualian yang menonjol adalah kompleks bis (trimethylsilyl)amide ligand, di

mana lanthanum yang mudah menguap, praseodymium, dan kompleks gadolinium telah disiapkan.

Deposisi La_2O_3 oleh ALD dari $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ dan uap air pertama kali dijelaskan oleh Gordon et al., tetapi hanya beberapa detail yang diberikan [20]. Selanjutnya, Triyoso et al. menyelidiki perilaku pertumbuhan film La_2O_3 dalam proses yang sama menggunakan berbagai permukaan substrat dan juga memeriksa sifat fisik dari film yang disimpan [21, 22]. Pertumbuhan saturatif permukaan film seragam ditemukan pada suhu deposisi antara $225\text{ }^\circ\text{C}$ dan $275\text{ }^\circ\text{C}$ untuk film yang disimpan pada substrat silikon memiliki lapisan oksida yang ditanam secara kimia, dengan laju pertumbuhan antara $0,3$ dan $0,5\text{ \AA cycle}^{-1}$, tergantung pada suhu. Pengendapan di luar kisaran suhu ini menghasilkan pertumbuhan nonuniform dan perilaku sub-saturatif. Laju pertumbuhan film pada jenis permukaan lain hanya bervariasi sederhana dengan sifat permukaan, dengan laju pertumbuhan antara $0,26$ dan $0,35\text{ \AA cycle}^{-1}$ pada $275\text{ }^\circ\text{C}$. Film-film ini umumnya amorf dan terdiri dari stoichiometric La_2O_3 , meskipun sejumlah besar silikon hadir, viz. $\approx 8\text{ at\%}$ dan $\approx 10\text{ at\%}$ untuk film yang disimpan masing-masing pada $225\text{ }^\circ\text{C}$ dan $275\text{ }^\circ\text{C}$. Kandungan karbon itu $< 1\text{ at\%}$ untuk film yang disimpan pada $275\text{ }^\circ\text{C}$. Karakteristik listrik digambarkan berperilaku cukup baik untuk lapisan La_2O_3 yang disimpan dan dianil (hingga $800\text{ }^\circ\text{C}$). Dia dan rekan kerja baru-baru ini melaporkan laju pertumbuhan $0,43\text{ nm cycle}^{-1}$ dari prekursor $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ dan H_2O [23], sedangkan Triyoso et al. menghadirkan laju pertumbuhan $\approx 0,5\text{ \AA cycle}^{-1}$ menggunakan prekursor dan suhu deposisi yang sama. Studi terperinci tentang hubungan antara laju pertumbuhan dan suhu atau dosis prekursor tidak diberikan dalam laporan oleh

Dia et al. Film-film itu hampir amorf untuk film yang disimpan dan sampel anil, dengan hanya satu refleksi yang sangat luas dari La_2O_3 kubik yang diamati. Karakterisasi listrik dijelaskan dalam penelitian, tetapi itu tidak ideal.

Praseodymium oksida dan gadolinium oksida juga telah disimpan oleh ALD menggunakan kompleks bis(trimethylsilyl)amido sebagai prekursor [27–29]. Film PrOx disimpan pada suhu substrat 200 °C dan 300 °C dari $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ dan H_2O , dengan laju pertumbuhan masing-masing 0,30 nm cycle⁻¹ dan 0,034 nm cycle⁻¹, masing-masing [27]. Pertumbuhan digambarkan tidak sepenuhnya membatasi diri, ditunjukkan oleh peningkatan laju pertumbuhan dengan panjang pulsa prekursor. Posisi de pada suhu ≥ 350 °C membeli film yang buruk karena dekomposisi prekursor. Semua film yang disimpan adalah amorf, seperti yang diungkapkan oleh difraksi X-ray. Anil pada 1000 °C di N_2 menghasilkan munculnya refleksi karena Pr_2O_3 monoklinik dan $\text{Pr}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$. Film-film yang disimpan ditemukan memiliki isi silikon dan pengotor hidrogen yang tinggi karena penguraian prekursor. Izin efektif yang dihitung adalah sekitar 15. Film Gadolinium oksida yang ditanam oleh ALD dari $\text{Gd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ dan H_2O baru-baru ini dijelaskan oleh Jones et al. [28, 29]. Film disimpan oleh metode ALD antara 150 °C dan 300 °C, tetapi laju pertumbuhan ditemukan meningkat secara signifikan dengan panjang pulsa di semua suhu, menunjukkan bahwa pertumbuhannya tidak membatasi diri. Izin efektif dari film Gd_2O_3 yang disimpan adalah 10,4, tetapi meningkat menjadi 15,4 setelah anil.

Kompleks homoleptik di tengah-tengah formula $\text{M}[\text{RNC}(\text{R})\text{NR}]_x$, di mana R dan R adalah kelompok alkil, telah

direkomendasikan sebagai prekursor ALD untuk sejumlah logam dan oksida mereka, termasuk La_2O_3 [19, 42, 43]. Gordon dan rekan kerja telah menyetorkan film La_2O_3 yang tumbuh dalam mode ALD dari $\text{La}[\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{iPr}}]_3$ dan H_2O [19]. Laju pertumbuhan $0,9 \text{ \AA cycle}^{-1}$ pada suhu deposisi $300 \text{ }^\circ\text{C}$ dilaporkan, tetapi sangat sedikit detail tentang perilaku pertumbuhan, komposisi film, atau properti yang diberikan. Selanjutnya, Gordon melaporkan bahwa proses La_2O_3 berbasis air mengarah pada fase hidroksida lanthanum yang terus-menerus merusak air dalam kondisi deposisi untuk memberikan jalur pertumbuhan non-ALD dan film berkualitas buruk [43]. Pengendapan lapisan atom film Er_2O_3 ditunjukkan menggunakan $\text{Er}(\text{tBuNC}(\text{CH}_3)\text{N}^{\text{tBu}})_3$ dan ozon pada suhu substrat antara $225 \text{ }^\circ\text{C}$ dan $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [33]. Laju pertumbuhan meningkat secara linear dengan suhu dari $0,37$ menjadi $0,55 \text{ \AA cycle}^{-1}$. Pertumbuhan film dalam penelitian ini tidak sepenuhnya membatasi diri, seperti yang ditunjukkan oleh peningkatan kecil laju pertumbuhan dengan dosis prekursor. Film-film yang dihasilkan sedikit kaya oksigen Er_2O_3 , dengan kadar karbon, hidrogen, dan fluorin $1,0 \text{ at\%}$ hingga $1,9\%$, $1,7 \text{ at\%}$ hingga $1,9 \text{ at\%}$, dan $0,3 \text{ at\%}$ hingga $1,3 \text{ at\%}$, masing-masing, pada suhu substrat $250 \text{ }^\circ\text{C}$ dan $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Karbonat disarankan sebagai asal-usul pengotor karbon dan sedikit kelebihan oksigen dalam film. Film-film yang disimpan adalah amorf di bawah $300 \text{ }^\circ\text{C}$, tetapi menunjukkan refleksi karena kubik Er_2O_3 pada $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.7 Multi-Komponen Re-Mengandung Oksida Tipis Film

Karena sifat sikliknya, ALD adalah metode yang ideal untuk menyimpan film oksida multikomponen. Secara umum, pengendapan oksida ternary, misalnya, dilakukan dengan secara bergantian menyimpan dua oksida biner. Kontrol komposisi yang tepat dari film dimungkinkan dengan memvariasikan rasio pengulungan prekursor logam, yaitu, dengan mengubah jumlah siklus oksida biner relatif satu sama lain. Namun, kurangnya kombinasi prekursor yang cocok sering menetapkan keterbatasan. Dalam kasus yang ideal, oksida biner konstituen memiliki jendela ALD yang tumpang tindih. Meskipun ini dalam praktiknya jarang mungkin, film multi-komponen dapat disimpan selama pertumbuhan oksida biner konstituen adalah pertumbuhan tipe ALD yang jenuh permukaan. Memang, beberapa film tipis oksida multi-komponen yang mengandung setidaknya satu logam RE telah disimpan oleh ALD (Tabel 2). Sebagian besar dari mereka adalah oksida ternary di mana tujuannya adalah untuk menumbuhkan oksida dengan struktur kristal yang ditentukan dan stoichiometry. Oksida dengan berbagai rasio logam dan oksida biner campuran menyeluruh (solusi padat) biasanya disebut oksida campuran sedangkan, dalam kasus nanolaminates, film ini terdiri dari dua atau lebih lapisan alternatif yang berbeda dari fase biner.

Tabel 2. Proses ALD yang dilaporkan untuk re-mengandung oksida multi-komponen

Film material	Precursors	Oxygen source	Studied dep. temp./($^{\circ}$ C)	Ref.
<i>Ternary oxides</i>				
LaNiO ₃	La(thd) ₃ - Ni(thd) ₂	O ₃	150–450	[44]
LaCoO ₃	La(thd) ₃ - Co(thd) ₂	O ₃	200–400	[45]
LaMnO ₃	La(thd) ₃ - Mn(thd) ₃	O ₃	200–400	[46]
LaAlO ₃	La(thd) ₃ - Al(acac) ₃	O ₃	325–400	[47]
LaGaO ₃	La(thd) ₃ - Ga(acac) ₃	O ₃	325–425	[48]
NdAlO ₃	Nd(thd) ₃ - Al(Me) ₃	O ₃ + H ₂ O	300	[25]
<i>Pseudo-quaternary oxides</i>				
(La,Ca)MnO ₃	La(thd) ₃ - Mn(thd) ₃ - Ca(thd) ₂	O ₃	200–330	[49]
<i>Mixed oxides</i>				
Y ₂ O ₃ -Sc ₂ O ₃	Y(thd) ₃ - Sc(thd) ₃	O ₃	335–350	[50]
	(CpMe) ₃ Y - Cp ₃ Sc	H ₂ O	300	[50]
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	Y(thd) ₃ - Zr(thd) ₄	O ₃	375	[51]
	Y(thd) ₃ - Cp ₂ Zr(Me) ₂	O ₃	310–365	[51]
	Y(thd) ₃ - Cp ₂ ZrCl ₂	O ₃	275–350	[51]
Gd ₂ O ₃ -CeO ₂	Gd(thd) ₃ - Ce(thd) ₄	O ₃	250	[52, 53]
LaAl _x O _y	La[N(SiMe ₃) ₂] ₃ - Al(Me) ₃	H ₂ O	200–300	[22]
La ₂ O ₃ -(SiO ₂) _x	La[N(SiMe ₃) ₂] ₃ - (^t BuO) ₃ SiOH	H ₂ O	Not given	[20]
<i>Nanolaminates</i>				
La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	La [[] PrNC(CH ₃)N []] Pr ₃ - Al(CH ₃) ₃	H ₂ O	300–330	[43]

2.8 Multi-Komponen Oksida Yang Mengandung Satu Logam RE

Dalam studi perintis tentang pertumbuhan ALD multi-komponen RE oksida, misalnya, LaNiO₃ [44] dan LaCoO₃ yang berbasis lanthanum [45], pendekatannya adalah menumbuhkan satu monolayer dari setiap oksida biner secara bergantian di atas yang lain. Diharapkan bahwa monolayers oksida biner akan intermix, membentuk senyawa ternary yang diinginkan. Namun, analisis XPS menunjukkan bahwa film LaNiO₃ yang dipisahkan terdiri dari lapisan oksida terpisah yang hanya bereaksi selama anil. Dalam film LaCoO₃ yang disimpan tidak ada lapisan diskrit yang hadir, tetapi film-film itu mengandung kelebihan kobalt dan campuran LaCoO₃ dua fase dan Co₃O₄ terdeteksi setelah anil.

Studi berikutnya, misalnya, untuk LaMnO_3 [46], LaAlO_3 [47] dan LaGaO_3 [48], menunjukkan bahwa pendekatan yang lebih baik untuk menumbuhkan oksida ternary adalah dengan secara berurutan menumbuhkan submonolayer dari dua oksida konstituen sehingga struktur oksida lebih baik dicampur. Rasio stoichiometric dari dua logam dalam film dicapai dengan menerapkan rasio pulsing prekursor yang sesuai. Metode ini juga diterapkan dalam deposisi film tipis NdAlO_3 menggunakan $\text{Nd}(\text{thd})_3$ dan $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ sebagai prekursor logam [25]. Semua oksida ternary yang disimpan adalah amorf dalam kisaran suhu di mana pertumbuhannya adalah tipe ALD, dan fase kristal diperoleh hanya setelah anil. Dalam studi terbaru Nilsen et al., ditunjukkan bahwa metode ALD dapat diterapkan untuk menumbuhkan oksida yang lebih kompleks, seperti pseudo-quaternary oxide $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ [49].

Film tipis campuran oksida yang disimpan ALD pertama yang berisi satu logam RE adalah zirkonia yang distabilkan yttria (YSZ). Beberapa prekursor Zr yang berbeda digunakan, misalnya, $\text{Zr}(\text{thd})_4$, $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Me})_2$ dan Cp_2ZrCl_2 , bersama dengan $\text{Y}(\text{thd})_3$ sebagai prekursor Y [51]. Film-film yang disimpan diidentifikasi memiliki struktur kubik polikristalin. Meskipun kompleks thd masih merupakan prekursor yang paling banyak digunakan untuk logam RE, alternatif lain telah dipelajari untuk pengendapan oksida multi-komponen. LaAl_xO_y [22] yang mengandung sejumlah besar Si telah disimpan menggunakan $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ dan air. Aluminium oksida dimasukkan ke dalam La_2O_3 untuk meningkatkan sifat dielektrik bahan. Film stoichiometry tidak dilaporkan. Juga amorf $\text{La}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_x$ [54] telah didepositkan oleh ALD menggunakan $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ sebagai prekursor La. Namun,

alih-alih air, tris (tert-butoxy)silanol $(t\text{-BuO})_3\text{SiOH}$ digunakan sebagai gabungan sumber silikon dan oksigen. Beberapa rincian kondisi deposisi atau karakteristik film diberikan.

Lim et al. telah menyeter nanolaminates $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ oleh ALD menggunakan $\text{La}(\text{iPrNC}(\text{CH}_3)\text{N}^i\text{Pr})_3$, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ dan air sebagai prekursor [43]. Lapisan tipis ($<$ beberapa nm tebal) dari oksida biner disimpan di atas satu sama lain. Film amorf setebal 9,8 nm dengan komposisi $\text{La}_{0.9\pm 0.1}\text{Al}_{1.1\pm 0.1}\text{O}_3$ memiliki EOT 2.9 nm. Film-film yang disimpan memiliki arus kebocoran rendah, pergeseran flatband kecil dan histeresis kecil.

2.9 Multi-Komponen Oksida Yang Mengandung Dua RE

Hanya beberapa multi-komponen oksida tipis film yang mengandung lebih dari satu rare earth telah disimpan oleh ALD. Contoh pertama adalah ald-deposited gadolinium doped ceria (CGO), yang telah dipelajari sebagai bahan kandidat untuk IT-SOFC [52, 53]. Karena aplikasi, film yang relatif tebal (200 nm hingga $1\ \mu\text{m}$) disimpan pada beberapa bahan substrat yang berbeda. β -diketonates digunakan sebagai prekursor logam. Film-film yang disetorkan diidentifikasi sebagai kubik $(\text{Gd}_{0.6}\text{Ce}_{0.4})\text{O}_{3.2}$ oleh XRD [52]. Baru-baru ini film tipis $\text{Y}_x\text{Sc}_2\text{O}_3$ telah disimpan oleh ALD menggunakan β -diketonates $\text{M}(\text{thd})_3$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Sc}$) dan senyawa cyclopentadienyl $(\text{CpMe})_3\text{Y}$ dan Cp_3Sc sebagai prekursor logam [50]. Kedua proses ini ideal dalam arti bahwa mereka menggabungkan dua proses biner dengan jendela ALD yang tumpang tindih. Komposisi film dapat dengan mudah dikontrol dengan memvariasikan siklus pengendapan prekursor. Laju pertumbuhan yang jauh lebih tinggi ($1,07\ \text{\AA}\ \text{cycle}^{-1}$) dicapai dengan senyawa Cp daripada dengan proses thd-complex/ozon ($0,18\ \text{\AA}\ \text{cycle}^{-1}$). Pilihan jenis

prekursor juga berpengaruh pada perilaku kristalisasi film. Film-film YScO_3 yang disimpan sebagai amorf, terlepas dari prekursor logam yang digunakan. Film yang disimpan menggunakan β -diketonates tetap amorf setelah anil pada $800\text{ }^\circ\text{C}$, tetapi mengkristal sebagai larutan padat kubik Y_2O_3 dan Sc_2O_3 pada $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Namun, film yang disimpan menggunakan senyawa Cp menunjukkan tanda-tanda kristalisasi sudah pada $800\text{ }^\circ\text{C}$. Film YScO_3 yang disimpan ALD menunjukkan sifat listrik yang menjanjikan, misalnya, histeresis rendah dan kepadatan arus kebocoran yang rendah. Izin efektif yang relatif tinggi (≈ 15) diukur untuk struktur kapasitor $\text{Al}/\text{YScO}_3/\text{native SiO}_2/\text{Si}/\text{Al}$.

2.10 Ringkasan

Atomic Layer Deposition, menjadi proses pengendapan fase gas yang dikendalikan permukaan, membutuhkan prekursor yang mudah menguap dan cukup stabil tetapi reaktif. Berbeda dengan beberapa elemen lain, sebagian besar senyawa rare earth anorganik tidak mudah menguap dan oksida sangat refraksi. Namun demikian, beberapa proses dan sistem prekursor sekarang telah dikembangkan untuk disimpan oleh film tipis ALD dan overlayer REO.

Sementara proses pertama didasarkan pada β -diketonates yang mengandung ikatan REoxygen, beberapa organometalik volatil dengan ikatan RE-karbon atau RE-nitrogen saat ini telah tersedia untuk menyimpan bahan oksida pada suhu yang wajar. β -Diketonate oksida rare earth memiliki dua kelemahan yang dapat membatasi penerapannya. Pertama, β -diketonate cukup tidak aktif dan mereka membutuhkan penggunaan oksidizer yang kuat seperti ozon. Ozon bisa menjadi tidak

menguntungkan mengenai aplikasi κ - κ tinggi karena mengarah pada pembentukan lapisan SiO_x antarfacial, sehingga meningkatkan nilai EOT. Secara umum, telah diamati bahwa oksidasi antarmuka yang dikendalikan menyebabkan peningkatan sifat listrik dibandingkan dengan pengendapan ALD ke permukaan silikon yang dirawat HF. Kedua, laju pertumbuhan yang relatif rendah dari β -diketonate dapat membatasi penggunaannya untuk deposisi film yang lebih tebal.

Keuntungan dalam penggunaan novel prekursor reaktif dan stabil termal adalah kemurnian film yang diperoleh di bawah kondisi reaksi ALD yang dioptimalkan dan fakta bahwa ozon tidak diperlukan tetapi air cukup reaktif untuk mengoksidasi prekursor ke dalam oksida pada permukaan substrat. Untuk beberapa rare earth, stabilitas termal yang buruk dari prekursor yang terkoordinasi karbon dan nitrogen dapat membatasi penggunaannya. ALD memproduksi reo tipis film dan struktur berbasis di sana yang memiliki karakteristik dan antarmuka listrik yang baik.

Hal ini juga layak untuk memproses RE-mengandung oksida multi-komponen oleh ALD. Beberapa proses baru-baru ini dikembangkan, misalnya, untuk LaAlO₃ dan YScO₃, dengan menggabungkan proses ALD oksida biner.

Daftar Pustaka

- [1] M. Leskelä, M. Ritala: Rare-earth oxide thin films as gate oxides in MOSFET transistors, *J. Solid State Chem.* 171, 170 (2003)
- [2] M. Leskelä, M. Tammenmaa: Materials for electroluminescent thin films, *Mater. Chem. Phys.* 16, 349 (1987)
- [3] T. Suntola, J. Antson: US Patent 4 058 430 (1977) 16
- [4] M. Ritala, M. Leskelä: Atomic layer deposition, in *Handbook of Thin Film Materials* (Academic Press, San Diego 2002) p. 103
- [5] M. de Ridder, P. C. van de Ven, R. G. van Welzenis, H. H. Brongersma, S. Helfensteyn, C. Creemers, P. van der Voort, M. Baltes, M. Mathieu, E. F. Vansant: Growth of iron oxide on yttria-stabilized zirconia by atomic layer deposition, *J. Phys. Chem. B* 106, 13146 (2002)
- [6] D. Hausmann, J. Becker, S. Wang, R. G. Gordon: Rapid vapor deposition of highly conformal silica nanolaminates, *Science* 298, 402 (2002)
- [7] T. Suntola: Atomic layer epitaxy, *Mat. Sci. Rep.* 4, 261 (1989)
- [8] M. Putkonen, J. Niinistö, K. Kukli, T. Sajavaara, M. Karppinen, H. Yamauchi, L. Niinistö: ZrO₂ thin films grown onto silicon substrates by atomic layer deposition with Cp₂Zr(CH₃)₂ and water as precursors, *Chem. Vap. Dep.* 9, 207 (2003)

- [9] L. Niinistö, J. Pääväsäari, J. Niinistö, M. Putkonen, M. Nieminen: Advanced electronic and optoelectronic materials by atomic layer deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials, *Phys. Stat. Sol. A* 201, 1443 (2004)
- [10] H. Mõlsä, L. Niinistö, M. Utriainen: Growth of yttrium oxide thin films from β -diketonate precursor, *Adv. Mater. Opt. Electron.* 4, 389 (1994)
- [11] H. Mõlsä, L. Niinistö: Deposition of cerium dioxide thin films on silicon substrates by atomic layer epitaxy, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 355, 341 (1994)
- [12] J. Pääväsäari, M. Putkonen, L. Niinistö: A comparative study on the properties of lanthanide oxide thin films processed by atomic layer deposition, *Thin Solid Films* 472, 275 (2005)
- [13] M. Putkonen, M. Nieminen, J. Niinistö, L. Niinistö, T. Sajavaara: Surfacecontrolled deposition of Sc₂O₃ thin films by atomic layer epitaxy using β -diketonate and organometallic precursors, *Chem. Mater.* 13, 4701 (2001)
- [14] M. Putkonen, T. Sajavaara, L.-S. Johansson, L. Niinistö: Low-temperature ALE deposition of Y₂O₃ thin films from β -diketonate precursors, *Chem. Vap. Dep.* 7, 44 (2001)
- [15] E. P. Gusev, E. Cartier, D. A. Buchanan, M. Gribelyuk, M. Copel, H. OkornSchmidt, C. D'Emic: Ultrathin high- κ metal oxides on silicon: Processing and characterization and integration issues, *Microelectron. Eng.* 59, 341 (2001)

- [16] T. T. Van, J. P. Chang: Surface reaction kinetics of metal β -diketonate precursors with O radicals in radical-enhanced atomic layer deposition of metal oxides, *Appl. Surf. Sci.* 246, 250 (2005)
- [17] J. Niinistö, M. Putkonen, L. Niinistö: Processing of Y2O3 thin films by atomic layer deposition from cyclopentadienyl-type compounds and water as precursors, *Chem. Mater.* 16, 2953–2958 (2004)
- [18] M. Nieminen, M. Putkonen, L. Niinistö: Formation and stability of lanthanum oxide thin films deposited from β -diketonate precursor, *Appl. Surf. Sci.* 174, 155 (2001)
- [19] B. S. Lim, A. Rahtu, R. G. Gordon: Atomic layer deposition of transition metals, *Nature Mater.* 2, 729 (2003)
- [20] R. G. Gordon, J. Becker, D. Hausmann, S. Shu: Vapor deposition of metal oxides and silicates: possible gate insulators for future microelectronics, *Chem. Mater.* 13, 2463 (2001)

BAB 3

MOCVD Pertumbuhan Rare Earth Oksida: Kasus Sistem Praseodymium / Oksigen

3.1 Pendahuluan

Pada tahun-tahun terakhir, teknologi modern menuntut keluarga bahan yang inovatif. Oksida rare earth mewakili kelas bahan baru yang berguna secara teknologi yang ditargetkan ke berbagai aplikasi potensial, termasuk lapisan optik [1], katalis yang digunakan dalam pemrosesan kimia [2], isolator gerbang [3], dan lapisan pelindung [4]. Secara khusus, pertumbuhan film tipis oksida rare earth pada semikonduktor, baik epitaxial, polikristalin atau amorf, adalah area yang berkembang pesat yang dipicu oleh berbagai aplikasi mikroelektronik potensial. Ini termasuk pertimbangan kandidat baru untuk dielektrik gerbang yang dapat menggantikan silikon dioksida dalam perangkat Si hyperscaled [5].

Bahan-bahan baru ini, pada gilirannya, menuntut rute sintesis baru untuk fabrikasi film padat tipis dan strategi integrasi proses baru untuk mencapai penerimaan di seluruh dunia.

Chemical Vapor Deposition (CVD) adalah metode yang cocok untuk pembentukan film atau pelapis padat dan konformal pada substrat melalui penguraian prekursor tekanan uap yang relatif tinggi [6, 7]. Prekursor disublimed / menguap (apa pun cairan atau gas), diangkut ke permukaan substrat, dan akhirnya membusuk melalui reaksi diaktifkan (termal, foto,

plasma, dll.) untuk membentuk bahan yang diperlukan. Reaksi by-produk melampiaskan keluar dari sistem. Selain kemampuan menembus film berpori, lubang buta, dan via rasio aspek tinggi, keuntungan yang ditawarkan oleh CVD daripada proses deposisi lainnya (seperti pengendapan uap fisik, sputtering atau lapisan plasma ion-metal) termasuk:

- Fleksibilitas: dimungkinkan untuk menyimpan elemen atau senyawa apa pun
- Pembentukan bahan jauh di bawah titik leleh
- Lapisan bentuk konformal dan hampir bersih
- Produksi ekonomis, dengan lapisan simultan beberapa bagian.

Lapisan yang disimpan dapat memenuhi banyak fungsi, dan berkisar dari logam dan paduan hingga semikonduktor dan insulator. Intinya, CVD adalah teknik yang sangat sederhana namun serbaguna dan berbagai jenis reaksi termasuk pengendapan termal, oksidasi dan pengurangan, hidrolisis dan ammonolisis dapat digunakan dalam beberapa fabrikasi perangkat.

Berbagai proses CVD meliputi apa yang umumnya dikenal sebagai CVD termal, yang mewakili proses asli, CVD foto, dan CVD plasma. Perbedaan, tentu saja, mengandalkan metode penerapan energi yang diperlukan untuk reaksi prekursor terjadi.

Dalam Bab ini, proses CVD termal klasik untuk fabrikasi film tipis oksida rare earth ditangani. Ini didirikan pada penggunaan prekursor metalloorganik, dan oleh karena itu,

disebut sebagai Metal Organic Chemical Vapor Deposition (MOCVD).

Di antara oksida rare earth, sistem praseodymium / oksigen mewakili kasus yang paling kompleks. Faktanya, praseodymium oksida mungkin memiliki komposisi praseodymium / oksigen yang berbeda tergantung pada keadaan oksidasi praseodymium +3/+4 dan dapat membentuk senyawa stoichiometric dari formula umum $\text{Pr}_n\text{O}_{2n-2}$ ($n = 4, 7, 9, 10, 11, 12, \text{ dan } \infty$) atau fase non-stoichiometric [8–10]. Fase $\theta\text{-Pr}_2\text{O}_3$ ($n = 4$) memiliki struktur sesquioxide ($c = 11,15 \text{ \AA}$) dari mangan oksida (Mn_2O_3) dan tetap stabil di bawah $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Fase heksagonal ($h\text{-Pr}_2\text{O}_3$: $a = 3,85 \text{ \AA}$, $c = 6,01 \text{ \AA}$), terkait dengan lanthanum oksida (La_2O_3), stabil pada suhu lebih tinggi dari $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Fase dengan rasio O/Pr yang lebih besar dari 1,5 memiliki struktur fluorit yang santai sebanding dengan tingkat kekosongan oksigen. Oksida stoichiometric yang melibatkan status oksidasi +4 adalah fase $\alpha\text{-PrO}_2$, yang memiliki struktur tipe fluorit (CaF_2) dan parameter kisi $c = 5,39 \text{ \AA}$. Fase menengah, termasuk senyawa $\beta\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ ($n = 12$), $\delta\text{-Pr}_{11}\text{O}_{20}$ ($n = 11$), $\epsilon\text{-Pr}_5\text{O}_9$ ($n = 10$), dan non-stoichiometric, semuanya mengandung kation Pr dengan tingkat oksidasi +3 dan +4. Pembentukan selektif fase-fase ini tergantung pada tekanan parsial oksigen dan suhu reaksi.

Fabrikasi MOCVD dari film tipis praseodymium oksida akan dibahas sebagai kasus isu yang paling representatif yang terlibat dalam sintesis film oksida rare earth. Faktanya, kompleksitas sistem praseodymium/oksigen menemukan mitra dalam beberapa aplikasi praktis, termasuk bahan keramik varistor [11,12], bahan aktif fotocatalytically [13], anoda untuk dioda pemancar cahaya organik [14] dan aplikasi

mikroelektronik. Dalam konteks terakhir, Fase Pr_2O_3 menunjukkan fitur-fitur menarik, seperti konstanta dielektrik tinggi (26–30) [15], kesenjangan pita fundamental yang relatif besar (3,9 eV) [16], pita simetris mengimbangi 1 eV yang lebih besar sehubungan dengan Si [17], dan energi besar formasi (-12900 kJ/ mol) [18]. Sejumlah besar fase praseodymium oksida membutuhkan upaya yang cukup besar untuk mendefinisikan kondisi pengendapan yang paling cocok untuk menghasilkan film Pr_2O_3 berkualitas tinggi.

3.2 Prekursor MOCVD

Penggabungan prekursor rare earth dalam proses pengendapan uap kimia yang berguna secara teknologi membutuhkan rekayasa yang cukup besar dari molekul prekursor untuk menyetel pertunjukan dengan mekanisme dekomposisi dan kinetik yang diperlukan.

Ily dilakukan dengan prekursor β -diketonate. Mereka termasuk senyawa asetillonat (acac), heksafluoroacetylacetonate (hfa), dan tetramethylheptandionate (tmhd) senyawa [19,20] (lihat Tabel 1). Kompleks metallo-organik seperti itu ditandai sebagai prekursor "generasi pertama".

Kelemahan parah dikaitkan dengan penggunaan beberapa prekursor generasi pertama, karena mereka sering terdiri dari kompleks yang terkoordinasi air yang menunjukkan tekanan uap yang cukup rendah karena ikatan H dan, bahkan lebih penting, membusuk saat pemanasan. Selain itu, kompleks β -diketonate generasi pertama membentuk oligomer dalam keadaan solid dan, dengan demikian, memiliki volatilitas yang relatif rendah dan tekanan uap yang tidak stabil.

Tabel 1. Rumus struktural prekursor β paling umum

Formula	Abbreviation	Name
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	Hacac	2,4- pentandione
$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	Htfa	1,1,1-trifluoro-2,4- pentandione
$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CF}_3 \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$	Hhfa	1,1,1,5,5,5-hexafluoro- 2,4- pentandione
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C} \\ \quad \parallel \quad \quad \parallel \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Htmhd	2, 2, 6, 6-tetramethyl-3, 5- heptandione
$\begin{array}{c} \text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Hfod	1, 1, 1, 2, 2, 3, 3- heptafluoro-7, 7-dimethyl- 4, 6-octandione

Kompleks monomerik diharapkan menunjukkan volatilitas yang ditingkatkan, dibandingkan dengan kompleks oligomerik, karena interaksi solid-state intermolekuler dan kesambungan diminimalkan. Untuk menghindari masalah ini, minat penelitian terbaru telah difokuskan pada sintesis prekursor yang terdiri dari kompleks β -diketonate yang dikoordinasikan oleh pangkalan Lewis seperti poliester atau poliamin.

Dua pendekatan berbeda telah diusulkan: fluorinasi β -diketonates yang dikoordinasikan oleh polieter atau prekursor nonfluorinasi yang dikoordinasikan oleh polyamines [21, 22]. Kehadiran F yang sangat elektronegatif di ligan β -diketonate meningkatkan keasaman Lewis kompleks dan karenanya meningkatkan kekuatan ikatan ke pangkalan Lewis netral seperti polieter.

Strategi sintesis tambahan, awalnya ditunjukkan untuk senyawa alkali tanah [23], telah terbukti sangat berhasil karena penambahan rantai poliether yang menyumbang mengarah ke kompleks monomerik, berbeda dengan induk oligomerik yang tidak direncanakan β -diketonates [24, 25].

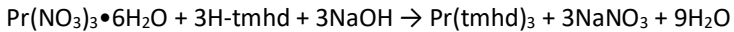
Dalam perspektif ini, beberapa adducts " $M(\text{hfa})_n \bullet \text{glyme}$ " (M = logam tanah langka, glymes = $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$, $n = 1$ monoglyme, 2 diglyme, 3 triglyme dan 4 tetraglyme) telah disintesis untuk berbagai elemen rare earth (La, Ce, Gd dan Eu) dan diuji [26–30]. Mereka terbukti menjadi prekursor MOCVD yang baik untuk pengendapan oksida sederhana atau campuran rare earth (yaitu, CeO_2 dan LaAlO_3) film tipis di berbagai substrat [31–33].

Pr- β -diketonate, seperti $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$, dan $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{diglyme}$ [(H-tmhd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptandione), (H-hfa = 1,1,5,5,5-heksafluoro-2,4-pentandione, diglyme = $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$)] dijelaskan. Selain itu, potensi mereka sebagai prekursor MOCVD yang cocok untuk pertumbuhan dielektrik tinggi berbasis Pr pada substrat silikon ditunjukkan.

Praseodymium β -Diketonate Prekursor: $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{Diglyme}$ dan $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ Kompleks

Motif struktural umum menggunakan ligan β -diketonat bebas fluor, seperti H-tmhd, dan beberapa strategi sintesis telah diusulkan untuk ion logam alkali [34, 35] dan lanthanide [36–38].

Dalam kasus prekursor $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ generasi pertama, sintesis telah dilakukan dengan metode Sievers [38]. Skema reaksi adalah sebagai berikut:



Perilaku termal prekursor generasi pertama ini telah dipelajari oleh analisis termogravimetri (TG). Kurva TG tekanan atmosfer $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ menunjukkan bahwa kompleks ini luhur dalam satu langkah, dalam rentang suhu 200 °C hingga 300 °C, dengan residu 3 % hingga 4% tersisa pada 450 °C. Pengukuran gravimetrik isothermal menunjukkan bahwa laju penguapan $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ tetap konstan sepanjang waktu yang diselidiki (60 menit) di seluruh rentang suhu 140 °C hingga 180 °C. Namun demikian, kerugian massal meningkat secara signifikan pada suhu lebih tinggi dari 160 °C. Menyimpulkan, $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ menunjukkan penguapan bersih dengan residu rendah, seperti yang diperlukan untuk aplikasi MOCVD.

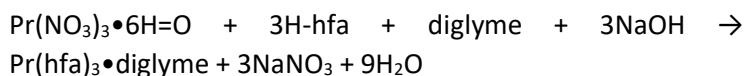
Berdasarkan pengamatan sebelumnya pada adducts "M(hfa)_n•glyme" [26–30], sintesis Pr (III) dengan poliether tambahan β yang meleleh dan berflukori rendah dan berkibar dengan poliether tambahan telah dicoba sebagai strategi yang menjanjikan untuk mencapai sifat transportasi termal dan massal yang lebih baik daripada prekursor $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ generasi pertama [39].

Rute sintetis yang diadopsi ke prekursor generasi kedua ini telah terbukti sangat cocok untuk banyak ion logam termasuk logam tanah basa dan langka [23–30]. Prosedur ini menggunakan larutan / suspensi oksida / garam logam yang diperlukan, heksafluoroacetylacetonate dan ligan glyme netral dalam sintesis satu pot. Keuntungannya adalah:

- hasil yang sangat tinggi (> 80 %)
- reaksi waktu singkat (1–2 jam)

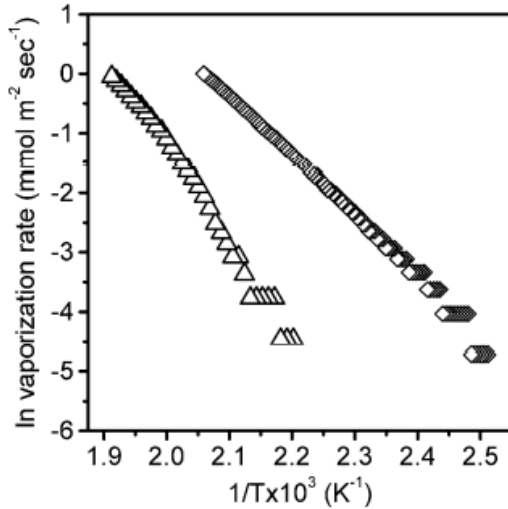
- kondisi laboratorium bangku terbuka normal menggunakan reaktif yang tersedia secara komersial
- hampir murni produk yang tidak memerlukan pemurnian lebih lanjut.

Dengan demikian, $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{diglyme}$ telah siap dengan reaksi praseodymium nitrat dengan molekul β -diketonate yang sesuai dan poliether diglyme dalam pelarut dichloromethane. Panjang poliether telah disetel ke radius ionik Pr^{3+} . Reaksi telah dilakukan di bawah kondisi laboratorium yang paling biasa dan sederhana dalam satu langkah:



Penguapan pelarut meninggalkan produk dalam bentuk kristal hijau. $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{adduct diglyme}$ stabil di udara dan meleleh pada 73°C . Data sinar-X tunggal menunjukkan bahwa adduct adalah kompleks mononuklear dengan ion Pr^{3+} yang terletak di lingkungan 9 terkoordinasi dari enam atom oksigen dari kerangka kerja hfa dan dari tiga atom oksigen dari galian. Rincian prosedur sintesis, struktur kristal tunggal sinar-X dan karakterisasi fisiko-kimia lengkap telah dilaporkan di tempat lain [39]. $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{adduct diglyme}$ stabil secara termal dan menguap dalam satu langkah dalam kisaran 150°C hingga 240°C . Penguapan yang cukup besar dari prekursor generasi kedua ini dicapai pada suhu yang lebih rendah daripada dalam kasus prekursor thmd pertamagenerasi. Eksperimen isothermogravimetric, dalam rentang 100°C hingga 140°C , menunjukkan bahwa laju penguapan $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{diglyme}$ tetap konstan pada setiap suhu yang diselidiki dan bahwa

parameter ini meningkat secara linear setelah meningkatkan suhu.



Gbr. 1. Data laju penguapan termogravimetris Pr(hfa)₃•diglyme (segitiga terbuka) dan Pr(tmhd)₃ (berlian terbuka) sebagai fungsi suhu

Properti prekursor Pr(hfa)₃•diglyme dan Pr(tmhd)₃ dibandingkan dalam Gbr. Menjadi jelas bahwa penguapan dari Pr(hfa)₃•diglyme lebih efisien daripada sublimasi pr "generasi pertama" (tmhd)₃bubuk. lajupenguapan yang lebih rendah dapat dengan percaya diri terkait dengan efek permukaan selama sublimasi permukaan dan lapisan dekat permukaan. Penguapan dari lelehan, sebaliknya, melibatkan lapisan permukaan tipis terus diperbarui. Kedua kompleks

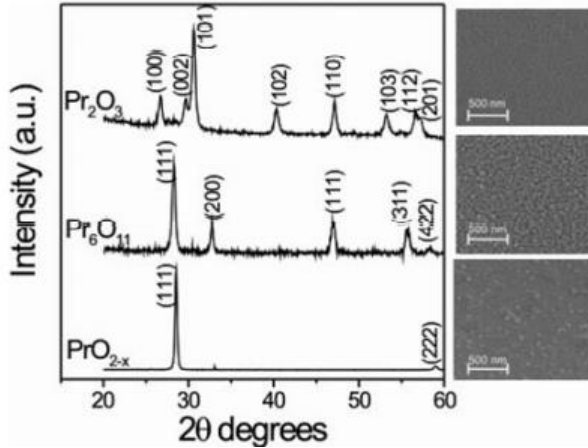
menunjukkan perilaku linear laju penguapan, indikasi yang jelas tidak ada dekomposisi parsial selama penguapan.

3.3 MOCVD Termal

Prekursor Pr(III) yang disebutkan di atas telah diselidiki sebagai kemungkinan kandidat untuk MOCVD film tipis praseodymium oksida. Kondisi operasional telah dioptimalkan dengan hati-hati untuk secara selektif menumbuhkan fase tunggal masing-masing, di antara berbagai fase Pr oksida yang mungkin.

Pertumbuhan Film dari Pr(tmhd)₃

Fase oksida yang berbeda telah distabilkan di atas substrat Si (001), tergantung pada tekanan parsial oksigen ($PO_2 = 2 \times 10^{-3}$ Torr) yang diadopsi dalam proses pengendapan. Dalam semua percobaan, prekursor Pr(tmhd)₃ telah disublimasi pada 170 °C dan suhu deposisi telah dipertahankan pada 750 °C [39–41]. Nilai suhu deposisi telah dipilih berdasarkan data yang sebelumnya dilaporkan pada proses pertumbuhan Molecular Beam Epitaxy (MBE) [17].



Gbr. 2. Pola XRD film yang disimpan pada substrat Si (001) dari prekursor Pr(tmhd)3 dan morfologi permukaan gambar SEM mereka

Tentu saja, fase yang sangat teroksidasi diharapkan di bawah nilai PO_2 yang lebih besar. Data X-ray difraksi (XRD) (Gbr. 2) film tipis tumbuh pada $750\text{ }^\circ\text{C}$ dan $PO_2 = 2\text{ Torr}$ menunjukkan (111) dan (222) refleksi fase PrO_2 , sehingga menunjuk ke kristal berorientasi. Lebar penuh pada setengah maksimum (FWHM) dari kurva sekitar 2° menunjukkan orientasi di luar bidang yang baik. Nilai ini terletak dekat dengan nilai khas pertumbuhan film deposisi laser pulsa dalam kondisi yang sama [42]. Pantulan XRD menderita sedikit pergeseran relatif terhadap nilai yang diharapkan untuk fase PrO_2 stoichiometric. Beberapa lowongan oksigen dalam sistem FCC PrO_2 dapat memperhitungkan pengamatan ini.

Di bawah nilai PO_2 yang lebih rendah (0,7 Torr), pola XRD (Gbr. 2) menunjuk pada pembentukan film Pr_6O_{11} polikristalin,

karena puncak XRD dapat dikaitkan dengan aman dengan (111), (200), (220), dan (311) refleksi Pr_6O_{11} , masing-masing. Dalam hal ini, identifikasi fase yang tumbuh tidak ambigu dan tidak ada tekstur yang jelas.

Polikrilaklin heksagonal Pr_2O_3 , yang merupakan fase dominan di bawah kondisi kekurangan oksigen, telah diperoleh pada nilai PO_2 serendah 10^{-3} Torr. Puncak XRD dari film-film yang disimpan terkait dengan refleksi karakteristik fase polikristalin Pr_2O_3 heksagonal. Tidak ada sms preferensial yang jelas.

Dalam semua kasus, film praseodymium oksida menunjukkan permukaan yang halus, ukuran grain distribusi yang seragam dan tidak ada retak. Pemindaian gambar mikroskopi elektronik (SEM) (Gbr. 2) memberikan bukti butir bulat dengan ukuran rata-rata menurun sejajar dengan keadaan oksidasi. Dengan demikian, permukaan yang lebih halus diperoleh untuk film Pr_2O_3 daripada untuk PrO_2 .

Untuk menyimpulkan, struktur film praseodymium oksida sangat tergantung pada tekanan parsial oksigen (PO_2), dan film Pr_2O_3 dapat ditanam secara reproduksi untuk $\text{PO}_2 = 10^{-3}$ Torr.

Studi Proses Pertumbuhan Praseodymium Oksida Melalui Proses MOCVD Termal

Sudah diketahui bahwa sintesis film yang berkualitas dan dapat direproduksi sangat tergantung pada kontrol kondisi deposisi yang akurat, dan oleh karena itu setiap proses MOCVD membutuhkan optimalisasi beberapa parameter.

Efek yang terkait dengan variasi suhu deposisi telah sepenuhnya diselidiki dalam kisaran 500 °C hingga 850 °C, sambil mempertahankan konstanta semua parameter lainnya. Pola XRD telah menunjukkan bahwa film yang tumbuh di bawah 550 °C tampak amorf, sementara yang disimpan pada 600 °C adalah kristal yang buruk. Akhirnya, yang diperoleh melebihi 650 °C terdiri dari fase Pr₂O₃ heksagonal yang sangat kristal.

Laju pertumbuhan vs suhu deposisi telah dievaluasi dengan mengukur ketebalan film menggunakan gambar penampang TEM. Laju bervariasi dalam kisaran 1,0 nm/menit hingga 4,5 nm/menit dalam interval 500 °C hingga 850 °C untuk waktu deposisi 60 menit. Kemiringan plot Arrhenius menunjuk ke energi aktivasi yang jelas dari 34 ± 2 kJ · mol, dan oleh karena itu, proses saat ini terjadi di bawah rezim kinetik. Tergantung pada waktu deposisi (15 menit hingga 90 menit), nilai laju pertumbuhan pada 750 °C ke rezim pertumbuhan yang berbeda. Pada tahap deposisi awal, (0 menit hingga 30 menit), laju pertumbuhan meningkat secara linier dengan kemiringan yang ditandai. Dalam kisaran 30 menit hingga 60 menit, kemiringan yang kurang curam diamati hingga nilai 2,7 nm/menit setelah 60 menit. Waktu yang lebih lama tidak mempengaruhi laju pertumbuhan, yang tetap hampir konstan dengan dataran tinggi datar. Ketergantungan yang menarik ini adalah indikasi yang jelas tentang fenomena yang terjadi pada tahap pertumbuhan awal di antarmuka film/substrat.

Karakterisasi Antarmuka Film/Substrat

Mikrostruktur dan komposisi antarmuka film/substrat telah diselidiki dengan hati-hati oleh pencitraan TEM resolusi tinggi

(SDM) dan spektroskopi fotoelektor sinar-X (XPS) [41]. Dalam gambar HR-TEM penampang (Gbr. 3), tiga lapisan terlihat jelas:

1. lapisan SiO₂ dalam kontak langsung dengan substrat Si,
2. lapisan bawah berbasis 8 nm Pr oksida memiliki kontras yang berbeda dari lapisan SiO₂ dan tidak ada urutan jarak jauh, dan
3. Butir kristal Pr₂O₃ yang terdefinisi dengan baik

Komposisi lapisan praseodymium bawah telah disorot oleh analisis XPS sampel yang hanya terdiri dari lapisan amorf.

Spektras XPS dari daerah spektral tingkat inti Si2p, Pr3d, dan O1s ditampilkan di Gbr. Sinyal XPS Pr3d tidak dapat hanya terkait dengan lingkungan kimia tertentu, karena ionisasi 3d⁻¹ mewakili beberapa keadaan akhir yang mungkin, dicapai setelah mengionisasi struktur kulit terbuka, dan dipengaruhi oleh campur tangan energi relaksasi elektron diferensial di negara-negara ion [43]. Perilaku ini, khas sistem lanthanide shell terbuka, menghalangi deteksi yang dapat diandalkan dari lingkungan Pr yang berbeda [43–45]. Informasi komposisi terperinci tentang lapisan amorf telah, namun, diperoleh dari sinyal Si2p dan O1s.

Dengan demikian, spektrum Si 2p XPS menunjukkan si 2p_{3/2-1/2} spin-orbit doublet (0,6 eV) khas silikon elemen, karena kontribusi substrat [46]. Namun, puncak Si 2p yang menunjukkan intensitas tertinggi berpusat pada energi pengikatan yang lebih tinggi dan dapat dianggap sebagai superposisi dua komponen yang berbeda: kontribusi utama

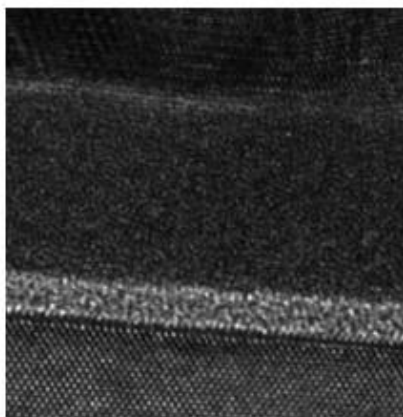
(101,7 eV) dapat dikaitkan dengan fase silikat rare earth [43, 47, 48] sementara puncaknya pada 102,9 eV dikaitkan dengan SiO₂. Tidak ada bukti fitur yang mewakili ikatan Pr-Si, sehingga memerintah setiap pembentukan siliida [44], sesuai dengan data dielektrik tinggi lainnya pada Si.

f yang bentuknya tampak agak kompleks karena tumpang tindih dengan kontribusi yang berbeda. Fitur energi pengikatan terendah (529,6 eV) dapat dikaitkan dengan ikatan Pr-O dengan aman dalam kristal Pr₂O₃ [49] sementara puncaknya pada 531,0 eV dapat dikaitkan dengan ionisasi O1s dari fase silikat. Akhirnya, puncak tergeletak pada energi pengikat tertinggi (\approx 532 eV) terdiri dari sinyal luas karena tumpang tindih komponen yang berbeda yang terkait dengan SiO₂ dan karbonat dan / atau hidroksida yang dapat terbentuk di permukaan film. Kehadiran karbonat semakin dikuatkan oleh puncaknya pada 289,8 eV dalam spektrum C1s [48].

Pengamatan ini tidak mengherankan, karena sudah diketahui bahwa oksida rare earth mudah menyerap uap air dan karbon dioksida. Jadi, misalnya, sudah diketahui bahwa La₂O₃ heksagonal dengan cepat bereaksi dengan CO₂/H₂O dan membentuk La(OH)₃ dan beberapa fase karbonat [50]. Film Y₂O₃ juga menunjukkan reaktivitas serupa terhadap komponen atmosfer, dan film yang disimpan sputter pada Si memiliki grup OH dan/atau molekul H₂O di permukaan mereka [51]. Demikian pula, telah dilaporkan bahwa oksida rare earth, tergantung pada radius ionik dan elektronegativitas mereka, memiliki afinitas tinggi untuk H₂O [52].

Pengaruh suhu pengendapan pada pembentukan fase silikat praseodymium telah disorot melalui analisis XPS lebih lanjut.

Fitur Si 2p dari film yang disimpan di 350 °C, 450 °C dan 750 °C menunjukkan dalam semua kasus bukti fase silikat. Semua pengamatan ini jelas menunjukkan beberapa interaksi antara Pr₂O₃ yang tumbuh dan substrat silikon, bahkan pada suhu pengendapan yang lebih rendah. Perlu dicatat bahwa formasi silikat tampaknya independen dari teknik yang berkembang, karena data film Pr₂O₃ yang ditanam MBE juga menunjukkan pembentukan lapisan silikat tipis di antarmuka film / Si [53].



Gbr. 3. Gambar TEM resolusi tinggi dari antarmuka film / substrat yang menunjukkan lapisan SiO₂, lapisan menengah yang mengandung praseodymium dan butiran Pr₂O₃ kristal di bagian atas

Dengan demikian, spektrum Si 2p XPS menunjukkan si 2_{p3/2-1/2} spin-orbit doublet (0,6 eV) khas silikon elemen, karena kontribusi substrat [46]. Namun, puncak Si 2p yang

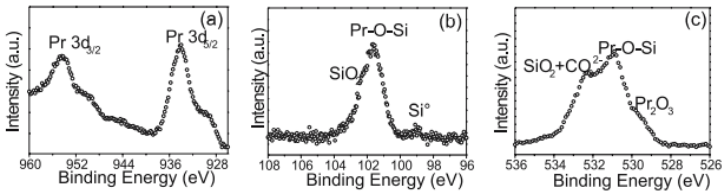
menunjukkan intensitas tertinggi berpusat pada energi pengikatan yang lebih tinggi dan dapat dianggap sebagai superposisi dua komponen yang berbeda: kontribusi utama (101,7 eV) dapat dikaitkan dengan fase silikat rare earth [43, 47, 48] sementara puncaknya pada 102,9 eV dikaitkan dengan SiO₂. Tidak ada bukti fitur yang mewakili ikatan Pr-Si, sehingga memerintah setiap pembentukan siliida [44], sesuai dengan data dielektrik tinggi lainnya pada Si.

Bukti lebih lanjut pembentukan silikat telah ditemukan dalam sinyal O1s yang bentuknya tampak agak kompleks karena tumpang tindih kontribusi yang berbeda. Fitur energi pengikatan terendah (529,6 eV) dapat dikaitkan dengan ikatan Pr-O dengan aman dalam kristal Pr₂O₃ [49] sementara puncaknya pada 531,0 eV dapat dikaitkan dengan ionisasi O1s dari fase silikat. Akhirnya, puncak tergeletak pada energi pengikat tertinggi (\approx 532 eV) terdiri dari sinyal luas karena tumpang tindih komponen yang berbeda yang terkait dengan SiO₂ dan karbonat dan/atau hidroksida yang dapat terbentuk di permukaan film. Kehadiran karbonat semakin dikuatkan oleh puncaknya pada 289,8 eV dalam spektrum C1s [48].

Pengamatan ini tidak mengherankan, karena sudah diketahui bahwa oksida rare earth mudah menyerap uap air dan karbon dioksida. Jadi, misalnya, sudah diketahui bahwa La₂O₃ heksagonal dengan cepat bereaksi dengan CO₂/H₂O dan membentuk La(OH)₃ dan beberapa fase karbonat [50]. Film Y₂O₃ juga menunjukkan reaktivitas serupa terhadap komponen atmosfer, dan film yang disimpan sputter pada Si memiliki grup OH dan/atau molekul H₂O di permukaan mereka [51]. Demikian pula, telah dilaporkan bahwa oksida rare earth,

tergantung pada radius ionik dan elektronegativitas mereka, memiliki afinitas tinggi untuk H₂O [52].

Pengaruh suhu pengendapan pada pembentukan fase silikat praseodymium telah disorot melalui analisis XPS lebih lanjut. Fitur Si 2p dari film yang disimpan di 350 °C, 450 °C dan 750 °C menunjukkan dalam semua kasus bukti fase silikat. Semua pengamatan ini jelas menunjukkan beberapa interaksi antara Pr₂O₃ yang tumbuh dan substrat silikon, bahkan pada suhu pengendapan yang lebih rendah. Perlu dicatat bahwa formasi silikat tampaknya independen dari teknik yang berkembang, karena data film Pr₂O₃ yang ditanam MBE juga menunjukkan pembentukan lapisan silikat tipis di antarmuka film/Si [53].

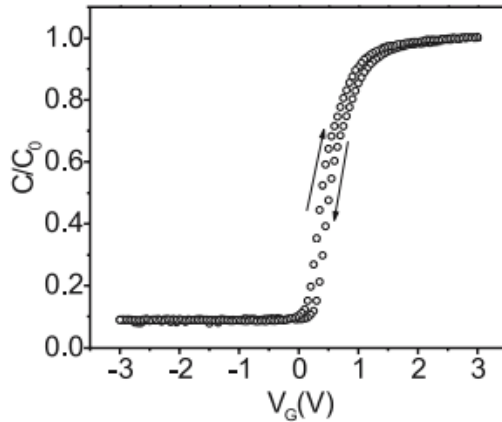


Gbr. 4. Spektra XPS dari film silikat praseodymium: daerah praseodymium (a), silikon (b) dan oksigen (c)

Oleh karena itu, jelas ditunjukkan bahwa pada tahap awal proses MOCVD, pembentukan silikat praseodymium bersaing dengan pertumbuhan butir Pr₂O₃. Namun, pembatasan diri terjadi dalam waktu sekitar 30 menit dan ketebalan silikat tetap hampir konstan. Dalam kondisi ini, keadaan stabil dicapai dengan laju difusi Si yang hampir dapat diabaikan dalam film praseodymium oksida yang tumbuh.

Karakterisasi Listrik

Karakteristik listrik dari film Polycrystalline Pr₂O₃ telah diselidiki oleh pengukuran kapasitance–voltase (C–V). Kapasitor MOS Au-gate dengan area aktif mulai dari $7,85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ hingga $9,07 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ dibuat pada substrat N-type (001) Si [54, 55]. Au disetorkan, berpola dan terukir basah untuk membentuk elektroda atas. Secara khusus, larutan I₂/2I⁻ digunakan untuk secara selektif menghapus lapisan emas setelah menahan pola. Penghapusan emas lengkap dievaluasi secara optik, dan kekasaran dan morfologi permukaan Pr₂O₃, dianalisis setelah etsa, ditemukan identik dengan film yang disimpan, yaitu, tidak ada kerusakan permukaan yang terdeteksi oleh mikroskop gaya atom setelah etsa. Nilai kapitasi dalam kapasitansi akumulasi digunakan untuk menentukan konstanta dielektrik yang efektif. Hasil yang diperoleh dari pengukuran C-V 100 kHz dari perangkat MOS khas dengan lapisan dielektrik Pr₂O₃ polikristalin diplot dalam Gbr. 5. Evaluasi konstanta dielektrik (ϵ) memberikan nilai untuk film Pr₂O₃ polikristalin dalam interval 26–15 untuk ketebalan mulai dari 44 nm hingga 15 nm. Ternyata lapisan yang lebih tipis memiliki nilai ϵ yang lebih kecil karena kontribusi yang lebih besar dari lapisan silikat praseodymium bawah yang memiliki ϵ sekitar 8 [56]. Oleh karena itu, struktur Pr-Si-O/SiO₂ multilayer dari seluruh penyebab tumpukan yang disimpan, tidak diragukan lagi, penurunan yang cukup besar dari konstanta dielektrik yang diukur.



Gbr. 5. Kurva C–V kapasitor Au/dielektrik/Si, di mana lapisan dielektrik adalah film Pr_2O_3 polikristalin

Karakteristik C-V, menggunakan gerbang logam, terkait langsung dengan cacat muatan pada isolator dan pada antarmuka isolator/semikonduktor. Bahkan, tuduhan yang tidak seimbang yang timbul dari cacat menyebabkan pergeseran kurva C-V menggerakkan pita datar dari kondisi ideal. Nilai shift dapat digunakan untuk mengukur jumlah muatan tetap ($N_f \text{ cm}^{-2}$) dalam lapisan dielektrik. Pergeseran V_{fb} yang diamati telah digunakan untuk menghitung jumlah muatan tetap ($N_f = 4,77 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

Fenomena lebih lanjut yang umumnya dapat diamati dalam kurva C-V bahan κ tinggi adalah histeresis, minimalisasi yang diperlukan untuk penggunaannya dalam aplikasi memori. Kurva menunjukkan histeresis kecil, menunjukkan perangkat yang buruk dari muatan negatif bersih (elektron) di isolator

selama pengukuran. Gelombang positif ΔV_{fb} diamati, karena muatan negatif yang dikaitkan dengan elektron yang disuntikkan dari gerbang dan terperangkap di antarmuka dielektrik/semikonduktor. Jumlah muatan negatif yang terperangkap ($N_{ot} = 1,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) telah dievaluasi dari histeresis yang dapat diabaikan diamati.

Studi tentang kemiringan kurva C-V memberikan informasi tentang kepadatan keadaan antarfacial ($D_{it} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$), yang mewakili masalah penting untuk mengevaluasi kualitas perangkat.

Dalam kasus ini, nilai D_{it} telah diperoleh dengan simulasi matematika dengan asumsi distribusi "U" dari kepadatan negara di dalam dielektrik. Nilai D_{it} adalah sekitar $2 \times 10^{12} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

Pengukuran listrik yang saat ini dilaporkan mewakili langkah awal untuk memahami hubungan antara sifat dielektrik dan efek kimia yang terkait dengan deposisi.

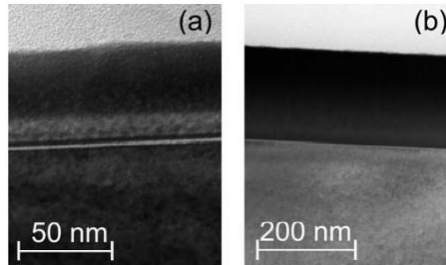
Pertumbuhan Film dari $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \cdot \text{Diglyme}$

Eksperimen MOCVD menggunakan $\text{Pr}(\text{hfa})_3$ "generasi kedua" • adduct diglyme telah dilakukan mempertahankan parameter yang identik dengan yang dipilih dalam kasus deposisi dari $\text{Pr}(\text{thmd})_3$ [39]. Sumber telah menguap dari lelehan pada $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Upaya untuk mengais fluorin by-produk mengadopsi ing dry oxygen ($P_{\text{O}_2} = 0,4 \text{ Torr}$), sebagai gas reaksi, gagal dan tidak ada fase oksida yang diperoleh dalam kondisi ini. Data XRD (Gbr. 6) menunjuk, sebaliknya, ke (111) film PrF_3 yang berorientasi. Perilaku ini tidak mengherankan ketika prekursor fluoride telah digunakan, karena suhu ambien O_2

murni dan pengendapan tinggi bukanlah kondisi yang paling cocok untuk menghindari pembentukan fase fluorida. Eksperimen lain telah dilakukan menggunakan O_2 jenuh air ($P_{O_2} = 0,4$ Torr). Pengenalan uap air ke aliran oksigen adalah metode in-situ yang terkenal untuk hidrolisis fase yang mengandung fluorin [57]. Pola XRD khas dari film praseodymium yang disimpan dalam kondisi ini memberikan bukti pembentukan fase PrOF polikristalin, sejak puncaknya pada $2\theta = 27,4^\circ, 41,2^\circ, 44,8^\circ, 56,5^\circ$ dapat dikaitkan dengan aman dengan (012), (107), (018) dan (024) refleksi. Intensitas yang diamati berbeda dari yang diharapkan untuk bubuk polikristalin dan menyarankan (012) teksuring preferensial. Studi sistematis untuk menghalangi pembentukan PrOF dengan memvariasikan parameter proses, termasuk suhu pengendapan (dalam rentang $450^\circ C$ hingga $750^\circ C$) dan tekanan parsial oksigen jenuh air ($0,4$ Torr hingga 1 Torr), terbukti gagal. Ada, oleh karena itu, bukti stabilitas termodinamika yang lebih besar dari fase praseodymium oxyfluoride dibandingkan dengan oksida, dan ini adalah indikasi perlunya prekursor praseodymium bebas fluorin alternatif.

Untuk menyimpulkan, prekursor Pr novel memiliki volatilitas dan stabilitas termal yang lebih tinggi daripada prekursor $Pr(thmd)_3$ generasi pertama, tetapi tulang punggung fluorus mendukung pembentukan film fluoride dan oxyfluoride, yang tidak dapat digunakan sebagai bahan dielektrik. Mereka, bagaimanapun, memiliki sifat luminescence menarik yang cocok untuk aplikasi optik [58, 59].

3.4 Pertumbuhan MOCVD Film Pr/Al Oksida



Gbr. 7. TEM penampang dari praseodymium melenyapkan film PrAlOx yang ditanam dari campuran $\text{Pr}(\text{tmhd})_3/\text{Al}(\text{acac})_3$ (a) dan dari $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{diglyme}/\text{Al}(\text{acac})_3$ (b)

Di sini dua pendekatan berbeda akan ditampilkan untuk fabrikasi MOCVD film alumina praseodymium. Dengan demikian, campuran dua prekursor "generasi pertama", $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ dan $\text{Al}(\text{acac})_3$, dapat dipercepat untuk tujuan ini meskipun sumber tunggal multi-elemen yang terdiri dari $\text{Pr}(\text{hfa})_3$ yang meleleh rendah• berbeda dalam campuran dengan prekursor $\text{Al}(\text{acac})_3$ menyajikan, tidak diragukan lagi, keuntungan besar.

Kurva TG tekanan atmosfer dari kedua campuran menunjuk ke langkah sublimasi tunggal dalam campuran 200 °C hingga 300 °C dalam kasus campuran $\text{Pr}(\text{tmhd})_3/\text{Al}(\text{acac})_3$, sementara campuran RRT cair $(\text{hfa})_3 \bullet \text{diglyme}/\text{Al}(\text{acac})_3$ menunjukkan penurunan berat badan dalam kisaran 150 °C hingga 200 °C. Hasil ini menunjukkan volatilitas $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{diglyme}/\text{Al}(\text{acac})_3$ yang lebih tinggi daripada dalam kasus $\text{Pr}(\text{tmhd})_3/\text{Al}(\text{acac})_3$.

Eksperimen deposisi lapisan aluminat praseodymium telah dilakukan menggunakan kondisi yang sama dengan yang dibahas untuk praseodymium oksida. Suhu pengendapan, bagaimanapun, telah diubah menjadi 450 °C untuk mendapatkan lapisan amorf, seperti yang diminta oleh aplikasi mikroelektronik.

Deposisi yang dilakukan dari campuran $\text{Pr}(\text{tmhd})_3/\text{Al}(\text{acac})_3$ yang solid menyebabkan pembentukan dua lapisan oksida yang hampir terpisah. Gambar penampang TEM serta analisis EDX dalam mode TEM (Gbr. 7a) menunjukkan bahwa lapisan terang yang tergeletak di atas substrat silikon terdiri dari lapisan kaya aluminium oksida, sedangkan lapisan gelap di bagian atasnya adalah lapisan kaya praseodymium oksida.

Penggunaan sumber tunggal cair, yaitu campuran $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}/\text{Al}(\text{acac})_3$, di samping beberapa keuntungan eksperimental karena laju penguapan konstan kedua prekursor, menghasilkan pembentukan film yang terdiri dari lapisan PrAlOx tunggal (Gbr. 7b).

Dalam hal ini, analisis XPS tampak konsisten tanpa kontaminasi F, berbeda dengan data prekursor $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$ sebelumnya. Oleh karena itu, terbukti bahwa fase aluminat lebih stabil daripada fase fluoride.

Campuran multi-elemen cair mewakili sumber yang ramah pengguna untuk kontrol laju penguapan yang mudah dan simultan dari prekursor praseodymium dan aluminium, ia mengesampingkan semua masalah yang terkait dengan ukuran kristal, dan menghasilkan laju penguapan konstan bahkan untuk waktu pengendapan yang sangat lama. Selain itu, ini kompatibel dengan desain reaktor yang lebih

sederhana dan membutuhkan kontrol parameter pengendapan yang lebih sederhana. Bahkan, tidak perlu lagi mengendalikan dan mengoptimalkan suhu sublimasi-penguapan yang berbeda dan aliran gas pembawa, tetapi hanya satu sumber internal yang dapat memastikan peningkatan proses pengendapan.

Data-data ini meminjamkan diri mereka untuk pertimbangan yang lebih umum. "Secondgeneration" $M(\text{hfa})_n \bullet \text{adducts}$ glyme mewakili prekursor MOCVD yang sangat baik untuk pengendapan film oksida sederhana dan campuran di berbagai substrat. Baik fase fluorinasi yang tidak diinginkan atau kontaminasi fluorin harus ditangani dari waktu ke waktu tergantung pada sifat ion logam dan pada stabilitas termodinamika dari fase yang diinginkan. Contoh khas melibatkan penggunaan adducts Ce atau Pb yang membentuk film tipis oksida berkualitas tinggi [31,60] sementara adduct ag homolog mendukung pembentukan nanopartikel logam [61]. Dalam beberapa kasus lain, film oksida campuran yang berbeda dapat diperoleh [30, 33].

3.5 Ringkasan

Di sini, para penulis melaporkan fabrikasi film tipis praseodymium oksida yang ditanam pada substrat silikon dengan teknik yang banyak digunakan dalam pemrosesan integrasi skala ultra besar/*ultra large scale integration* (ULSI), yaitu Metal-Organic Chemical Vapor Deposition.

Prasyarat pertama untuk proses MOCVD yang sukses adalah ketersediaan prekursor yang mudah menguap dan stabil secara termal yang harus memiliki tekanan uap tinggi dan sifat transportasi massal yang konstan.

Dalam konteks umum ini, sifat dua Pr yang berbeda β -diketonates telah dibandingkan. Telah ditunjukkan bahwa prekursor $\text{Pr}(\text{tmhd})_3$ memiliki sifat transportasi massal yang sesuai dan dapat dengan mudah digunakan untuk fabrikasi selektif fase praseodymium murni yang berbeda (PrO_2 , Pr_6O_{11} , Pr_2O_3). Prekursor novel, yaitu $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{adduct diglyme}$, juga telah disintesis dan diuji. Ini memiliki sifat termal yang lebih baik daripada prekursor generasi pertama. Namun demikian, fase fluoride dan oxyfluoride bersaing menguntungkan dengan pembentukan oksida.

Akhirnya, $\text{Pr}(\text{hfa})_3$ generasi kedua yang sama \bullet prekursor diglyme telah diuji dalam metodologi yang dinilai dengan baik yang menggunakan kapasitas intrinsik dari prekursor peleburan rendah untuk bertindak sebagai pelarut untuk prekursor padat. Dengan demikian, sumber $\text{Pr}(\text{hfa})_3 \bullet \text{diglyme}/\text{Al}(\text{acac})_3$ yang cair telah menunjukkan kinerja yang lebih baik untuk menumbuhkan fase Pr/Al oksida campuran daripada campuran padat $\text{Pr}(\text{tmhd})_3/\text{Al}(\text{acac})_3$ konvensional. Campuran cairan, pada kenyataannya, dapat dengan mudah dan bersih menguap dari lelehan, sehingga memberikan laju transportasi massal yang konstan. Sebaliknya, campuran prekursor padat menghadirkan beberapa kelemahan yang terkait dengan ketidakstabilan termal, sintering dan passivasi permukaan pada sublimasi, yang pada gilirannya dapat membuat proses transportasi sebagian besar tidak dapat direproduksi.

Rute MOCVD ke sintesis film yang mengandung praseodymium mewakili tantangan nyata dan besar untuk pengembangan proses skala besar yang mungkin lebih unggul atau melengkapi metode pertumbuhan film lainnya.

Daftar Pustaka

- [1] S. Kimura, F. Arai, M. Ikezawa: Optical study on electronic structure of rareearth sesquioxides, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 3451 (2000)
- [2] H. L. Wan, X. P. Zhou, W. Z. Weng, R. Q. Long, Z. S. Chao, W. D. Zhang, M. S. Chem, J. Z. Luo, S. Q. Zhou: Catalytic performance, structure, surface properties and active oxygen species of the fluoride-containing rare earth (alkaline earth)-based catalysts for the oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of light alkanes, *Catal. Today* 51, 161 (1999)
- [3] J. Robertson: Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 1785 (2000)
- [4] S. Chevalier, G. Bonnet, J. P. Larpin: Metal-organic chemical vapor deposition of Cr₂O₃ and Nd₂O₃ coatings. Oxide growth kinetics and characterization, *Appl. Surf. Sci.* 167, 125 (2000)
- [5] S. Jeon, K. Im, H. Yang, H. Lee, H. Sim, S. Choi, T. Jang, H. Hwang: Excellent electrical characteristics of lanthanide (Pr, Nd, Sm, Gd and Dy) oxide and lanthanide-doped oxide for MOS gate dielectric applications, *Proc. IEDM Tech. Dig.* p. 471 (2001)
- [6] H. O. Pierson: *Handbook of Chemical Vapor Deposition* (Noesy, New York 1992)
- [7] M. L. Hitchman, J. F. Jensen: *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications* (Academic Press, London 1993) 33

- [8] R. G. Haier, L. Eyring: Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths (North-Holland, Amsterdam 1994)
- [9] Z. C. Kang, L. Eyring: Fluorite structural principles: Disordered α -phase to ordered intermediate phases in praseodymia, *J. Alloy and Comp.* 275–277, 721 (1998)
- [10] L. Eyring, N. C. Baenzige: On the structure and related properties of the oxides of praseodymium, *J. Appl. Phys.* 33, 428 (1962)
- [11] N. Horio, M. Hiramatsu, M. Nawata, K. Imaeda, T. Torii: Preparation of zinc oxide metal oxide multilayered thin films for low-voltage varistors, *Vacuum* 51, 719 (1998)
- [12] C. W. Nahm: Electrical properties and stability of praseodymium oxide-based ZnO varistor ceramics doped with Er₂O₃, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 1345 (2003)

BAB 4

Persyaratan Prekursor untuk MOCVD dan ALD Oksida Rare Earth

4.1 Pengantar Kimia - Rare Earth

Untuk memahami persyaratan untuk prekursor rare earth untuk MOCVD dan ALD, pertama-tama penting untuk memahami beberapa prinsip dasar kimia dari elemen rare earth. Penggunaan istilah 'rare earth' (yang berasal dari historis) untuk elemen Sc, Y dan La-Lu memberikan elemen-elemen ini reputasi yang tidak terlayani untuk kelangkaan dan eksotisme. Elemen-elemen pada umumnya relatif berlimpah: bahkan Tm, yang paling tidak berlimpah, lebih berlimpah daripada I atau Hg, dan yang paling berlimpah, Ce, Nd dan La, memiliki kelimpahan crustal masing-masing 68 ppm, 38 ppm dan 32 ppm, yang sebanding dengan Zn (75 ppm) dan jauh lebih tinggi daripada pb (14 ppm) atau Sn (2,2 ppm). Secara umum, lanthanides awal (La to Gd) lebih berlimpah daripada lanthanides (Dy to Lu) kemudian. Y ditemukan dalam ores dengan kemudian Ln (Ln akan digunakan sebagai simbol umum untuk elemen La-Lu); SC cukup berlimpah, tetapi jauh lebih banyak didistribusikan dan ditemukan dalam konsentrasi yang lebih rendah. Harga elemen menunjukkan perkiraan inversi ketergantungan pada kelimpahan dan, selain dari Tm dan Lu, harga tanah langka relatif rendah. Tiongkok memiliki pangsa utama sumber daya rare earth di dunia (43 %) dan sejauh ini merupakan produsen terbesar. Pemisahan elemen rare earth dari lebah campuran adalah hambatan utama

dalam pengembangan kimia rare earth. Namun, proses ekstraksi pelarut yang sangat efisien dan ramah lingkungan sekarang digunakan untuk pemisahan, dan elemen dan senyawa rare earth kemurnian tinggi sekarang tersedia dalam jumlah besar.

Elemen rare earth semuanya sangat elektropositif dan paling stabil dalam keadaan oksidasi +3. Dalam beberapa kasus, keadaan oksidasi +4 dan +2 tersedia, terutama jika hasil ini dalam konfigurasi $4f^0$, $4f^7$ atau $4f^{14}$. Misalnya, Ce^{4+} ($4f^0$), Pr^{4+} ($4f^1$) dan Tb^{4+} ($4f^7$) semuanya stabil dalam keadaan solid, dan Ce^{4+} juga stabil dalam larutan. Ce adalah satu-satunya elemen rare earth di mana prekursor molekul dalam keadaan oksidasi +4 tersedia. Eu^{2+} ($4f^7$) dan Yb^{2+} ($4f^{14}$) adalah contoh yang sangat stabil dari status oksidasi +2.

Radii enam koordinat dari ion Ln^{3+} [1] menunjukkan penurunan yang stabil dari La^{3+} ke Lu^{3+} seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 1, dan penurunan radius ini (kontraksi lanthanide) tercermin dalam struktur kompleks: ada penurunan yang sesuai dalam jarak obligasi Ln-ke-ligan, dan dalam banyak kasus ada perubahan dalam struktur dan reaktivitas kompleks sebagai rangkaian Radius Y^{3+} (10^4 pm) jatuh antara Ho^{3+} dan Er^{3+} dan kimianya sangat menyerupai lanthanides akhir; Sc^{3+} memiliki radius enam koordinat 20:5, secara signifikan lebih kecil dari elemen rare earth lainnya, dan kimianya dalam banyak hal unik. Ion Ln^{3+} besar dibandingkan dengan sebagian besar ion logam transisi, misalnya, ($Hf^{4+} = 85$ pm, $Ti^{4+} = 74,5$ pm), dan ini menghasilkan jumlah koordinasi yang lebih tinggi (biasanya lebih besar dari 6 dan sering setinggi 9-11) di kompleks mereka, dibandingkan dengan kompleks logam transisi di mana koordinasi oktahedral paling

umum diamati. Penurunan radius Ln^{3+} yang stabil sering menghasilkan perubahan struktural saat seri ini dilalui, dengan kompleks Ln^{3+} awal memiliki jumlah koordinasi yang lebih tinggi daripada Ln^{3+} .

Orbit 4f pada dasarnya adalah orbit inti dan tidak terlibat dalam ikatan; memang, jarang ada kontribusi valen yang signifikan untuk ikatan di kompleks rare earth, meskipun beberapa kontribusi orbit 5d di beberapa kompleks cyclopentadienyl telah diusulkan. Kurangnya kontribusi kopvalen secara umum ini berarti bahwa interaksi elektrostatis mendominasi dalam ikatan kompleks rare earth. Akibatnya, geometri koordinasi kompleks rare earth sering sangat tidak teratur, hanya tergantung pada ukuran ligan, dan bukan pada orientasi relatif ligan sehubungan dengan orbital metalcentred. Ini adalah perbedaan yang signifikan antara kimia rare earth dan logam transisi, di mana kontribusi valen terhadap ikatan sangat penting. Sifat elektrostatis dari ikatan juga mengakibatkan banyak kompleks menjadi sangat labile (yaitu, ikatan Ln-ke-ligan mudah ditukar).

Sifat yang sangat elektrostatis dari ikatan Ln-ke-ligan berarti bahwa alkoksida, alkylamida dan organometalik lanthanides biasanya secara signifikan lebih reaktif terhadap udara dan kelembaban daripada kompleks logam transisi yang sesuai. Kimia mereka jauh lebih erat kaitannya dengan elemen Grup 2 (alkali tanah) daripada logam transisi.

4.2 Persyaratan untuk Prekursor MOCVD dan ALD

Persyaratan untuk prekursor MOCVD dan ALD secara ringkas diringkas sebagai:

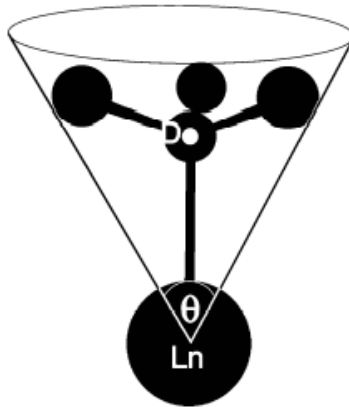
- volatilitas yang memadai
- reaktivitas yang sesuai

Kedua aspek ini akan ditangani secara terpisah.

Membuat Kompleks Rare Earth Menguap

Volatilitas dicapai dengan pengurangan kekuatan intermolekuler dan telah menjadi tujuan utama ahli kimia prekursor rare earth, meskipun peningkatan penggunaan MOCVD injeksi cair [2] berarti bahwa volatilitas tinggi tidak begitu penting seperti dulu. Namun, ahli kimia rare earth masih memiliki masalah yang cukup besar untuk ditangani: radius besar ion Ln^{3+} , dan persyaratan konsekuensi untuk jumlah koordinasi tinggi untuk memenuhi tuntutan sterik, berarti bahwa banyak kompleks lanthanide dengan ligan sederhana seperti methoxide, CH_3O^- adalah oligomerik atau bahkan polimerik, dan dengan demikian benar-benar tidak siap. Kompleks Ln^{3+} netral hanya dapat mengakomodasi tiga ligan bermuatan negatif dan jadi saturasi sterik tidak dapat dicapai semudah dalam ion logam transisi yang lebih bermuatan tinggi seperti Hf^{4+} , yang juga memiliki keunggulan radius ion ionik yang lebih kecil. Pembentukan spesies polimer muncul karena ligan menjembatkan antara pusat Ln untuk meningkatkan jumlah koordinasi dan karenanya mencapai kejenuhan sterik di Ln. Kecenderungan untuk membentuk spesies polimer ini dapat dicegah dengan:

- penggunaan ligan yang sangat besar (menuntut secara sterik) seperti ligan 'silylamide' $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}^-$
- penggunaan ligan multidentate yang mengikat atom Ln melalui dua atom donor atau lebih



Gbr. 2. Definisi sudut kerucut ligan

Selain idealnya menjadi monomerik, kompleks juga harus non-kutub agar lebih jauh untuk mengurangi kekuatan intermolekuler; kehadiran kelompok alkil besar di pinggiran kompleks membantu mencapai ini. Substituen trialkylsilyl sangat baik untuk meningkatkan volatilitas, tetapi seperti yang akan terlihat nanti, kehadiran Si dalam prekursor sering menghasilkan penggabungan Si dalam film yang disimpan. Kompleks simetri rendah yang mengemas dengan buruk dalam keadaan padat akan mengurangi kekuatan intermolekuler dan karenanya titik leleh rendah dan peningkatan volatilitas.

Ligan Secara Sterik

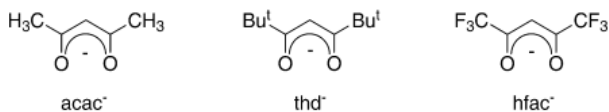
Sudut kerucut ligan, didefinisikan sebagai sudut yang disubtended pada logam oleh ligan, adalah konsep yang berguna dalam kimia koordinasi, dan diilustrasikan dalam Gbr. 2.

Untuk ligan monodentate (yaitu, satu dengan atom donor tunggal), sudut kerucut yang lebih besar dapat dicapai di mana atom D donor trivalen (misalnya, N) dibandingkan dengan donor yang berbeda seperti O, dan kompleks dengan ligan silylamide besar adalah kompleks lanthanide tiga koordinat pertama yang disiapkan dan dicirikan [3]. Kompleks-kompleks ini telah menduduki posisi kunci dalam kimia koordinasi lanthanide sejak pertama kali dilaporkan pada tahun 1973. Ukuran besar ligan silylamide efektif dalam mengisi lingkup koordinasi Ln^{3+} ion; sifat non-kutub dari eksterior kompleks menghasilkan kekuatan intermolekuler yang lemah, dan $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ semuanya sangat larut dalam pelarut hidrokarbon dan memiliki volatilitas yang wajar, subliming tanpa dekomposisi di ca. $120\text{ }^\circ\text{C}$ dan 10^{-3} Torr. Struktur $[\text{Ln}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_3]$ ditampilkan dalam Gbr. 3. Ligan yang kurang menuntut secara sterik seperti $(\text{Me}_2\text{HSi})_2\text{N}^-$ [4] atau diisopropylamide, Pr^i_2N^- , ($\text{Pr}^i = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$) juga memberikan kompleks monomer dengan Ln, tetapi kompleks ini mengandung ligan netral tambahan (biasanya THF; THF = tetrahydrofuran) dan tidak dapat disublimasi tanpa dekomposisi, misalnya, $[\text{Ln}(\text{NPr}^i_2)_3]$ terurai pada $80\text{ }^\circ\text{C}$ dan 10^{-4} Torr [5]. Kompleks dengan ligan Me_2N^- (dimethylamide) hanya dapat distabilkan di hadapan MMe_3 ($\text{M}=\text{Ga}$ atau Al) untuk membentuk $[\text{Ln}(\text{NMe}_2)_3(\text{MMe}_3)_3]$ [6].

Contoh pertama ligan O-donor monodentate untuk memberikan kompleks monomer tiga koordinat dengan lanthanides adalah 2,6-di-tert-butylphenolate [7]. $[\text{Ln}(\text{O}-2,6-\text{Bu}^t_2-\text{C}_6\text{H}_3)_3]$ ($\text{Bu}^t_2 = (\text{CH}_3)_3\text{C}$) kurang fluktuatif daripada trisilylamides: mereka luhur pada 180–190 °C dan 10^{-5} Torr. Struktur $[\text{Ce}(\text{O}-2,6-\text{Bu}^t_2-\text{C}_6\text{H}_3)_3]$ ditampilkan dalam Gbr. Aliphatic alkoxide Bu^t_3CO^- ('tritox') dan analog Si-nya $\text{Bu}^t_3\text{SiO}^-$ ('silox') bahkan lebih sterically menuntut dari 2,6- $\text{Bu}^t_2-\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-$ dan memberikan kompleks monomerik dengan Ln [8, 9]. Analog fluorinasi $(\text{CF}_3)_2\text{MeCO}^-$ memberikan kompleks terpecahkan monomerik [10].

Ligan alkil besar $^-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$, yang merupakan analog C dari ligan silylamide, juga memberikan kompleks tiga koordinat monomerik, dengan struktur analog untuk silylamides [11], tetapi sublimasi kompleks ini belum dilaporkan.

Pengisi daya yang lebih tinggi dan radius Ce^{4+} yang lebih kecil dibandingkan dengan Ce^{3+} berarti lebih mudah untuk mendapatkan kompleks monomerik. Namun, perlu dicatat bahwa kekuatan pengoksidasi Ce^{4+} berarti bahwa itu tidak kompatibel dengan beberapa ligan, misalnya, aryloxides dan ligan organik. Tidak ada alkylamides cerium (IV) yang diketahui. Monomerik $[\text{Ce}(\text{OBu}^t)_4(\text{THF})_2]$ telah dicirikan secara kristalografis, tetapi mengembun pada larutan pada suhu kamar untuk memberikan kluster yang dijembatani oxo $[\text{Ce}_3(\text{OBu}^t)^{10}\text{O}]$ [12]. Kompleks methoxide $[\text{Ce}(\text{OMe})_4]$ dan kompleks n-octyloxide $[\text{Ce}\{\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3\}_4]$ telah dilaporkan; mereka belum dicirikan secara kristalografi tetapi mereka tidak mungkin monomer [13].



Gbr. 4. Struktur ligan β -diketonate

Kompleks dengan Ligan Chelating

Ada banyak kimia dari lanthanides dengan ligan chelating, dan pilihan dari mereka yang paling relevan sebagai prekursor MOCVD atau ALD diberikan di bawah ini.

β -Diketonates

Lanthanide β -diketonates memiliki tempat penting dalam sejarah kimia koordinasi lanthanide: mereka mudah disiapkan, stabil untuk oksigen, dan selain dari pembentukan adduct reversibel, mereka tidak reaktif dengan H_2O . Contoh ligan diketonat ditampilkan di Gbr. 4.

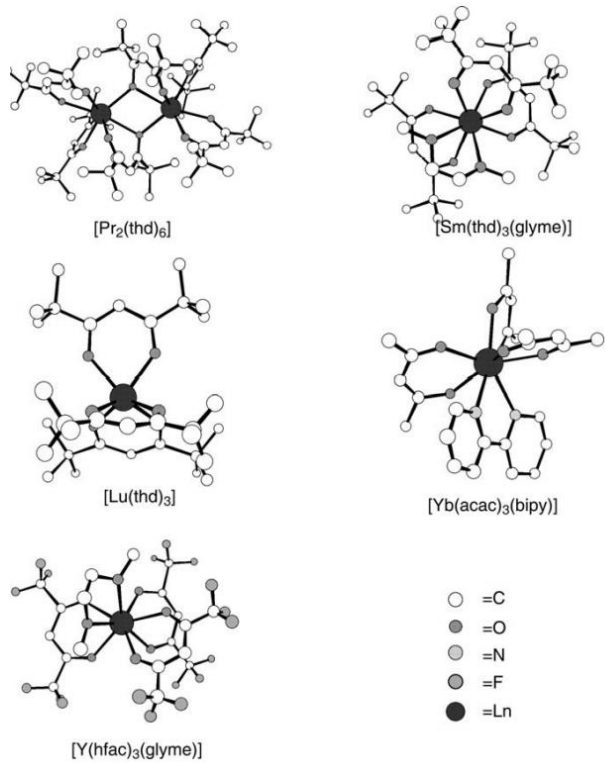
Kompleks dengan asetilonat (acac^-) telah dikenal sejak tahun-tahun awal abad ke-20, tetapi kompleks sederhana $[\text{Ln}(\text{acac})_3]$ untuk semua kecuali Ln terkecil adalah oligomeric dan tidak terpuji. Hal ini disebabkan oleh ketidakmampuan tiga ligan acac^- -kecil untuk memenuhi tuntutan sterik Ln^{3+} . Kompleks monomeric dapat disiapkan dengan penambahan ligan donor seperti bipyridyl atau phenanthroline, dan kompleks-kompleks ini cukup fluktuatif untuk digunakan sebagai prekursor untuk proses CVD [14, 15].

Kompleks dengan ligan thd yang lebih menuntut secara sterik dilaporkan pada tahun 1965 [16] dan diselidiki pada awalnya karena volatilitas mereka: mereka cukup volatil untuk dikenakan kromatografi gas dan dianggap sebagai senyawa

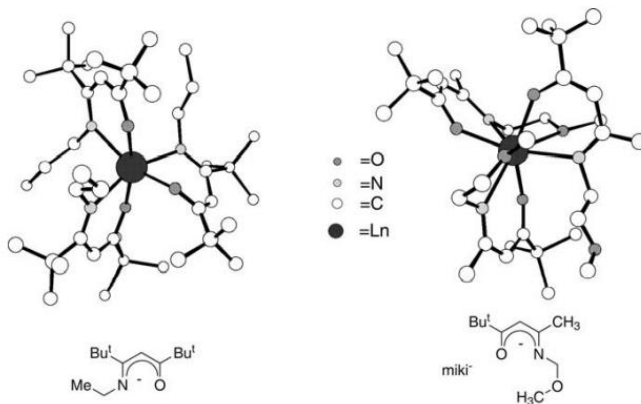
kandidat yang mungkin untuk memungkinkan pemisahan elemen rare earth. Kompleks-kompleks lanthanides awal La hingga Gd membentuk dimer dalam keadaan padat; yang kemudian lanthanides Dy to Lu monomer dalam keadaan padat, dan $[\text{Tb}(\text{thd})_3]$ dapat ada sebagai monomer atau dimer, tergantung pada kondisi yang digunakan untuk kristalisasi. Semua kompleks $[\text{Ln}(\text{thd})_3]$ luhur sebagai monomer, hanya memisahkan diri pada kristalisasi.

Ligan hfac^- , yang merupakan analog fluoro acac^- , telah diselidiki baru-baru ini. Fluorinasi terkenal untuk meningkatkan volatilitas, dan kompleks dengan hfac^- tidak terkecuali. Secara sterik, hfac^- sedikit lebih besar dari acac^- , tetapi lebih kecil dari thd^- . Kompleks monomerik dengan hfac^- dapat dibentuk dengan penambahan ligan netral lebih lanjut seperti tridentate polyether diglyme ($\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_3$) [17–19]. Selain meningkatkan volatilitas kompleks, atom fluor yang sangat elektronegatif meningkatkan keasaman Lewis pusat Ln sehingga ligan netral lebih terikat lebih kuat daripada di kompleks acac^- atau thd^- analog.

Efek struktur ligan diketonat pada volatilitas $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$ telah diselidiki. Tekanan uap pada 155°C dari $[\text{Sc}(\text{acac})_3]$ (3,22 Torr) dan $[\text{Sc}(\text{thd})_3]$ (3,31 Torr) sangat mirip, sedangkan $[\text{Sc}(\text{hfac})_3]$, meskipun massa molekulnya lebih besar, memiliki tekanan uap yang meningkat secara dramatis sebesar 28,89 Torr [2]. Tidak ada studi yang sesuai tentang tekanan uap kompleks dengan Ln. Struktur lanthanide β -diketonates ditampilkan dalam Gbr. 5.



Gbr. 5. Struktur kompleks tris-β-diketonate lanthanide



Gbr. 6. Struktur kompleks Ln dengan ligan ketoiminasi

Ketoiminasi

Ligan ketoiminasi berasal secara sintesis dari ligan β -diketonate yang terkenal, tetapi memiliki satu N-donor dan satu atom O-donor. Monomerik lanthanide tris (ketoiminasi) telah disiapkan oleh Rees et al. [21]; kompleks Yb sangat kuat secara termal dan dapat disublimasi tanpa dekomposisi pada 600 °C dan tekanan atmosfer. Ketahanan termal ini adalah kerugian untuk proses MOCVD tetapi mungkin menjadi keuntungan bagi ALD. Marks telah menyiapkan donor fungsional ketoiminasi di mana atom N membawa kelompok eter untuk memberikan ligan yang berpotensi tri-dentate dengan dua Odonor dan satu N-donor. Kompleks ligan ini dengan Ln telah diselidiki oleh Marks et al. [22, 23]. Struktur ligan miki- dan kompleks delapan koordinatnya dengan Nd ditampilkan di Gbr. 6. Kompleks Nd berjarak delapan koordinat dengan salah satu kelompok eter 'menjunta'i'. Ln yang lebih kecil dan terlambat memberikan kompleks tujuh

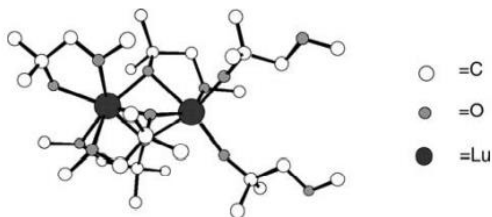
koordinat di mana dua kelompok eter 'menjuntaikan'. Kompleks-kompleks ini memiliki titik leleh rendah dan volatilitas yang baik, sublimasi pada 80–110 °C dan 10^{-4} Torr.

Alkoksida Fungsional Donor

Seperti yang dijelaskan sebelumnya di bagian tentang "Ligan yang menuntut secara sterik", satu-satunya alkoksida lanthanide monomerik tiga koordinat adalah mereka yang menuntut ligan 2, 6-di-tert-butyl-phenolate atau Bu^t_3CO^- . Jika tidak, alkoksida fungsional donor yang berpotensi bertindak sebagai ligan bidentate harus digunakan. Serangkaian alkohol fungsional donor tersebut (ditunjukkan dalam Gbr. 7) dan turunan lanthanide mereka telah disintesis oleh Anwender dan Herrmann [24, 25]. Dari alkohol ini, Hmmp ($\text{HO}(\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{OMe})_3$) sejauh ini menjadi yang paling penting bagi prekursor MOCVD dan ALD.



Gbr. 7. Struktur alkohol yang difungsikan donor



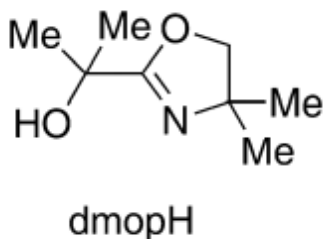
Gbr. 8. Struktur $[\text{Lu}(\text{mmp})_3]_2$

Beberapa kompleks lanthanide dengan alcoxides fungsional donor menunjukkan volatilitas yang baik, misalnya pada 10^{-3} mbar. Kompleks Nd dengan $\text{Et}_2\text{NCH}_2\text{C}(\text{H})(\text{Bu}^t)\text{O}^-$, $\text{EtOCH}_2\text{CBu}^t_2\text{O}^-$ dan $\text{EtOCH}_2\text{CPr}^i_2\text{O}^-$ luhur masing-masing pada $150\text{ }^\circ\text{C}$, $125\text{ }^\circ\text{C}$ dan $115\text{ }^\circ\text{C}$. Sayangnya, sebagian besar kompleks ini telah menolak kristalisasi dan struktur keadaan mereka yang solid belum ditandai secara tidak ambigu. Salah satu pengecualian adalah $[\text{Lu}(\text{mmp})_3]_2$, yang telah ditandai dengan difraksi sinar-X: dimerik seperti yang ditunjukkan pada Gbr. 8, dengan satu enam koordinat dan satu Lu tujuh koordinat. Kelompok MMP OMe bukan donor yang cukup kuat selalu untuk chelate, dan dua dari mmp ligands monodentate atau 'menjuntai'.

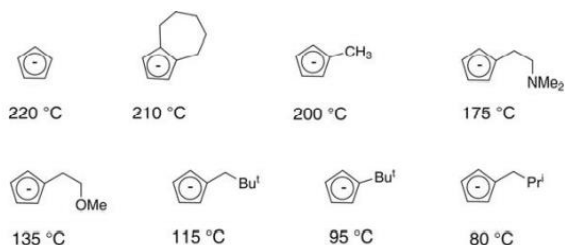
Kompleks lanthanides awal dengan mmp sangat rentan terhadap reaksi kondensasi untuk membentuk spesies oxo-bridged dari volatilitas yang berkurang; ini dapat dicegah dengan penambahan tetraglima poliether pentadentate ke solusi $[\text{Ln}(\text{mmp})_3]$ [26]. Tetraglyme tidak membentuk kompleks lingkup dalam dengan $[\text{Ln}(\text{mmp})_3]$ tetapi cukup terkait erat untuk mencegah interaksi antarmolekuler yang diperlukan untuk reaksi kondensasi terjadi. Substituen alkil pada atom mmp α -C penting dalam mencegah pembentukan oligomer yang tidak sabar: jika R^1 dan R^2 keduanya H, maka decamer siklik terbentuk dengan Ln [27].

Perkembangan terbaru dalam ligan alkoksida yang difungsikan donor adalah penggunaan substituen oxazolinyl sebagai donor netral, seperti pada 2-(4, 4-dimethyl-4, 5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-ol (Hdmop) yang ditunjukkan dalam Gambar 9. Nitrogen imine dmop diharapkan menjadi donor yang lebih kuat daripada kelompok MMP OMe, dan, bersama dengan sebagian besar steris tambahan dari substituen Me pada

cincin oxazoline, ini harus mendukung pembentukan kompleks monomerik dengan Ln. Beberapa kompleks Zr dan Hf dengan dmop telah ditandai dengan difraksi sinar-X [28].



Gbr. 9. Structure of 2-(4,4-dimethyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-ol, Hdmop



Gbr. 10. Ligan Cyclopentadiene dan suhu sublimasi (10^{-3} mbar) kompleks mereka dengan Nd

Kompleks Organolanthanide

Aplikasi organolanthanides (senyawa yang melibatkan ikatan langsung antara C dan Ln) dalam ilmu material telah ditinjau [29]. Organolanthanides pertama yang disiapkan adalah tris-

cyclopentadienyls [LnCp₃] pada tahun 1956 [30]. Kompleks-kompleks ini mengadopsi berbagai struktur tergantung pada radius Ln³⁺, dan hanya monomerik dalam keadaan solid untuk Ln di sekitar pertengahan seri, seperti Sm. Karena ikatan pada dasarnya ionik, kompleks-kompleks ini, tidak seperti cyclopentadienyls logam transisi, sangat reaktif dengan H₂O dan O₂. Mereka, bagaimanapun, secara termal kuat dan dapat disublimasi tanpa dekomposisi pada 200-250 °C dan 10⁻⁴ Torr. Volatilitas kompleks sederhana [LnCp₃] meningkat dari La ke Yb, yaitu, dengan radius Ln³⁺ yang menurun. Substituen dapat dimasukkan ke dalam cincin Cp untuk meningkatkan volatilitas, seperti yang ditunjukkan untuk kompleks Nd di Gbr. 10 [31].

Kompleks alkil netral sederhana dari lanthanides hanya dikenal dengan kelompok alkil yang sangat besar seperti (Me₃Si)₂CH⁻, seperti yang dibahas di atas.

Kompleks Lanthanide yang Mudah Menguap: Ringkasan

Sejak akhir 1980-an, upaya besar telah diarahkan ke sintesis kompleks lanthanide monomerik yang mudah menguap. Persyaratan untuk ligan monodentate atau chelating yang menuntut secara sterik sekarang dipahami dengan baik. Fluorinasi ligan menghasilkan volatilitas yang ditingkatkan, meskipun, seperti yang dibahas di bawah ini, kehadiran fluor di ligan sering menyebabkan penggabungan F ke dalam film. Demikian pula, penggunaan kelompok R₃Si untuk meningkatkan volatilitas dapat mengakibatkan penggabungan Si. Meskipun fungsionalisasi pinggiran kompleks harus meningkatkan volatilitas, ini adalah area yang sangat banyak dijelajahi, kecuali dalam kasus cyclopentadienyls. Ada

beberapa studi sistematis tentang tekanan uap kompleks lanthanide.

Persyaratan Kimia Prekursor untuk MOCVD

Telah terlihat bahwa hambatan steris di pusat lanthanide biasanya merupakan persyaratan untuk mencapai volatilitas yang wajar, yang diperlukan untuk proses MOCVD dan ALD. Idealnya, prekursor untuk MOCVD juga akan menunjukkan dekomposisi termal bersih sehingga film murni yang tidak dikontaminasi oleh C dapat disimpan dalam kondisi yang cukup ringan, dan harus ada jendela suhu yang cukup antara penguapan dan dekomposisi.

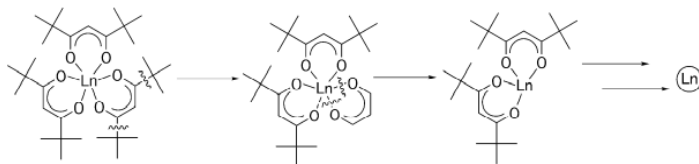
Prekursor β -Diketonate

Lanthanide β -diketonates mudah disiapkan, dan karena stabilitasnya di udara, mereka mudah ditangani dan disimpan. Volatilitas mereka terdokumentasi dengan baik, dan banyak yang tersedia secara komersial. Oleh karena itu tidak mengherankan bahwa sebagian besar MOCVD oksida rare earth telah dilakukan dengan senyawa ini. Namun, dari perspektif kimia, mereka bukan prekursor yang ideal. Sebagian besar film yang tumbuh dari $[\text{Ln}(\text{thd})_3]$ membutuhkan suhu pertumbuhan tinggi, yang cenderung tidak kompatibel dengan pembuatan perangkat, dan mereka sangat terkontaminasi dengan C. Ini terjadi karena tidak ada jalur dekomposisi termal facile yang tersedia untuk kompleks ini. Studi tentang $[\text{Ln}(\text{thd})_3]$ menunjukkan bahwa kompleks-kompleks ini diangkut secara utuh dalam reaktor MOCVD [32] dan terurai secara termal oleh pengupasan langkah-langkah Tetapi kelompok-kelompok dari ligan oleh homolisis obligasi C-C, diikuti dengan disosiasi fragmen C_3O_2 yang tersisa seperti

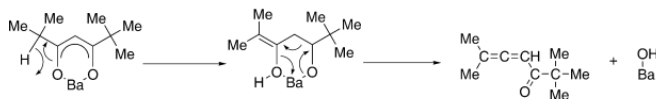
yang ditunjukkan dalam Gambar 12. Dengan tidak adanya O_2 , Ln logam disimpan, daripada oksida rare earth.

Dalam kasus kompleks $[Ln(hfac)_3]$, MOCVD menghasilkan pembentukan LnF_3 yang sangat stabil, daripada oksida [34]. $[La(hfac)_3 (diglyme)]$ dapat digunakan bersama dengan $[Al(acac)_3]$ untuk MOCVD dari alumni lanthanum, yang tidak mengandung kontaminasi fluorin [35].

Studi MOCVD menggunakan Ba β -diketonates telah menunjukkan bahwa ketika ligan diketonate memiliki β -hidrogen, kompleks ini jauh lebih stabil termal daripada analog thd, yang tidak memiliki β -hidrogen. Mekanisme yang diusulkan untuk dekomposisi ini ditunjukkan dalam Gbr. 12 [36]. Tidak ada studi seperti itu dengan prekursor Ln telah dilaporkan.



Gbr. 11. Penguraian termal $[Ln(thd)_3]$



Gbr. 12. Penguraian termal ba β -diketonat yang mengandung β -hidrogen

Prekursor Alkoksida

Terlepas dari pentingnya alkoksida logam sebagai prekursor untuk MOCVD film tipis oksida, ada relatif sedikit studi mekanis dari dekomposisi termal senyawa ini, dan hanya satu laporan studi alkoksida lanthanide [8]. Bradley dan Faktor menunjukkan pada tahun 1959 bahwa Zr tert-amiloxide terurai pada suhu antara 208 dan 247 °C menurut skema reaksi yang ditunjukkan dalam Gbr. Tidak ada mekanisme rinci yang diusulkan untuk pembentukan awal alkohol. Dehidrasi alkohol untuk memberikan satu molekul alkene dan satu molekul H₂O adalah reaksi terkenal dalam kimia organik, dan dalam Gbr. 13, dehidrasi alkohol adalah langkah yang menentukan laju. H₂O yang dihasilkan kemudian dapat bereaksi dengan molekul Zr alkoxide lebih lanjut untuk membentuk pada akhirnya ZrO₂ dan alkohol. Dengan demikian dekomposisi adalah proses autocatalytic, dan laju dekomposisi termal alkoksida logam oleh rute ini karenanya harus tergantung pada kemudahan dehidrasi alkohol induk.

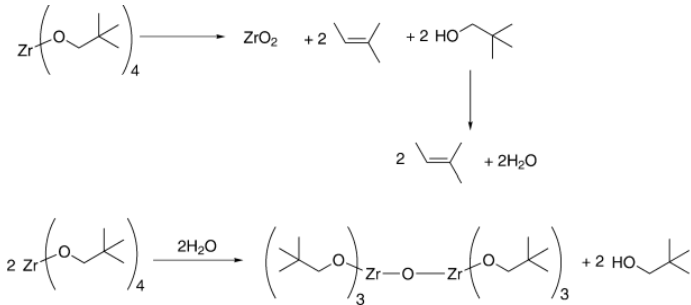
Dehidrasi silanls R₃SiOH menghasilkan satu molekul H₂O untuk setiap dua molekul silanol, seperti yang ditunjukkan dalam persamaan di bawah ini dan sehingga penguraian kompleks siloksida tidak autocatalytic, dan kompleks-kompleks ini lebih stabil secara termal daripada analog alkoksida.



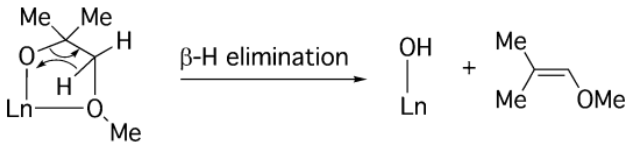
Alkoksida dari logam transisi akhir terkenal untuk menjalani reaksi eliminasi β-hydride untuk menghasilkan hidride logam transisi; ini adalah jalur yang tidak mungkin untuk lanthanide alkoxides karena ion Ln³⁺ adalah asam Lewis keras oksalik, dan

pembentukan ikatan ke ion H⁻ lunak bukanlah proses yang menguntungkan.

MOCVD menggunakan prekursor [Ln(mmp)₃] membentuk film Ln oksida murni bahkan dengan tidak adanya O₂, dan diusulkan bahwa dekomposisi termal berlangsung melalui proses eliminasi β-hidrogen yang ditunjukkan dalam Gbr. 14. Dalam skema ini, β-hidrogen bermigrasi ke atom O alkoksida, ikatan O-to-C alkoksida dibelah dada dan molekul alkene dihilangkan dalam apa yang secara efektif dehidrasi intramolekuler. Ini konsisten dengan mekanisme yang diusulkan untuk dekomposisi termal [Hf(mmp)₄] dalam MOCVD HfO₂ [37].



Gbr. 13. Penguraian termal [Zr(OCH₂CMe₃)₄]



Gbr. 14. β eliminasi hidrogen-hidrogen dari kompleks mmp Ln

Prekursor Silylamide

Dialkylamida logam transisi telah digunakan untuk MOCVD injeksi cair oksida [38]. Karena tidak ada dialkylamida volatil sederhana dari lanthanides, tris-silylamides lanthanides yang mudah menguap telah diselidiki. MoCVD injeksi cair di hadapan O_2 memberi Ln film silikat di mana stoichiometri film tidak didefinisikan dengan baik dan konten Si tidak dapat dikontrol [39, 40]. Ini menunjukkan bahwa, meskipun pengganti $SiMe_3$ baik untuk meningkatkan volatilitas, mereka umumnya menghasilkan penggabungan berbagai jumlah Si dalam film yang disimpan dan oleh karena itu harus dihindari ketika film oksida murni diperlukan.

Persyaratan Kimia Prekursor untuk ALD

Proses ALD diwakili hanya dalam Gbr. 15. Reaksi mendasar adalah 1. reaksi Mn prekursor dengan kelompok OH yang terikat permukaan diikuti oleh 2. reaksi molekul substrat yang terikat permukaan dengan sumber oksigen asam yang masuk untuk membebaskan HL dan menghasilkan situs OH reaktif. Langkah awal dalam reaksi dengan sumber oksigen hampir pasti melibatkan interaksi sepasang elektron tunggal pada O dengan pusat logam elektrondefisien (Lewis asam).

Jelas dari skema reaksi yang selain volatilitas, prekursor ALD juga harus memenuhi persyaratan berikut:

- kompleks harus memiliki stabilitas termal yang wajar sehingga tidak terurai secara termal pada substrat sebelum bereaksi dengan kelompok OH permukaan atau H_2O yang masuk

– ligan L^- harus menjadi basis Brønsted yang cukup kuat untuk bereaksi dengan mudah dengan H_2O atau kelompok OH permukaan

– kompleks harus cukup sterically tanpa hambatan untuk memungkinkan reaksi facile dengan kelompok OH permukaan atau H_2O yang masuk.

ALD dari transisi oksida logam seperti Ti atau Hf telah menggunakan volatile chlorides MCl_n sebagai prekursor; opsi ini tidak tersedia untuk rare earth karena semua halida mereka adalah padatan yang tidak sabar. Persyaratan dalam ALD untuk stabilitas termal yang relatif tinggi, reaksi wajah dengan H_2O dan hambatan sterik minimum di pusat logam berarti bahwa, selain volatilitas, persyaratan lain untuk prekursor untuk MOCVD dan ALD saling eksklusif. Faktor-faktor ini harus dipertimbangkan ketika memilih prekursor untuk dua proses tersebut. ALD oksida rare earth adalah teknik yang sangat menjanjikan, tetapi masih merupakan bidang yang sangat terbatas; contoh studi ALD yang diterbitkan menggunakan berbagai kelas kompleks rare earth secara singkat dirangkum di bawah ini.

β -Diketonate Complexes

The β -diketonates, yang memiliki begitu banyak keuntungan sehubungan dengan kemudahan persiapan dan penanganan, secara kimia jauh dari ideal sebagai prekursor ALD. Anion β^- diketonate adalah basis Brønsted yang sangat lemah (pK_a untuk $Hacac = 8,2$ [41]) dan tidak di-protonasi ke tingkat yang signifikan oleh H_2O . Akibatnya, proses ALD menggunakan prekursor $[Ln(diket)_3]$ membutuhkan agen pengoksidasi yang

kuat O_3 untuk membentuk oksida rare earth, dan kontaminasi dengan C masih menjadi masalah [42, 43].

Kompleks Silylamide

Transisi dialkylamida logam telah terbukti efektif sebagai prekursor untuk ALD oksida [44], tetapi dalam kimia rare earth dialkylamida sederhana tidak memiliki volatilitas atau stabilitas termal yang cukup. Anions dialkylamide adalah basis Brønsted yang kuat (pK_a untuk $Pr^i_2NH = 35,7$; pK_a untuk $(Me_3Si)_2NH = 25,8$ [45]) dan sehingga kompleks mereka dengan lanthanides bereaksi sangat mudah dengan H_2O . Lanthanide tris-silylamides yang mudah menguap telah diselidiki untuk ALD oksida dengan H_2O sebagai sumber oksigen. Pertumbuhan tidak membatasi diri dan lapisan memiliki laju kontaminasi C yang rendah (2,5 hingga 2,8 at.%) dan si isi antara 4 dan 12 %, tergantung pada kondisi pertumbuhan dan anil. Belum ditetapkan apakah sumber Si adalah difusi dari substrat, atau hidrolisis dari keterkaitan N-SiMe₃ di prekursor [46]. Namun, ALD injeksi cair PrOx menggunakan lapisan $[Pr(mmp)_3]$ memberikan lapisan bebas Si, menunjukkan bahwa Difusi Si dari substrat tidak terjadi [47].

Kompleks Organometalik

Organometalik rare earth sangat reaktif dengan H_2O , karena ligan organik bermuatan negatif adalah basis Brønsted yang sangat kuat (pK_a untuk CpH = 18.0 [48]), dan kompleks-kompleks ini oleh karena itu merupakan prekursor yang sangat menjanjikan untuk ALD. $[Cp_3Y]$ dan turunan pengganti $[(C_5H_4CH_3)_3Y]$ keduanya telah diselidiki untuk ALD Y_2O_3 menggunakan H_2O sebagai sumber oksigen [49]. Dasar-dasar

Brønsted dari ligan cyclopentadienyl dan reaksi facile konsekuen dengan H₂O menghasilkan laju pertumbuhan yang setidaknya lima kali lebih besar daripada ketika [Y(thd)₃]/O₃ digunakan. [Cp₃Y] kurang terhalang secara steris daripada [(C₅H₄CH₃)₃Y], memungkinkan reaksi yang lebih facile dengan H₂O atau kelompok OH permukaan, dan laju pertumbuhan secara koresponden lebih tinggi untuk [Cp₃Y]. Kedua prekursor memberikan pertumbuhan yang membatasi diri, dan film yang dihasilkan memiliki kontaminasi C yang sangat rendah. Hasil serupa diperoleh dengan menggunakan [Cp₃Sc]/H₂O untuk pertumbuhan Sc₂O₃ [50].

Kompleks Alkoksida

Anion alkoksida adalah basis Brønsted yang kuat (misalnya, pK_a untuk Bu^tOH = 19.00 [51]) dan sehingga alkoksida lanthanide memiliki reaktivitas yang benar untuk digunakan sebagai prekursor ALD. Mereka belum diselidiki oleh ALD konvensional, tetapi ALD injeksi cair telah diselidiki dengan kompleks mmp Pr dan Gd [47]. Film-film Gd oksida tidak mengandung karbon, dan dalam film Pr oksida karbon tidak terdeteksi atau pada laju < 3,3 at.%. Namun, pertumbuhan pembatasan diri tidak tercapai, dan ini disanggihkan untuk facile eliminasi β-H dari prekursor pada suhu yang relatif rendah 225 °C, menghasilkan kelompok OH tanpa reaksi dengan H₂O. Laju pertumbuhan ALD secara signifikan lebih rendah daripada yang dicapai oleh MOCVD.

Ald injeksi cair [Hf(mmp)₄] diselidiki pada saat yang sama dengan kompleks mmp rare earth. Laju pertumbuhan ditemukan agak rendah dan ini sebagian dijelaskan oleh hambatan sterik di Hf karena kedekatan kedua kelompok Me

dari masing-masing ligan mmp, meningkatkan hambatan steris di Hf dan mengurangi akses H₂O atau OH.

4.3 Ringkasan

Faktor-faktor yang mempengaruhi volatilitas kompleks tanah langka sekarang disalahpahami dengan baik, dan kompleks monomer dapat disiapkan dengan andal. Efek dari simetri ligan dan pola substitusi telah diakui, tetapi kecuali dalam kasus kompleks cyclopentadienyl, ini belum diselidiki secara sistematis. Penggunaan fluorinasi atau substituen trimethylsilyl, meskipun meningkatkan volatilitas, biasanya mengarah pada penggabungan F atau Si ke dalam film dan harus dihindari. Reaksi β -hidrogen penting dalam dekomposisi termal bersih dari alkoksida tanah langka. Meskipun ALD oksida rare earth masih dalam masa pertumbuhannya, persyaratan prekursor telah diidentifikasi: stabilitas termal yang sesuai (biasanya lebih tinggi daripada yang diperlukan untuk MOCVD), volatilitas, dan reaktivitas facile dengan H₂O atau sumber oksigen lainnya. Terlepas dari volatilitas, persyaratan ini hampir saling eksklusif dengan persyaratan untuk MOCVD. β -diketonates telah menduduki peran dominan dalam MOCVD dan ALD oksida rare earth, tetapi selain dari kemudahan sintesis dan penanganan, senyawa ini jauh dari ideal dan tidak memiliki reaktivitas yang diperlukan untuk kinerja optimal. Kontribusi masa depan dari ahli kimia sintetis harus memenuhi persyaratan reaktivitas selain hanya menghasilkan kompleks yang mudah menguap.

Daftar Pustaka

- [1] R. D. Shannon: Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751 (1976)
- [2] A. C. Jones: Molecular design of improved precursors for the MOCVD of electroceramic oxides, *J. Mater. Chem.* 12, 2576 (2002)
- [3] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart: Low coordination numbers in lanthanide and actinide compounds. 1. Preparation and characterization of tris[bis(trimethylsilyl)-amido]lanthanides, *J. Chem. Soc. – Dalton Trans.* p. 1021 (1973)
- [4] R. Anwander, O. Runte, J. Eppinger, G. Gerstberger, E. Herdtweck, M. Spiegler: Synthesis and structural characterisation of rare-earth bis(dimethylsilyl)amides and their surface organometallic chemistry on mesoporous MCM-41, *J. Chem. Soc. – Dalton Trans.* p. 847 (1988)
- [5] D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart: Tris(di-2-propylamido)yttrium and related neodymium and ytterbium compounds, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 12, 735 (1976)
- [6] W. J. Evans, R. Anwander, R. J. Doedens, J. W. Ziller: The use of heterometallic bridging moieties to generate tractable lanthanide complexes of small ligands, *Angew. Chem. – Int. Ed. Engl.* 33, 1641 (1994)

[7] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold: Synthesis, structure, and reactivity of tricoordinate cerium(III) aryloxides – the 1st structurally characterized monomeric Ln(OR)₃ complexes, *Inorg. Chem.* 27, 1130 (1988)

[8] H. A. Stecher, A. Sen, A. L. Rheingold: Synthesis, structure, and reactivity of cerium(III) alkoxides. 2. Thermal decomposition of Ce(O^tBu)₃ and the structure of [Ce(OCH^tBu)₂]₂, *Inorg. Chem.* 28, 3280 (1989)

[9] W. A. Herrmann, R. Anwander, M. Kleine, W. Scherer: Complexes of the lanthanides. 1. Solvent-free alkoxide complexes of neodymium and dysprosium – crystal and molecular structure of trans-bis(acetonitrile)tris(tert-butylmethoxy)neodymium, *Chem. Ber.-Recl.* 125, 1971 (1992)

[10] D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, W. Ruowen: The preparation and characterization of volatile derivatives of trivalent metals using fluorinated alkoxide ligands – X-ray structures of Sc(OCH(CF₃)₂)₃(NH₃)₂, $7\text{pr}(\text{ocme}(\text{cf}_3)_2)_3(\text{nh}_3)_2\text{O}$, (OCMe(CF₃)₂)₃(THF)₃ and Pr(OCMe₂(CF₃))₃, *Polyhedron* 11, 375 (1992)

[11] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, R. G. Smith, R. A. Bartlett, P. P. Power: Synthesis and structural characterization of the 1st neutral homoleptic lanthanide metal(III) alkyls - [LnR₃] [Ln = La or Sm, R = CH(SiMe₃)₂], *J. Chem. Soc. – Chem. Commun.* p. 1007 (1988)

[12] W. J. Evans, T. J. Deming, J. M. Olofson, J. W. Ziller: Synthetic and structural studies of a series of soluble

cerium(IV) alkoxide and alkoxide nitrate complexes, *Inorg. Chem.* 28, 4027 (1989)

[13] P. S. Gradeff, F. G. Schreiber, K. C. Brooks, R. E. Sievers: Simplified method for the synthesis of ceric alkoxides from ceric ammonium-nitrate, *Inorg. Chem.* 24, 1110 (1985)

[14] M. P. Singh, S. A. Shivashankar: Structural and optical properties of polycrystalline thin films of rare earth oxides grown on fused quartz by low pressure MOCVD, *J. Cryst. Growth* 276, 148 (2005)

[15] M. P. Singh, C. S. Thakur, K. Shalini, S. Banerjee, N. Bhat, S. A. Shivashankar: Structural, optical, and electrical characterization of gadolinium oxide films deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 96, 5631 (2004)

[16] K. J. Eisentraut, R. E. Sievers: Volatile rare earth chelates, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 5254 (1965)

[17] W. J. Evans, D. G. Giarikos, M. A. Johnston, M. A. Greci, J. W. Ziller: Reactivity of the europium hexafluoroacetylacetonate (hfac) complex, $\text{Eu}(\text{hfac})_3(\text{diglyme})$, and related analogs with potassium: Formation of the fluoride hfac 'ate' complexes, $\text{LnF}(\text{hfac})_3\text{K}(\text{diglyme})_2$, *J. Chem. Soc. – Dalton Trans.* p. 520 (2002)

[18] G. Malandrino, R. Licata, F. Castelli, I. L. Fragal'a, C. Benelli: New thermally stable and highly volatile precursors for lanthanum MOCVD – Synthesis and characterization of

lanthanum beta-diketonate glyme complexes, *Inorg. Chem.* 34, 6233 (1995)

[19] K. D. Pollard, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt: Chemical vapor deposition of cerium oxide using the precursors $[\text{Ce}(\text{hfac})_3(\text{glyme})]$, *Chem. Mat.* 12, 701 (2000)

BAB 5

Model untuk ALD dan MOCVD Pertumbuhan Oksida Rare Earth

5.1 Pendahuluan

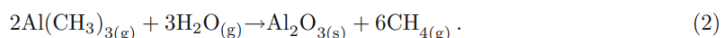
Pemodelan proses adalah elemen yang semakin penting dari desain dan pengoptimalan bahan untuk teknologi. Deposisi adalah langkah pertama yang penting dalam pemrosesan bahan dan makalah ini mempertimbangkan model yang telah dikembangkan untuk dua proses deposisi film tipis: pengendapan lapisan atom (ALD) (lihat Bab oleh Niinist dalam volume ini) dan deposisi uap kimia organik logam (MOCVD). Mengenai oksida, penelitian hingga saat ini telah berkonsentrasi pada oksida kelompok utama dan logam transisi, dan kami akan menggunakan temuan ini untuk menunjuk ke arah masa depan untuk pemodelan oksida rare earth.

Pertimbangkan, misalnya, reaksi ALD untuk menyimpan MO_x oksida logam menggunakan air sebagai sumber oksigen. Ini dapat pada contoh pertama dijelaskan oleh persamaan kimia seimbang:



Ligan (L) dipilih untuk M-prekursor sehingga memastikan volatilitas dan reaktivitas, sesuai dengan proses (kriteria berbeda untuk ALD dan MOCVD (lihat Bab oleh Aspinall dalam volume ini). Sebagai contoh, salah satu kombinasi prekursor

ALD yang paling sukses adalah trimethylaluminium (TMA). dan air, yang menghasilkan film alumina dan metana produk per produk. (Kebetulan, sebagian besar oksida rare earth adalah sesquioxides, seperti alumina.)



Namun, reaksi keseluruhan tidak mengungkapkan langkah-langkah diskrit dari mekanisme di mana deposisi terjadi. Langkah reaksi individu bersama dengan model skala atom dari reaksi permukaan. Beberapa model analitik pertumbuhan ALD dan MOCVD didasarkan pada asumsi tentang pengoperasian proses. Model lengkap juga harus mempertimbangkan pengangkutan gas prekursor dan produk ke dan dari permukaan. Tantangan pemodelan multiskala yang substansial kemudian ditimbulkan oleh integrasi kimia permukaan yang akurat ke dalam model transportasi.

5.2 Pemodelan Reaksi Deposisi

Kesesuaian Teori Struktur Elektronik

Ada hierarki metode yang memberikan solusi perkiraan persamaan Schrödinger dan dengan demikian menggambarkan elektron sistem yang bereaksi: metode semi-empiris (pengabaian tumpang tindih diferensial, NDO), Hartree–Fock (HF), teori fungsional kepadatan (DFT) terutama pendekatan yang dikoreksi gradien (GGA) untuk transisi oksida logam dan organometalik dan berbagai metode berkorelasi, seperti teori perturbasi (MP2) atau cluster coupled (CCSD) [1]. Metode HF dan pasca-HF disebut sebagai ab initio. Dalam

memilih metode, keseimbangan harus dipukul antara akurasi dan biaya komputasi, untuk ukuran sistem tertentu.

DFT telah menjadi populer dalam ilmu material, karena kinerjanya yang luar biasa: akurasi tinggi diperoleh dengan biaya komputasi yang wajar (perhitungan rutin pada atom ~ 100). DFT dapat mengukur energi relatif dari minima struktural (biasanya hingga ± 10 kJ/mol = 0,01 eV) dan cocok untuk termodinamika $T = 0$ K. Oleh karena itu telah berhasil diterapkan untuk menggambarkan permukaan jenuh dalam ALD ideal dalam keseimbangan termodinamika dengan prekursor fase gas [2]. Selain itu, DFT dapat diterapkan pada proses MOCVD yang ideal, karena kluster oksida adalah termodinamika serta produk dan reaksi kinetik terjadi terutama di permukaan [3, 4].

Untuk mensimulasikan suhu reaktor yang realistis pada tingkat akurasi ini lebih rumit. Kejadian cepat (< 10 ps) dapat diperiksa dengan dinamika molekuler *ab initio* (MD) [1]. Atau, koreksi entropik $T \Delta S$ ke *ab initio* energik dapat diperkirakan dari fungsi partisi rotasi dan getaran, tetapi menganalisis keadaan rotasi dan getaran hanya mudah untuk fase gas [5, 6].

Deposisi non-ideal hasil dari efek lain, termasuk dosis prekursor yang tidak mencukupi, desorpsi spesies aktif, dan sidereactions non-pertumbuhan yang bersaing. Untuk memasukkan ini dalam model pertumbuhan skala atom membutuhkan pengetahuan komprehensif tentang kinetik reaksi. Parameter kinetik juga dapat digunakan dalam model transportasi atau dalam simulasi laju tinggi lainnya seperti Kinetic Monte Carlo [7]. Data rotasi dan getaran penuh

diperlukan untuk mengevaluasi faktor pra-eksponensial Arrhenius untuk kinetik; sebaliknya, ini sering diperkirakan dari data buku pegangan untuk molekul serupa [8]. Untuk status transisi komputasi dan energi aktivasi, HF dan DFT tidak dapat diandalkan, terutama dalam kasus di mana struktur elektronik berubah dengan kuat (misalnya, reaksi redoks). Namun, ada bukti bahwa energi aktivasi yang cukup akurat diperoleh dari DFT untuk reaksi asam-dasar dari proses H_2O [8]. Bagaimanapun, DFT dapat digunakan untuk mengeksplorasi potensi hipersurface energi dengan cara kualitatif dan mengidentifikasi jalur reaksi yang masuk akal.

Model Skala Atom

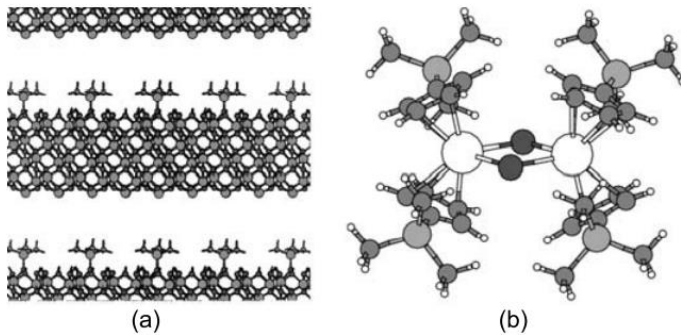
Karena akurasi metode struktur elektronik yang tinggi, sumber kesalahan terbesar dalam pemodelan skala atom bisa dibilang pilihan model, yaitu, atom apa yang dipilih dalam pengaturan apa. Model tentu merupakan penyederhanaan realitas, dan keseimbangan harus ditemukan antara ukuran sistem dan biaya komputasi, pada tingkat teori tertentu. Contoh model untuk kimia deposisi diberikan di sini.

Dalam perhitungan berkala yang khas dari simulasi fase kental, sel simulasi diulang ke segala arah. Ini adalah model yang baik dari permukaan kristal [1]. Dalam ALD, tingkat kesesuaian dan pertumbuhan sub-monolayer berarti bahwa sel-sel yang relatif kecil dengan permukaan datar adalah model yang baik - tidak ada "front pertumbuhan" seperti pada model pertumbuhan kristal lainnya. Interaksi yang tajam antara gambar adsorbate di sel yang berdekatan bisa menjadi masalah.

Dalam model cluster atau molekul, atom membentuk cluster terisolasi, dikelilingi oleh vakum. Jelas, ini cocok untuk mereproduksi molekul prekursor atau untuk reaksi kluster MOCVD, tetapi menyumbang buruk untuk efek steris atau untuk difusi permukaan pada film padat.

Dalam beberapa kasus, hasil berkala dan kluster setuju. Misalnya, energi komputasi untuk adsorpsi TMA ke substrat terhidrasi adalah $\Delta E = -0,6$ eV dari model cluster [9] atau $\Delta E = -0,7$ eV dari model periodik [5] (Gbr. 2, 1A→1B). Ini karena ini adalah reaksi asam-dasar Lewis, di mana transfer elektron dan perubahan koordinasi mendominasi. Sebaliknya, pengaturan steris H^+ dan CH_3^- di permukaan lebih penting untuk reaksi eliminasi CH_4 berikutnya, sehingga model berkala dan cluster menghasilkan jalur reaksi yang berbeda dan energi aktivasi yang berbeda.

Baik dalam model periodik maupun kluster, beberapa atom dapat dihilangkan untuk membuat perhitungan dapat ditraksi. Umum untuk mengganti rantai alkil besar dengan yang lebih kecil, kecuali sebagian besar sterat rantai secara khusus menarik. Lebih realistis adalah pendekatan penyematan, di mana berbagai bagian sistem diperlakukan pada tingkat teori yang berbeda, memungkinkan sistem yang lebih besar untuk dipertimbangkan dalam waktu komputasi yang dapat disuir [10].



Gbr. 1. Contoh model skala atom: (a) model periodik alumina $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ke alumina terhidrasi, memperlihatkan lempengan dengan periodisitas 3D (hitam = O, abu-abu = Al/C, putih = H). (b) model kluster prekursor $[\text{LuCl}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ (putih besar = Lu, hitam = Cl, abu-abu tengah = C, abu-abu besar = Si, putih kecil = H)

Untuk atom berat, seperti rare earth, sebagian besar ab initio mendekati gelombang komputasi secara eksplisit hanya untuk elektron valensi luar. Efek relativistik, bersama dengan elektron dalam yang lebih cepat dan inti, dikemas ke dalam inti yang tidak berubah, dan ini disebut potensi inti pseudopotential atau efektif [1]. Beberapa perpustakaan pseudopotential belum termasuk semua rare earth, sehingga atom alternatif mungkin harus digunakan dalam model.

Sebagai contoh, Y digunakan sebagai model untuk Lu dalam perhitungan prekursor $[\text{LuCl}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ [11], menghasilkan struktur yang sangat cocok dengan struktur kristal sinar-X (panjang obligasi Y < 3 % lebih lama) [12].

Keberhasilan model Y adalah karena kesamaan kimia antara Y dan Lu (kedua M^{3+} , kulit elektronik tertutup, radii ionik serupa), dan pertandingan jarak dekat seperti itu tidak diharapkan untuk anggota lain dari seri lanthanide yang memiliki radii ionik yang lebih besar. Dengan 92 atom dan diameter 1,5 nm, saat ini tidak mungkin untuk mengakomodasi prekursor $[LuCl(C_5H_4Si(CH_3)_3)_2]_2$ serta lempengan substrat dalam sel simulasi berkala (sisi biasanya ~ 1 nm). Oleh karena itu, penelitian kami melihat energi reaksi pertumbuhan menggunakan kluster, di mana ligan digantikan oleh OH untuk mensimulasikan eliminasi dan koordinasi ke permukaan oksida [12].

Langkah Reaksi dalam ALD

Kami mengidentifikasi langkah-langkah berikut dalam ALD oksida: chemisorpsi molekul prekursor, disosiasi ke dalam ion pada permukaan oksida yang sangat kutub, difusi ion di sepanjang permukaan dan asosiasi ion ke dalam molekul, yang desorbs. Langkah-langkah reaksi ini tercantum dalam Tabel 1. Reaksi yang diharapkan sangat eksotermik (misalnya, desorpsi ion, pembelahan M–O) tidak termasuk dalam daftar. Perpanjangan lebih lanjut dari daftar ini untuk memasukkan reaksi ligan akan diperlukan dalam beberapa kasus, misalnya, ALD berbasis ozon. Banyak prekursor MOCVD juga membusuk melalui eliminasi reduktif, dan ini telah dimodelkan pada tingkat ab initio [13]. Reaksi radikal dan pembentukan kluster fase gas juga dapat memainkan peran dalam MOCVD [3, 4].

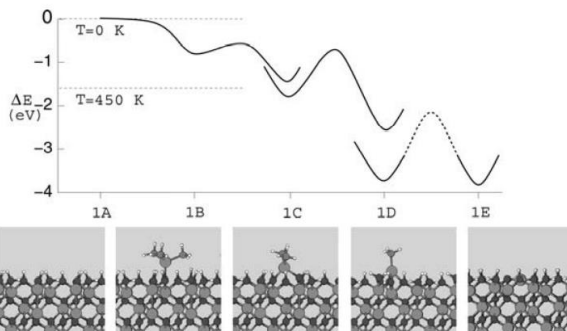
Tabel 1. Produk dari langkah reaksi dasar (dan reaksi terbalik) yang terjadi di permukaan untuk ALD dengan prekursor ML_{2x} dan H_2O , seperti dalam reaksi (1). Notasi "surf-M", "surf-O" tidak dimaksudkan untuk menunjukkan koordinasi spesies permukaan yang tepat; untuk menekankan hal ini, koordinasi alternatif diilustrasikan dalam reaksi A, E dan F. Reaksi fase gas dan fisisorpsi tidak ditampilkan

	Molecular chemisorption	\rightleftharpoons	Molecular desorption
A.	surf-O- ML_{2x} or surf-OH- ML_{2x}		surf-O + $ML_{2x(g)}$ surf-OH + $ML_{2x(g)}$
B.	surf-M-OH ₂		surf-M + $H_2O_{(g)}$
C.	$HL_{(surf)}$		$HL_{(g)}$
	Dissociation of molecule and diffusion of ions		Diffusion of ions and association into molecule
D.	surf-O- ML_{2x-1} + surf-M-L	\rightleftharpoons	surf-O- ML_{2x} + surf-M
E.	surf-OH + surf-M-OH or surf-OH + surf-O	\rightleftharpoons	surf-O + surf-M-OH ₂ surf-O + surf-OH
F.	surf-OH + surf-ML or surf-OH ₂ + surf-ML	\rightleftharpoons	surf-O-M-surf + $HL_{(surf)}$ surf-OH-M-surf + $HL_{(surf)}$
	Densification	\rightleftharpoons	Porosification
G.	$-MO_x^{-(bulk)}$		$-MO_x^{-(surf)}$

Pengalaman kami dengan TMA + H_2O (reaksi (2)) telah menunjukkan bahwa langkah-langkah individu dapat diklasifikasikan sebagai basis asam Lewis (reaksi A, B, D, F) atau basis asam Brønsted (reaksi E, F, G). Langkah-langkah dasar juga dapat dikelompokkan ke dalam urutan reaksi yang mungkin. Kebalikan dari reaksi C biasanya akan diikuti oleh kebalikan F, bersama-sama merupakan eliminasi molekul HL. A+D dan B+E adalah contoh chemisorpsi disosiatif. Banyak penulis merujuk pada "pertukaran ligan", yang dalam notasi Tabel 1 adalah A (atau B) diikuti oleh reaksi terbalik dari F dan

C. *Puurunen* mencantumkan lima mekanisme yang mungkin untuk pulsa ML2x, di mana empat yang pertama adalah bursa ligan (A + F + C), sedangkan keempat dan kelima termasuk disosiasi/asosiasi (D) [14].

Tergantung pada cakupan dan kinetik, reaksi maju dan mundur D- G (Tabel 1) pada prinsipnya dimungkinkan selama proses ALD. Adsorpsi/desorpsi (A–C) tergantung pada tekanan parsial ML2x /H2O/HL dan sangat bervariasi selama urutan pembersihan pulsa. Ada sedikit pemodelan perubahan koordinasi yang harus menyertai pembentukan ide lembu seperti massal (G). Sebagian besar penelitian telah berfokus pada adsorpsi (A, B) dan eliminasi (F), seperti yang diilustrasikan oleh contoh-contoh berikut.

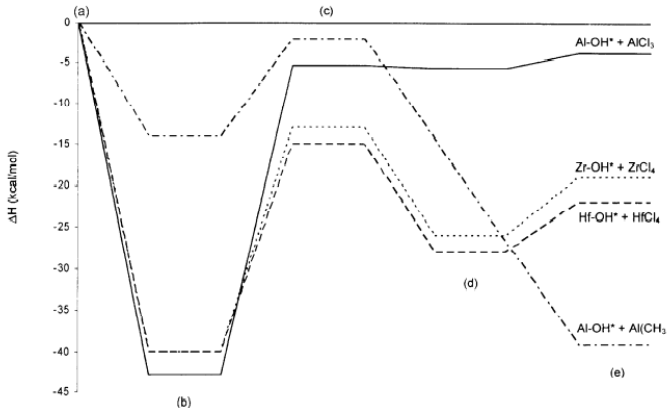


Gbr. 2. Energik dan struktur dari perhitungan berkala untuk adsorpsi TMA dan penghapusan CH₄ pada substrat alumina sepenuhnya terhidrasi. Garis horizontal putus-putus menunjukkan batas atas kontribusi gas-fase $T \Delta S$ untuk langkah adsorpsi pada suhu yang diberikan. Struktur bola dan tongkat: abu-abu besar = Al, abu-abu sedang = C, hitam sedang = O, putih kecil = H. Dicetak ulang dari [5]

Struktur dan energi reaksi untuk adsorpsi TMA dan reaksi eliminasi berikutnya pada substrat yang sangat terhidrasi, dihitung menggunakan model periodik, ditampilkan di Gbr. 2. Permukaan riil pada 450–500 K memiliki sekitar 60% dari cakupan OH ini. Ditemukan bahwa fragmen TMA adsorbed bergeser dari ikatan ke terminal–O ke bridging–O₂ ke capping–O₃ karena CH₄ dihilangkan [5]. Perkiraan entropi menunjukkan bahwa desorpsi TMA disukai pada T = 450 K, kecuali ketika eliminasi terjadi sebelum desorpsi. Selama pulsa air, energi komputasi dari chemisorpsi molekul dan eliminasi CH₄ serupa [5]. Perbedaannya terletak pada energi disosiasi ke dalam H + OH (E di Tabel 1), yang menunjukkan ketergantungan yang kuat pada OH coverage, konsisten dengan temuan eksperimental cakupan OH yang bergantung pada suhu. Aspek mekanis lebih lanjut dari proses TMA + H₂O, menggabungkan wawasan dari teori dan eksperimen, dibahas dalam ulasan oleh Puurunen [15].

Semua langkah reaksi dalam TMA + H₂O yang mengarah pada pertumbuhan Al₂O₃ adalah eksoergic karena kelemahan Al–CH₃ dan kekuatan H–CH₃. Reaksi terbalik CH₄ dengan unit Al–O sangat endorger. Secara eksperimental, TMA+H₂O adalah proses ALD yang hampir ideal. Sebaliknya, perhitungan kluster AB Initio pada sistem AlCl₃+H₂O menunjukkan bahwa prekursor ini berperilaku sangat berbeda [6]. Dalam hal ini, kompleks adsorpsi surfing–OH–AlCl₃ lebih stabil daripada produk eliminasi seperti surf–O–AlCl₂ + HCl. Ini diilustrasikan dalam Gbr. 3 untuk TMA vs. AlCl₃, serta untuk hafnium dan zirkonium klorida. Konsisten dengan ini, proses HfCl₄ +H₂O menderita dari reabsorpsi produk HCl ke dalam film yang sedang berkembang. Para energi komputasi setuju dengan

karya ab initio lainnya pada $\text{HfCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ [10, 16, 17]; validasi lebih lanjut berasal dari mengintegrasikan data ini ke dalam model transportasi dan membandingkan dengan eksperimen.



Gbr. 3. Jalur reaksi dan energi yang diprediksi untuk reaksi paruh pertama untuk empat prekursor ALD yang berbeda dengan H_2O : Al_2O_3 dari AlCl_3 (padat), Al_2O_3 dari TMA (titik putus-putus), HfO_2 dari HfCl_4 (putus-putus), dan ZrO_2 dari ZrCl_4 (titik-titik). (a) Reactants, (b) kompleks adsorbed, (c) status transisi, (d) produk physisorbed by-product, (e) produk yang disosialisasi.

Karya ini menggambarkan bahwa ketika merancang prekursor, penting untuk mempertimbangkan energi relatif adsorpsi dan eliminasi ligan. Untuk proses ALD yang menggunakan H_2O sebagai sumber oksigen, ligan (L) pada prekursor yang mengandung logam harus memiliki afinitas tinggi untuk H^+ dan kemudian desorb mudah sebagai HL.

Akhirnya, calon penggunaan ALD untuk menyimpan oksida di tumpukan gerbang transistor di industri elektronik telah mendorong banyak pekerjaan pada reaksi pertumbuhan awal pada Si. Selain model klaster [10, 16–18], model analitik telah dikembangkan dari nukleasi dan pertumbuhan [19] dan pembentukan pulau [20]. Antarmuka Si juga telah diselidiki menggunakan skema Kinetik Monte Carlo yang canggih, yang menggabungkan parameter reaksi ab initio ke dalam model atomistik yang mencakup panjang eksperimental dan skala waktu [7, 21].

5.3 Model Analitik untuk Pertumbuhan Film ALD

Dalam ALD optimal, permukaan menjadi benar-benar jenuh dengan fragmen prekursor pada akhir pulsa yang cukup panjang, dalam setengah reaksi yang membatasi diri. Ini diikuti dengan pembersihan yang cukup panjang sehingga tidak ada reaksi fase gas selama pulsa berikutnya. Dalam situasi yang ideal ini, laju deposisi jelas tergantung pada cakupan yang menjenuhkan, dan sehingga menarik untuk mengembangkan model analitis cakupan permukaan dan pertumbuhan film.

Jika ALD by reaction (1) berlangsung optimal, maka interaksi sterik L–L antar ligan membatasi jumlah M yang dapat di adsorb selama pulsa ML_2x . Dengan memodelkan sebagian besar fragmen prekursor dan efisiensi pengepakan mereka dan kemudian membandingkan dengan laju pertumbuhan eksperimental, dapat ditentukan apa permukaan menengah terbentuk selama ALD [22]. Secara umum, semakin banyak L yang dapat dihilangkan selama pulsa ini sebagai HL ("efisiensi pertukaran ligan" [23]), semakin banyak M yang dapat

disetorkan. Rasio keseimbangan M: L dan laju deposisi MO_x oleh karena itu tergantung pada sebagian besar L dan pada reaktivitas L terhadap H⁺ di permukaan.

Selama pulsa H₂O, reaksi individu serupa terjadi. Sekali lagi, laju pertumbuhan tergantung pada adsorpsi H₂O dan penghapusan HL. Namun, dalam hal ini, kerumunan antara fragmen H dan OH dapat diabaikan dan itu adalah desorpsi H₂O selama pembersihan yang berdampak pada laju ALD. Ini karena ketersediaan permukaan H⁺ membatasi penghilangan HL selama pulsa ML₂x berikutnya.

Kami telah mengusulkan representasi grafis dari tautan antara pulsa prekursor dan cakupan fragmen prekursor, dan hubungan antara cakupan saturat dan laju pertumbuhan. "Potret reaksi" seperti itu ditunjukkan dalam Gbr. 4 dan contoh aplikasinya diberikan dalam [24]. Ini berguna untuk membandingkan model rinci pulsa individu ini dengan dalam deteksi situ perubahan massa dan produk by-products selama eksperimen pertumbuhan [25].

Bahkan proses ALD yang optimal karena itu tunduk pada batasan berikut, yang dapat diatasi dengan desain prekursor:

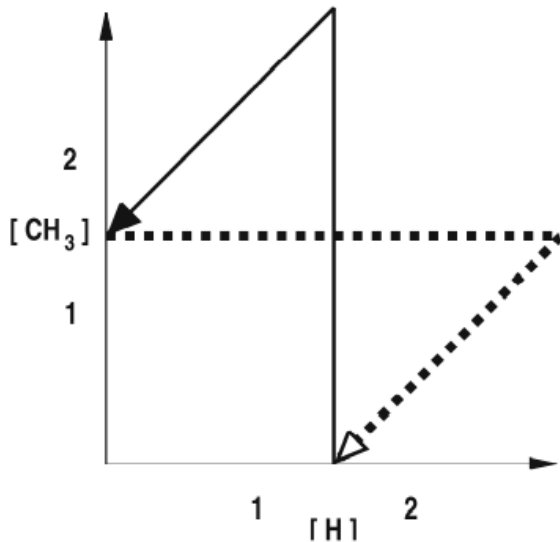
- sebagian besar ligan ter adsorbed (misalnya, L);
- inertness ligan sehubungan dengan eliminasi (sebagai HL);
- volatilitas ligan ter adsorbed (misalnya, H⁺ sebagai H₂O).

Dalam ALD nyata, banyak lagi faktor yang mulai dimainkan, termasuk kondensasi prekursor, dekomposisi fase gas, reaksi eliminasi yang tidak lengkap, readsorpsi produk eliminasi, dan reaksi samping yang menghapus. Ini dapat menyebabkan

saturasi permukaan yang tidak lengkap, dalam hal ini studi tentang laju sebagai fungsi situs yang tersedia (isotherm adsorpsi Langmuir) mungkin relevan [26].

Seperti tercatat, lima mekanisme ML2x diidentifikasi dalam [23] dan ini digunakan untuk menghasilkan mekanisme pertumbuhan kuantitatif yang dapat dibandingkan dengan eksperimen [14]. Untuk $Y(\text{thd})_3 + \text{O}_3$, hasilnya tidak meyakinkan. Namun, untuk $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$, ada indikasi yang jelas bahwa cakupan OH tidak membatasi (A, B, C, Gbr. 5) dan bahwa hambatan Cl-Cl mendominasi sebagai gantinya, dengan beberapa disosiasi / asosiasi TiCl_4 (D).

Ada sedikit pekerjaan sampai saat ini tentang menjelaskan kesesuaian luar biasa dari film ALD, meskipun pertumbuhan sub-monolayer akan menyarankan pembentukan pulau dan peningkatan keseragaman, yang tidak terjadi. Satu studi menggunakan rekonstruksi yang agak buatan untuk menunjukkan bahwa interaksi intra-permukaan memastikan deposisi sub-monolayer [27]. Karena interaksi dipole-dipole antara surfing-OH akan menjadi contoh efek ini, kami menyarankan bahwa ini dapat memberikan petunjuk tentang kesesuaian ALD.



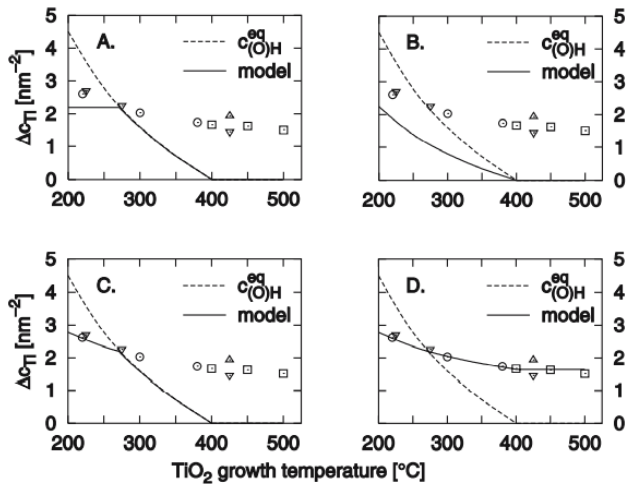
Gbr. 4. Potret reaksi untuk menggambarkan pertumbuhan ALD Al_2O_3 dari TMA + H_2O . Ruang didefinisikan oleh konsentrasi permukaan perantara reaktif (CH_3 , H) dalam satuan atom per unit area permukaan. Ini berarti bahwa chemisorpsi (garis horizontal dan vertikal) dan eliminasi / desorpsi (garis diagonal) ditampilkan secara terpisah. Selama pulsa TMA (garis padat), satu molekul TMA yang mengandung 3 CH_3 di adsorbed per unit permukaan dan 1,5 CH_4 dihilangkan, memberikan cakupan akhir 1,5 CH_3 / unit setelah pembersihan. Adsorpsi bersih 3 H sebagai 1,5 H_2O terjadi pada pulsa H_2O (garis putus-putus), sisa 1,5 CH_4 desorb dan cakupan H akhir adalah 1,5 /unit. Dicitak ulang dari Gbr. 1 dari [24]

5.4 Model Kontinu untuk Transportasi Gas

Kondisi geometri reaktor dan aliran gas adalah elemen penting dalam deposisi film oleh MOCVD dan ALD. Variabel seperti tekanan parsial prekursor, waktu pulsa/pembersihan, laju aliran, dimensi reaktor, dan tata letak reaktor harus dioptimalkan. Oleh karena itu berguna untuk memodelkan aliran gas dari saluran masuk, melalui reaktor, di seluruh permukaan reaktif dan ke knalpot, dan ini dapat dicapai dengan memecahkan persamaan Navier-Stokes untuk dinamika cairan gas. Sifat cairan seperti viskositas dan turbulensi harus diketahui atau diperkirakan.

Salah satu aspek ALD yang paling menarik adalah kesesuaian ketebalan dan stoichiometri yang dapat dicapai dengan fitur rasio aspek tinggi. Oleh karena itu, model yang lebih maju mempertimbangkan transportasi gas yang digabungkan melalui reaktor makroskopis dan dalam fitur mikroskopis [28].

Di permukaan, prekursor fase gas diubah menjadi satu unit film oksida padat dan produk fase gas diproduksi, oleh serangkaian reaksi kompleks. Kami menyajikan dua pendekatan di mana interaksi permukaan gas ini dapat dimasukkan ke dalam model transportasi.



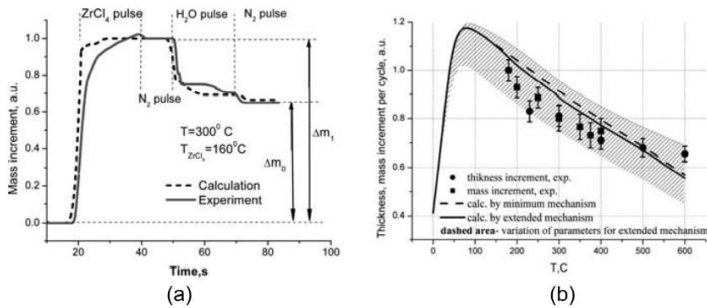
Gbr. 5. Pertumbuhan TiO₂ dari TiCl₄ + H₂O: Ti adsorbed per unit surface area per siklus (Δc_{Ti}) sebagai fungsi suhu pertumbuhan (°C) berdasarkan prediksi untuk mekanisme A–D (garis padat) pada cakupan OH eksperimental (garis putus-putus), dan dibandingkan dengan laju pertumbuhan eksperimental (poin).

Pendekatan yang lebih sederhana menetapkan koefisien lengket yang efektif $0 \leq s \leq 1$ untuk setiap prekursor, mengukur dalam satu parameter probabilitas pertumbuhan total sebagai akibat dari langkah reaksi di permukaan. Koefisien menempel yang efektif dapat ditemukan dengan menyesuaikan profil film simulasi dengan hasil eksperimen undersaturation. Misalnya, dalam Al₂O₃ ALD ditemukan bahwa $s(\text{TMA}) = 0,1-0,9$, $s(\text{H}_2\text{O}) = 0,1-0,01$ tetapi $s(\text{O}_3) = 0,001-0,01$ [28].

Alternatifnya adalah menggabungkan kinetik kimia eksplisit untuk reaksi permukaan ke dalam model dinamika cairan. Untuk setiap langkah reaksi dasar, energi aktivasi E_a dan Arrhenius faktor pra-eksponensial A harus dihitung atau diperkirakan dari eksperimen, sehingga mendapatkan konstanta laju untuk setiap langkah:

$$k = AT^m \exp(E_a/RT). \quad (3)$$

Spesies permukaan kemudian diizinkan untuk bereaksi satu sama lain dan dengan fase gas pada tingkat ini, sementara spesies fase gas diangkut ke dari permukaan sesuai dengan dinamika cairan. Akurasi dan fleksibilitas model semacam itu menarik, tetapi memakan waktu untuk menghasilkan parameter input. Misalnya, 28 reaksi dasar diperlukan untuk mensimulasikan $ZrCl_4 + H_2O$ ALD [8]; seperti yang ditunjukkan dalam Gbr. 6, hasilnya berada dalam kesepakatan yang baik dengan eksperimen baik dalam hal evolusi massa selama satu siklus dan ketergantungan suhu proses. Karena detail kimia yang terkandung dalam model, Deminsky et al. mampu menentukan bahwa permukaan-OH yang tidak mencukupi bertanggung jawab atas penurunan tingkat dengan peningkatan suhu.



Gbr. 6. ALD dari ZrO₂ dari ZrCl₄ + H₂O. (a) Kenaikan massa film selama satu siklus ALD yang diukur dalam eksperimen (solid line) dan diprediksi oleh model multiskala. (b) Prediksi laju pertumbuhan vs suhu proses (garis padat dan putus-putus; area yang menetas mencerminkan analisis sensitivitas) dibandingkan dengan eksperimen (titik) [8]

5.5 Ringkasan

ALD dan MOCVD adalah metode untuk deposisi film tipis yang sebagian besar digerakkan oleh kimia. Pemodelan telah memainkan peran penting dalam memahami kimia yang mendasarinya, baik dengan model pertumbuhan analitis per siklus atau perawatan mekanis kuantum dari struktur elektronik dan atom selama reaksi. Kami membahas penerapan berbagai metode struktur elektronik dan model sistem reacting yang paling umum dalam ALD/MOCVD. Dengan cara ini, wawasan telah diperoleh ke dalam reaktivitas prekursor dan ketergantungan pada suhu proses untuk berbagai sistem oksida, bahkan ketika pengendapan "ideal". Menerapkan wawasan ini akan menyederhanakan desain

prekursor baru dan pengoptimalan proses untuk pengendapan oksida rare earth.

Dinamika gas dalam reaktor dan dalam fitur sempit juga dapat diatasi dengan simulasi, memungkinkan efek seperti dosis prekursor, laju aliran dan geometri reaktor untuk diperiksa. Dalam konvergensi pendekatan ini, model multi-skala telah ditunjukkan yang berhasil menggabungkan transportasi gas dengan kinetik reaksi turunan ab initio. Diambil bersama-sama, pendekatan ini membentuk "tool kit" untuk simulasi proses ALD dan MOCVD, dengan setiap pendekatan cocok untuk mengatasi pertanyaan tertentu pada tingkat kecanggihan tertentu.

Daftar Pustaka

- [1] R. M. Martin: *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods* (Cambridge Univ. Press, Cambridge 2004)
- [2] S. D. Elliott: First principles modelling of the deposition process for high-k dielectric films, *Electrochem. Soc. Proc.* 2003-14, 231 (2003)
- [3] A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer, III: The chemical vapor deposition of aluminium nitride: unusual cluster formation in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5668–5678 (1997)
- [4] A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer, III: DFT modeling of chemical vapor deposition of GaN from organogallium precursors. 1. Thermodynamics of elimination reactions, *J. Phys. Chem. A* 105, 3240–3248 (2001)
- [5] S. D. Elliott, J. C. Greer: Simulating the atomic layer deposition of alumina from first principles, *J. Mater. Chem.* 14, 3246–3250 (2004)
- [6] A. Heyman, C. B. Musgrave: A quantum chemical study of the atomic layer deposition of Al₂O₃ using AlCl₃ and H₂O as precursors, *J. Phys. Chem. B* 108, 5718–5725 (2004)
- [7] G. Mazaleyrat, A. Estève, L. Jeloica, M. Djafari-Rouhani: A methodology for the kinetic Monte Carlo simulation of alumina atomic layer deposition onto silicon, *Comp. Mater. Sci.* 33, 74–82 (2005)

- [8] M. Deminsky, A. Knizhnik, I. Belov, S. Umanskii, E. Rykova, A. Bagatur'yants, B. Potapkin, M. Stoker, A. Korkin: Mechanism and kinetics of thin zirconium and hafnium oxide film growth in an ALD reactor, *Surf. Sci.* 549, 67–86 (2004)
- [9] Y. Widjaja, C. B. Musgrave: Quantum chemical study of the mechanism of aluminium oxide atomic layer deposition, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3304–3306 (2002) 75
- [10] M. D. Halls, K. Raghavachari: Importance of steric effects in cluster models of silicon surface chemistry: ONIOM studies of the atomic layer deposition of Al₂O₃ on H/Si(111), *J. Phys. Chem. A* 108, 2982–2987 (2004)
- [11] G. Scarel, E. Bonera, C. Wiemer, G. Tallarida, S. Spiga, M. Fanciulli, I. L. Fedushkin, H. Schumann, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich: Atomic-layer deposition of Lu₂O₃, *Appl. Phys. Lett.* 85, 630–632 (2004)
- [12] S. D. Elliott, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, T. Lebedinskii, A. Zenkevich, I. L. Fedushkin: Precursor combinations for ALD of rare earth oxides and silicates - a quantum chemical and X-ray study, in (*Proc. Electrochem. Soc.* 2005)
- [13] T. R. Cundari, S. O. Sommerer: Quantum modeling of the CVD of transition metal materials, *Chem. Vap. Dep.* 3, 183–192 (1997)
- [14] R. L. Puurunen: Growth per cycle in atomic layer deposition: real application examples of a theoretical model, *Chem. Vap. Depos.* 9, 327–332 (2003)

- [15] R. L. Puurunen: Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminium/water process, *J. Appl. Phys.* 97, 121301 (2005)
- [16] L. Jeloica, A. Est`eve, M. D. Rouhani, D. Esteve: Density functional theory study of HfCl_4 , ZrCl_4 , and $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ decomposition on hydroxylated SiO_2 : Initial stage of high-k ALD, *Appl. Phys. Lett.* 83, 542–544 (2003)
- [17] V. V. Brodskii, E. A. Rykova, A. A. Bagatur'yants, A. A. Korkin: Modelling of ZrO_2 deposition from ZrCl_4 and H_2O the $\text{Si}(100)$ surface: initial reactions and surface structures, *Comp. Mater. Sci.* 24, 278–283 (2002)
- [18] J. H. Han, G. L. Gao, Y. Widjaja, E. Garfunkel, C. B. Musgrave: A quantum chemical study of ZrO_2 atomic layer deposition growth reactions on the SiO_2 surface, *Surf. Sci.* 550, 199–212 (2004)
- [19] M. L. G. M. A. Alam: Mathematical description of atomic layer deposition and its application to the nucleation and growth of HfO_2 gate dielectric layers, *J. Appl. Phys.* 94, 3403–3413 (2003)
- [20] R. L. Puurunen, et al.: Island growth in the atomic layer deposition of zirconium oxide and aluminium oxide on hydrogen-terminated silicon: Growth mode modeling and transmission electron microscopy, *J. Appl. Phys.* 96, 4878–4889 (2004)

BAB 6

Pertumbuhan Oksida dengan Stoichiometri Kompleks dengan Teknik ALD, Pertumbuhan $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$

6.1 Pendahuluan

ALD sejak lahir pada 1970-an telah digunakan untuk sintesis film tipis dari berbagai jenis senyawa [1–3]. Namun, di antara ini ada relatif sedikit contoh senyawa dengan stoichiometri kompleks. Ada pendapat umum dalam komunitas ALD bahwa deposisi senyawa yang dikendalikan dengan stoichiometri kompleks akan terkena jumlah keterbatasan yang diketahui dari eksperimen deposisi masing-masing senyawa biner konstituen yang terlibat. Oleh karena itu kemajuan dalam pengendapan jenis bahan yang kompleks telah lambat sampai sekarang.

Dilaporkan (beberapa belum diterbitkan) akun untuk senyawa ternary yang disintesis oleh teknik ALD mencakup daftar hampir 30 contoh (Tabel 1), sedangkan contoh senyawa kuaternary hampir nihil (tercantum di bagian bawah Tabel 1). Salah satu alasan untuk situasi ini adalah bahwa tidak ada prosedur yang diolah dengan baik untuk mengontrol transfer komposisi pulsa ke substrat. Ikhtisar ini akan mencoba menguraikan aspek ini dan mendiskusikan bagaimana deposisi senyawa tersebut dengan teknik ALD dapat didekati. Sistem Ca–La–Mn–O akan digunakan untuk menggambarkan prestasi, karena sebenarnya digunakan sebagai model untuk pengembangan metodologi yang dibahas di bawah ini.

Kami berharap bahwa ketika seseorang terbiasa dengan prosedur untuk menyimpan bahan dengan stoichiometry yang kompleks, penerapan teknik akan berkembang dengan cepat. Kemudian akan dimungkinkan untuk menghasilkan bahan dengan sifat listrik dan magnetik yang lebih menarik yang menarik untuk ilmu murni serta untuk tujuan yang diterapkan. Fitur tambahan adalah kemungkinan untuk menyetel properti yang diinginkan. Ini dipertimbangkan dalam beberapa detail untuk bahan dalam sistem model yang dipilih, $R_{1-x}A_xMnO_3$ (R = elemen rare-earth, A = elemen altanah kali atau alkali), di mana kombinasi R dan A, dan nilai x tampaknya menjadi faktor penentu untuk sifat magnetoresistant (CMR) kolosal.

Tabel 1. Senyawa ternary dilaporkan disintesis oleh teknik ALD. Bagian bawah tabel memberikan contoh senyawa quaternary yang tersedia yang disiapkan sesuai

Compound	Reference	Compound	Reference
BaTiO ₃	[4–6]	SrTa ₂ O ₆	[7, 8]
Bi–Ti–O	[9, 10]	SrNb ₂ O ₆	[7]
CaMnO ₃	[11]	Ti _x Hf _y O _z	[12]
LaAlO ₃	[13]	Ti _x Zr _y O _z	[12]
LaCoO ₃	[14]	TaO _x N _y	[15]
LaFeO ₃	[16]	Ti _x Si _y N _z	[17, 18]
LaGaO ₃	[19]	Zr _x Si _y O _z	[12]
LaMnO ₃	[20]	Y ₂ O ₂ S	[21]
LaNiO ₃	[22]	ZnO _{1-x} S _x	[23]
SrTiO ₃	[5, 6, 24–28]	La ₂ O ₂ S	[29]
CoFe ₂ O ₄	[30]	CuGaS ₂	[31]
Al ₂ Cr _y O _z	[32]	CuInS ₂	[33]
Al _x Hf _y O _z	[12]	SrSi _{1-x} Se _x	[34, 35]
Al ₃ Ti _y O _z	[12]	ZnSi _{1-x} Se _x	[35–39]
Al ₂ Zr _y O _z	[12]	GaP _{1-x} As _x	[40, 41]
–	–	–	–
La _{1-x} Ca _x MnO ₃	[11]	Bi _{1-x-y} Ti _x Si _y O _z	[42, 43]
La _{1-x} Sr _x FeO ₃	[16]	SrBi ₂ Ta ₂ O ₉	[44]

6.2 Konsep Dasar untuk Deposisi ALD Stoikiometri Kompleks

Ada beberapa cara untuk menangani situasi multi-elemen dalam sintesis ALD. Oksida kompleks sebelumnya telah ditanam oleh penggunaan prekursor metallorganik sumber tunggal multi-elemen [7, 8]. Keuntungan yang jelas dari prosedur ini adalah bahwa stoichiometry dapat diperbaiki pada presisi tinggi asalkan senyawa yang dipertimbangkan cukup stabil secara termal. Pendekatan ini juga menyederhanakan desain proses pengendapan karena hanya satu jenis prekursor logam yang diperlukan untuk komponen logam. Namun, manfaat memiliki stoichiometry tetap antara komponen logam membuat pendekatan seperti itu tidak berguna ketika penyetelan diperlukan. Juga, aksesibilitas prekursor yang cocok untuk latihan semacam itu saat ini agak terbatas.

Pendekatan lain yang mempertahankan manfaat dari satu jenis prekursor untuk semua komponen logam adalah beralih ke campuran prekursor yang ditentukan dengan baik. Ini biasanya digunakan saat ini dalam deposisi MOCVD oleh bantuan penguapan lampu kilat. Namun, ketika prekursor dicampur, paling umum dalam larutan, kemungkinan senyawa yang berbeda serta pelarut akan menguap pada tingkat yang berbeda. Oleh karena itu, praktik ini untuk terus mem-flash bagian-bagian yang menguap dari larutan untuk mendapatkan stoichiometry konstan dari fase uap. Memang, ini dapat dicapai dengan teknik ALD dalam apa yang disebut sistem ALD injeksi cair [9, 44, 45], yang telah ditunjukkan untuk menyimpan bahan dengan stoichiometry yang agak kompleks [9,44]. Menurut pendekatan seperti itu, kimia permukaan mungkin agak kompleks meskipun pertumbuhan terbatas diri

telah ditunjukkan. Tidak jelas secara intuitif bahwa komposisi campuran prekursor akan ditransfer ke substrat, karena menyebar dalam koefisien yang menempel yang terlibat. Komentar singkat ini menekankan bahwa prosedur ini membutuhkan prekursor dengan kimia yang sama dan koefisien yang menempel, yang pada gilirannya mungkin tidak menghadirkan hambatan yang terlalu parah. Namun demikian, transferabilitas stoichiometry dari campuran dalam larutan ke film, serta distribusi campuran prekursor di seluruh fase gas dari ALD harus dipetakan.

Prosedur yang ingin kami uraikan secara lebih rinci adalah penggunaan berurutan dari beberapa prekursor elemen tunggal dengan cara yang terkontrol. Keuntungan dari prosedur ini adalah memungkinkan seseorang untuk membangun pengalaman yang sudah tersedia untuk pertumbuhan senyawa biner. Namun, kimia permukaan mungkin berbeda karena spesies lain hadir dan ini dapat, pada gilirannya, mempengaruhi pertumbuhan sehubungan dengan jenis dan jumlah situs aktif permukaan, dan mengakibatkan perubahan jendela ALD.

Sistem Model

Sistem model untuk pengendapan senyawa dengan stoichiometries kompleks adalah, seperti yang telah disebutkan, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Ini milik keluarga tipe perovskit di mana anggota yang berbeda menunjukkan berbagai macam properti (misalnya, isolator - semikonduktor - logam - superkonduktor, diamagnet - paramagnet - ferrimagnet - ferromagnet, piroelektrik - piezoelektrik - ferroelektrik). Fase Ca-La-Mn-O sebelumnya telah disimpan oleh berbagai teknik

mulai dari prosedur fisik (misalnya, MBE, PVD, PLD, dan sputtering) hingga alternatif yang lebih kimia (misalnya, endapan mandi kimia, spray-pyrolysis, dan MOCVD), dan sekarang juga ALD [11]. Untuk ulasan yang lebih luas tentang deposisi jenis fase ini, referensi dibuat untuk makalah terbaru dari Prellier dkk [46] dan ikhtisar oleh Sun dkk [47]. Sebagian besar teknik yang disebutkan membutuhkan pengendapan pada substrat yang relatif hangat, dan beberapa teknik juga memiliki keterbatasan sehubungan dengan ukuran dan bentuk. Di sinilah teknik ALD dapat memberikan peningkatan metodologis terhadap pengendapan pada suhu yang lebih rendah dan pada substrat yang lebih besar.

$R_{1-x}A_xMnO_3$ menunjukkan berbagai sifat menarik, di antaranya efek CMR yang didirikan sekitar $x = 0,3$ adalah yang paling banyak dipelajari. Efek CMR telah dikaitkan dengan koeksistensi insulator ferromagnetik dan keadaan logam ferromagnetik, dan dimungkinkan untuk mempengaruhi jumlah relatif negara-negara ini oleh medan magnet eksternal. Efek CMR terbesar ditemukan dekat dengan insulator paramagnetik - suhu transisi logam ferromagnetik (TC). Ada juga laporan yang menghubungkan efek MR besar dengan batas butir dalam bahan, tetapi ini tampaknya memiliki ketergantungan suhu yang berbeda dari efek CMR biasa. Pada umumnya, fenomena CMR sangat dipengaruhi oleh fitur sampel seperti: komposisi, tekstur, ketegangan yang diberlakukan oleh antarmuka substrat-ke-film (untuk informasi lebih lanjut tentang efek CMR, lihat [46, 48–55]).

Deposisi Senyawa Biner

Relatif mudah untuk mengontrol komposisi film yang disimpan dari senyawa biner yang disediakan, tentu saja, bahwa komposisi yang diinginkan dapat dicapai di bawah kondisi fisik dan kimia yang tersedia. Sehubungan dengan pertumbuhan oksida, adalah mungkin untuk mengontrol stoichiometri oksigen sampai batas tertentu dengan menggunakan berbagai jenis agen pengoksidasi selama pertumbuhan. Penerapan sarana yang terakhir mengharuskan konstituen logam menunjukkan beberapa fleksibilitas sehubungan dengan keadaan oksidasi. Hal ini dapat dicontohkan oleh pertumbuhan MnO dan MnO₂ dengan teknik ALD menggunakan, masing-masing, prekursor Mn(hmds)₂ (hmds = hexamethyldisililane) dan air [56], dan Mn(thd)₃ (Hthd = 2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dione) dan ozon [57] sebagai agen pengoksidasi. Namun, tergantung pada sistem kimia, mungkin ada tantangan yang terhubung ke lingkungan oksidasi bergantian yang terjadi selama pertumbuhan ALD tersebut.

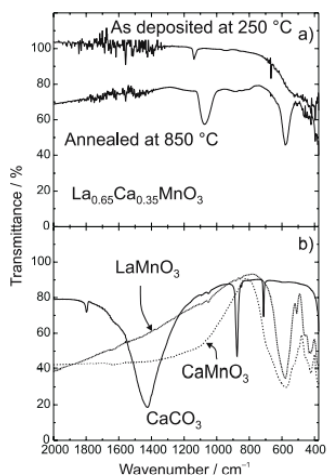
Deposisi Senyawa Ternary

Pertumbuhan senyawa ternary memang meningkatkan kompleksitas prosedur ALD. Namun demikian, sejumlah fase tersebut telah ditanam oleh teknik ALD (lihat Tabel 1). Elemen kunci dalam prosedur untuk persiapan oksida ternary adalah yang pertama memilih suhu pengendapan yang sesuai dengan jendela ALD untuk kedua komponen logam yang terlibat. Kemudian, transfer komposisi yang benar dari pulsa fase gas ke lapisan yang disimpan harus diselidiki dengan hati-hati.

Pada pemeriksaan lebih dekat beberapa fase yang tercantum dalam Tabel 1, menjadi jelas bahwa jendela ALD yang terlibat tidak tumpang tindih sepenuhnya. Ini ditunjukkan dengan baik untuk sistem $\text{MnO}_2\text{-CaO}$ (sebenarnya, CaCO_3) dan $\text{MnO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ [11] (lihat Gbr. 1). Pertumbuhan MnO_2 oleh $\text{Mn}(\text{thd})_3$ dan ozon menunjukkan pertumbuhan yang tidak terkontrol pada suhu di atas ca. 240°C . Namun, ketika $\text{Mn}(\text{thd})_3$ dan ozon digunakan sebagai prekursor untuk pengendapan film pada permukaan yang mengandung atom Ca dan/atau La, dimungkinkan untuk memperpanjang kegunaan $\text{Mn}(\text{thd})_3$ sebagai pendahulu hingga suhu deposisi di mana $\text{La}(\text{thd})_3$ atau $\text{Ca}(\text{thd})_2$ dan ozon mengalami pertumbuhan yang tidak terkendali. Oleh karena itu, perpanjangan jendela ALD dapat diperoleh (dalam kasus lain, mungkin sebaliknya). Untuk menjelaskan lebih lanjut tentang perpanjangan jendela ALD seperti itu, seseorang harus secara tentatif memfokuskan perhatian pada keterbatasan prekursor $\text{Mn}(\text{thd})_3$. Para penulis percaya bahwa adsorbed $\text{Mn}(\text{thd})_n$ ($n = 3-1$) sebagian terurai pada permukaan film yang berkembang dengan pembebasan thd-ligands. Ini membuka situs permukaan yang diblokir untuk deposisi lebih lanjut dari $\text{Mn}(\text{thd})_3$ dan dengan demikian membatalkan pertumbuhan yang terhambat sendiri. Pada permukaan yang mengandung Ca atau La, kation ini mengambil alih ligan dari prekursor $\text{Mn}(\text{thd})_3$, memblokir situs permukaan, dan mempertahankan pertumbuhan yang menghambat diri. Ini mungkin mekanisme perpanjangan jendela ALD agar sesuai dengan kimia permukaan Ca dan/atau La yang terlibat yang mengandung senyawa.

Kekhawatiran lain sebelumnya dalam kaitannya dengan pengendapan bahan dengan stoichiometry kompleks telah

apakah atau sejauh mana aturan kimia tradisional akan dipertahankan. Misalnya, ketika $\text{Ca}(\text{thd})_2$ saja digunakan sebagai pendahulu untuk deposisi CaO , CaCO_3 agak diperoleh [58] (Gbr. 2). Memang akan sangat disayangkan jika kegagalan yang sama terjadi ketika $\text{Ca}(\text{thd})_2$ digunakan sebagai prekursor untuk pengendapan oksida ternary atau quaternary yang mengandung kalsium. Namun, ketika kompleksitas komposisi bahan meningkat, kimia mengikuti. Sejalan dengan ini, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ "untungnya" lebih stabil daripada kemungkinan karbonat, dan dengan demikian hampir film bebas karbonat dari oksida (Gbr. 2).



Gbr. 2. Spektroskopi FT-IR film dari (a) $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{MnO}_3$, sebagaimana disimpan pada 250 °C dan dianilkan pada 850 °C dan (b) bubuk CaCO_3 dan anggota akhir ternary fase $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. Perhatikan kurangnya penyerapan sekitar 1400 cm^{-1} untuk sampel film [11]

Juga menarik untuk dicatat bahwa gradien komposisi dalam film sangat berkurang ketika komposisi film yang disimpan mendekati stoichiometry ideal (ABO_3) untuk perovskit (Gbr. 3). Penjelasan yang tepat tentang perilaku ini kurang saat ini.

Beberapa informasi dapat diekstraksi dengan inspeksi yang lebih dekat tentang transfer stoichiometry dari rasio pulsa ke komposisi film. Menurut model Ylilammi [59], tingkat pertumbuhan senyawa anggota akhir biner harus berbanding terbalik dengan area yang ditempati oleh prekursor komponen logam ini di permukaan film. Atas dasar ini, dimungkinkan untuk membangun model yang memprediksi komposisi yang diperoleh dengan rasio pulsa yang berbeda. Model ini mengandalkan ukuran fisik setiap jenis prekursor yang ditempati di permukaan, tetapi tidak mudah untuk mengukur parameter ini. Namun, untungnya, ukuran mutlak fragmen prekursor chemisorbed tidak diperlukan, hanya ukuran relatif:

$$D_{Mn} = \frac{P_{Mn}U_{Mn}}{P_{Mn}U_{Mn} + P_{Ca}U_{Ca}}$$

$$D_{Ca} = 1 - D_{Mn}, \quad (1)$$

yang dapat diselesaikan untuk memberikan rasio pulsa yang diperlukan (2) untuk stoichiometry yang diinginkan:

$$P_{Mn} = \frac{D_{Mn}U_{Ca}}{U_{Ca}D_{Mn} - U_{Mn}D_{Mn} + U_{Mn}U_{Ca}}$$

$$P_{Ca} = 1 - P_{Mn}. \quad (2)$$

Parameter UM, DM, dan PM mewakili, masing-masing, tingkat pertumbuhan relatif (setara dengan koefisien pemanfaatan permukaan), stoichiometry yang disimpan, dan stoichiometry pulsa untuk komponen logam M.

Persamaan ini dapat dipasang ke data eksperimental untuk mengekstrak tingkat pertumbuhan relatif (mengingat bahwa tingkat pertumbuhan berbanding terbalik dengan area pendudukan permukaan). Alat kelengkapan untuk hasil sistem La–Mn dan Ca–Mn (Gbr. 3) dalam tingkat pertumbuhan relatif 1 : 0,891 untuk La : Mn dan 1 : 0,573 untuk Ca : Mn. Kombinasi rasio laju pertumbuhan ini memberikan tingkat pertumbuhan relatif 1 : 0,643 : 0,573 untuk Ca : La : Mn.

Deposisi Senyawa Quaternary

Deposisi ALD fase kuertis (serta pengendapan fase multi-komponen) hanyalah perpanjangan dari pendekatan yang dijelaskan untuk fase ternary. Persamaan (1) dapat diperluas untuk memperhitungkan tiga komponen logam (3):

$$\begin{aligned}
 D_{\text{Mn}} &= \frac{r_{\text{Mn}} U_{\text{Mn}}}{P_{\text{Mn}} U_{\text{Mn}} + P_{\text{Ca}} U_{\text{Ca}} + P_{\text{La}} U_{\text{La}}} \\
 D_{\text{La}} &= \frac{P_{\text{La}} U_{\text{La}}}{P_{\text{Mn}} U_{\text{Mn}} + P_{\text{Ca}} U_{\text{Ca}} + P_{\text{La}} U_{\text{La}}} \\
 D_{\text{Ca}} &= 1 - D_{\text{Mn}} - D_{\text{La}}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

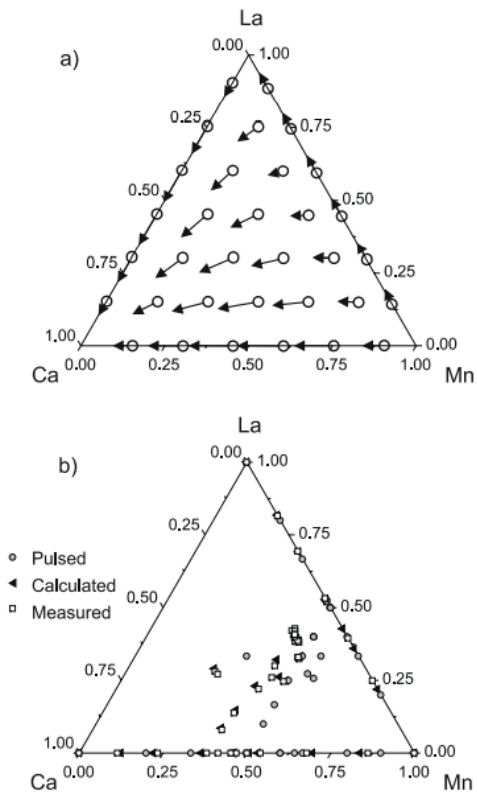
dan dapat diselesaikan untuk memberikan rasio pulsa yang diperlukan untuk stoichiometry yang diinginkan (4):

$$\begin{aligned}
P_{La} &= \frac{U_{Mn}D_{La}U_{Ca}}{U_{Ca}D_{Mn}U_{La} - U_{Mn}D_{Mn}U_{La} + U_{Mn}D_{La}U_{Ca} - U_{Mn}M_{La}U_{La} + U_{Mn}U_{La}} \\
P_{Mn} &= \frac{U_{La}D_{Mn}U_{Ca}}{U_{Ca}D_{Mn}U_{La} - U_{Mn}D_{Mn}U_{La} + U_{Mn}D_{La}U_{Ca} - U_{Mn}M_{La}U_{La} + U_{Mn}U_{La}} \\
P_{Ca} &= 1 - P_{La} - P_{Mn}.
\end{aligned}
\tag{4}$$

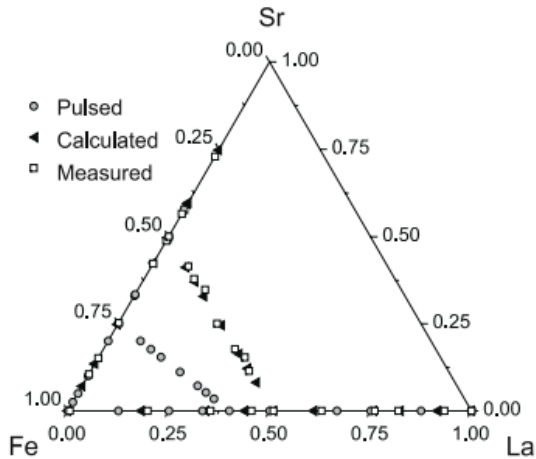
Dengan bantuan (3) dan (4), kami telah membangun peta yang memvisualisasikan transfer rasio pulsa ke stoichiometry dari film yang disimpan (Gbr. 4). Ilustrasi menunjukkan bahwa film-film tersebut secara umum mendapatkan konten Ca yang lebih tinggi daripada yang didasarkan pada rasio pulsa. Ini tidak mengherankan, mengingat bahwa fragmen chemisorbed dari prekursor Ca(thd)₂ menunjukkan hambatan steris yang lebih kecil daripada fragmen La(thd)₃ dan Mn(thd)₃ yang sesuai. Pada gilirannya, terlihat bahwa fragmen chemisorbed dari prekursor La(thd)₃ menempati area yang sedikit lebih kecil daripada prekursor Mn(thd)₃. Ini, di sisi lain, agak mengejutkan mengingat fakta bahwa La^{III} sangat besar daripada Mn^{III}. Alasan perilaku dapat berasal dari kendala orbit geometris fragmen Mn(thd)₂, membuat ini lebih datar daripada fragmen La(thd)₂ yang sesuai.

Model ini juga telah diterapkan untuk mensimulasikan pertumbuhan film dalam sistem Sr–La–Fe–O (Gbr. 5). Tingkat pertumbuhan relatif Sr : La : Fe ditemukan 1 : 0,528 : 0,338 untuk pendahulu Sr(thd)₂, La(thd)₃, Fe(thd)₃ dan ozon. Ini sekali lagi mengungkapkan ketergantungan yang diharapkan berdasarkan komposisi prekursor yang dipilih [Sr(thd)₂, La(thd)₃, dan Fe(thd)₃], dan mengungkapkan bahwa fragmen Fe(thd)₂ menempati area permukaan yang jauh lebih besar daripada fragmen La(thd)₂. Temuan menunjukkan bahwa

model sederhana ini berlaku sebagai panduan dalam eksperimen deposisi untuk sistem multi-komponen.



Gbr. 4. (a) Transfer (ditunjukkan dengan menghubungkan garis) stoichiometry dari komposisi pulsa ke film yang disimpan yang disimulasikan untuk sistem Ca–La–Mn–O. (b) Data eksperimental menurut [11]



Gbr. 5. (a) Transfer stoichiometry dari komposisi pulsa ke film yang disetorkan yang disimulasikan untuk sistem Sr–La–Fe–O. (b) Data eksperimental dari [16]

6.3 Ringkasan

Teknik ALD masih belum rutin digunakan untuk pengendapan bahan dengan stoichiometry yang kompleks, tetapi upaya baru-baru ini telah menunjukkan kemampuannya untuk tugas-tugas tersebut. Sebelumnya meramalkan hambatan untuk pengendapan bahan kompleks, seperti jendela ALD terbatas, telah ditunjukkan untuk tidak menjadi faktor pembatas dalam sistem yang dijelaskan, dan stoichiometry yang disimpan dapat diprediksi dengan cara beberapa kalibrasi berjalan.

Daftar Pustaka

- [1] M. Leskelä, M. Ritala: Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures, *Thin Solid Films* 409, 138 (2002)
- [2] L. Niinistö, J. Pääväsäsaari, J. Niinistö, M. Putkonen, M. Nieminen: Advanced electronic and optoelectronic materials by atomic layer deposition: an overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials, *Phys. Stat. Solidi A* 201, 1443 (2004)
- [3] M. Ritala, M. Leskelä: Atomic layer deposition, in H. S. Nalwa (Ed.): *Handbook of thin film materials*, vol. 1 (Academic Press, San Diego, CA 2002) p. 103
- [4] T. Hatanpää, M. Vehkamaeki, I. Mutikainen, J. Kansikas, M. Ritala, M. Leskelä: Synthesis and characterisation of cyclopentadienyl complexes of barium: precursors for atomic layer deposition of BaTiO₃, *Dalton Trans.* 8, 1181 (2004)
- [5] M. Ritala, K. Kukli, M. Vehkamäki, T. Hanninen, T. Hatanpää, P. I. Räsänen, M. Leskelä: Atomic layer deposition of high-k oxides, *Proc. Electrochem. Soc.* 2000-13, 597 (2000)
- [6] M. Vehkamäki, T. Hatanpää, T. Hanninen, M. Ritala, M. Leskelä: Growth of SrTiO₃ and BaTiO₃ thin films by atomic layer deposition, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2, 504 (1999)
- [7] R. J. Potter, P. A. Marshall, J. L. Roberts, A. C. Jones, P. R. Chalker, M. Vehkamaeki, M. Ritala, M. Leskelä, P. A. Williams, H. O. Davies, N. L. Tobin, L. M. Smith: Liquid injection MOCVD

and ALD studies of "single source" Sr–Nb and Sr–Ta precursors, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 784, 97 (2004)

[8] M. Vehkamäki, M. Ritala, M. Leskelä, A. C. Jones, H. O. Davies, T. Sajavaara, E. Rauhala: Atomic layer deposition of strontium tantalate thin films from bimetallic precursors and water, *J. Electrochem. Soc.* 151, F69 (2004)

[9] Y. J. Cho, Y.-S. Min, J.-H. Lee, B.-S. Seo, J. K. Lee, Y. S. Park, J.-H. Choi: Atomic layer deposition (ALD) of bismuth titanium oxide thin films using direct liquid injection (DLI) method, *Integr. Ferroelectr.* 59, 1483 (2003)

[10] M. Schuisky, K. Kukli, M. Ritala, A. Harstala, M. Leskelä: Atomic layer CVD in the Bi–Ti–O system, *Chem. Vap. Dep.* 6, 139 (2000)

[11] O. Nilsen, A. Kjekshus, H. Fjellvåg: to be published

[12] M. Ritala, K. Kukli, A. Rahtu, P. I. Räsänen, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen: Atomic layer deposition of oxide thin films with metal alkoxides as oxygen sources, *Science* 288, 319 (2000)

[13] M. Nieminen, T. Sajavaara, E. Rauhala, M. Putkonen, L. Niinistö: Surfacecontrolled growth of LaAlO₃ thin films by atomic layer epitaxy, *J. Mater. Chem.* 11, 2340 (2001)

[14] H. Seim, M. Nieminen, L. Niinistö, H. Fjellvåg, L.-S. Johansson: Growth of LaCoO₃ thin films from β -diketonate precursors, *Appl. Surf. Sci.* 112, 243 (1997)

[15] M. Ritala, P. Kalsi, D. Riihelä, K. Kukli, M. Leskelä, J. Jokinen: Controlled growth of TaN, Ta₃N₅, and TaO_xN_y thin

films by atomic layer deposition, Chem. Mater. 11, 1712 (1999)

[16] M. Lie, A. Kjekshus, H. Fjellvåg: Growth of PbO_2 thin films by atomic layer deposition, Thin Solid Films 488, 74 (2005)

[17] J.-S. Min, H.-S. Park, S.-W. Kang: Metalorganic atomic-layer deposition of titanium nitride silicide films, Appl. Phys. Lett. 75, 1521 (1999)

[18] J.-S. Min, H.-S. Park, W. Koh, S.-W. Kang: Chemical vapor deposition of Ti–Si–N films with alternating source supply, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 564, 207 (1999)

[19] M. Nieminen, S. Lehto, L. Niinistö: Atomic layer epitaxy growth of LaGaO_3 thin films, J. Mater. Chem. 11, 3148 (2001)

[20] O. Nilsen, M. Peussa, H. Fjellvåg, L. Niinistö, A. Kjekshus: Thin film deposition of lanthanum manganite perovskite by the ALE process, J. Mater. Chem. 9, 1781 (1999)

BAB 7

Epitaxy Sinar Molekul Oksida Rare Earth

7.1 Pendahuluan

Banyak sistem material saat ini sedang dipertimbangkan sebagai pengganti potensial untuk SiO₂ sebagai bahan dielektrik gerbang untuk teknologi CMOS sub-0,1 μm. Pertimbangan sistematis dari properti yang diperlukan dari dielektrik gerbang menunjukkan bahwa pedoman utama untuk memilih dielektrik gerbang alternatif adalah:

1. keselarasan, kesenjangan band, dan keselarasan band terhadap silikon,
2. stabilitas termodinamika,
3. morfologi film,
4. kualitas antarmuka,
5. kompatibilitas dengan bahan saat ini atau yang diharapkan untuk digunakan dalam pemrosesan untuk perangkat CMOS,
6. kompatibilitas proses, dan
7. keandalan [1].

Banyak dielektrik tampak menguntungkan di beberapa bidang ini, tetapi sangat sedikit bahan yang menjanjikan sehubungan dengan semua pedoman ini [2]. Yang paling menjanjikan dari ini adalah oksida logam biner sederhana. Sayangnya, sejumlah bahan ini tidak stabil secara termal pada silikon [3].

Pembentukan SiO_2 dan/atau lapisan antarmuka silikat logam sering terjadi ketika bahan-bahan ini disimpan pada silikon. Pertumbuhan lebih lanjut dari silikon dioksida atau silikat di antarmuka terjadi selama langkah-langkah anil berikutnya. Penting untuk dicatat, bagaimanapun, bahwa terjadinya lapisan antarmuka SiO_2 atau bahan izin rendah lainnya akan membatasi kapasitas tumpukan gerbang setinggi mungkin, atau setara, nilai Ketebalan Oksida Setara (EOT) terendah yang dapat dicapai.

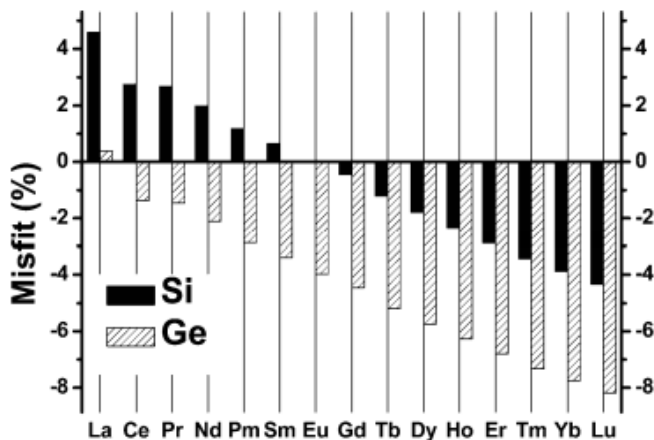
Pendekatan umum untuk dielektrik gerbang tinggi alternatif telah melibatkan oksida logam amorf. Secara umum, upaya telah dilakukan untuk menjaga bahan-bahan ini tetap amorf, khususnya, setelah pemrosesan suhu tinggi pasca-deposisi untuk menghindari peningkatan kekasaran permukaan dan kebocoran tambahan karena pembentukan batas butir [2]. Umumnya, semua bahan high- κ yang dikenal lebih ionik daripada SiO_2 . Ada beberapa tren umum yang terkait dengan ionika oksida: suhu kristalisasi menurun dan konstanta dielektrik meningkat dengan karakter ionik. Karena suhu kristalisasi ulang yang relatif rendah dari bahan yang sangat ionik (seperti ZrO_2 atau HfO_2), bahan-bahan ini sering tidak kompatibel dengan proses CMOS. Adalah mungkin untuk mengurangi ionika (dan dengan demikian meningkatkan suhu kristalisasi) dengan paduan oksida logam dengan Al atau Si. Alumina atau silikat ini secara termal lebih stabil pada silikon tetapi memiliki konstanta dielektrik yang lebih rendah. Akibatnya, untuk EOT yang diberikan ketebalan lapisan fisik harus dikurangi, yang menyebabkan peningkatan arus kebocoran.

Selanjutnya, properti antarmuka dielektrik/Si mempengaruhi kinerja perangkat secara signifikan. Antarmuka yang baik membutuhkan oksida itu amorf, atau bahwa itu epitaxial dan kisi-cocok dengan silikon yang mendasarinya. Dielektrik amorf diharapkan mampu menyesuaikan ikatan lokal untuk meminimalkan jumlah ikatan Sigling di antarmuka.

Alternatifnya adalah menggunakan oksida epitaxial. Ini melibatkan lebih banyak upaya, tetapi memiliki keuntungan dari mengaktifkan rekayasa antarmuka yang ditentukan. Molecular Beam Epitaxy (MBE), yang dikenal karena kemampuannya yang unggul dalam teknik tingkat atom dan kontrol antarmuka, telah digunakan dalam pertumbuhan epitaxial berbagai bahan κ tinggi. Untuk pemahaman yang lebih baik tentang proses antarmuka dan pembentukan lapisan, studi eksperimental yang terdefinisi dengan baik diperlukan yang dilakukan di bawah kondisi vakum ultra-bersih ultra-tinggi. MBE dalam kombinasi dengan refleksi real-time difraksi elektron energi tinggi/*reflection high-energy electron diffraction* (RHEED), di sini metode yang paling menguntungkan karena kemampuannya untuk memantau pembentukan struktur di bawah vakum ultra-tinggi dalam situ dalam berbagai kondisi yang berbeda. Ketika dikombinasikan dengan metode menganalisis properti ikatan, seperti *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS), pendekatan ini menghasilkan wawasan yang agak rinci tentang pembentukan antarmuka dan properti.

Umumnya, ada dua kelompok kemungkinan kandidat untuk pertumbuhan epitaxial pada Si, yaitu 1. struktur tipe perovskit dan 2. logam biner oksida [4]. Berbagai oksida logam tipe perovskit (ABO_3), khususnya, telah menjadi kelas bahan yang

penting secara teknologi karena sifat dielektrik, piezoelektrik, ferroelektrik, ferromagnetik, optik, elektro-optik, dan katalik. Oksida perovskit ini mencakup berbagai bahan dari insulator hingga konduktor dan superkonduktor, dan segala sesuatu di antaranya.



Gbr. 1. Kisi ketidakcocokan oksida lanthanide yang berbeda relatif terhadap silikon dan germanium (konstanta kisi dari [5, 6])

Sangat penting dan diinginkan untuk mengintegrasikan oksida logam yang sangat fungsional ini ke dalam teknologi semikonduktor yang matang.

7.2 Epitaxial Logam Oksida pada Silikon

Di sini, kita akan fokus pada pertumbuhan epitaxial oksida logam biner. Pertumbuhan epitaxial pada permukaan yang

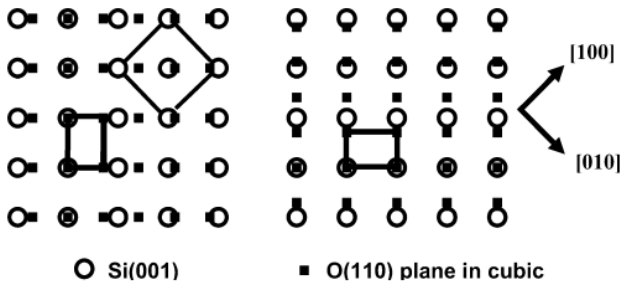
bersih membutuhkan pencocokan dalam simetri serta dalam jarak atom. Lanthanide oxides (LnOs) membentuk kelompok yang paling menarik untuk pertumbuhan epitaxial pada silikon. Lno dapat memiliki komposisi oksigen yang berbeda LnO_x, dengan x berkisar antara 1 hingga 2 karena beberapa keadaan oksidasi (+2, +3, dan +4) dari logam rare earth. Ini mengarah ke oksida dengan stoichiometries yang berbeda (LnO, Ln₂O₃, LnO₂). Semua oksida Ln(II) yang dikenal, seperti EuO, tidak mengisolasi [5, 6]. Oleh karena itu, mereka tidak akan dipertimbangkan di sini lebih lanjut.

Kandungan oksigen yang berbeda dapat menyebabkan fase struktural yang berbeda termasuk dua fase kubik, seperti struktur kalsium fluorida (CaF₂) untuk Ln(IV) saja, dan struktur oksida mangan (Mn₂O₃) atau bixbyite untuk Ln(III). Struktur bixbyite didasarkan pada struktur fluorit kalsium, di mana 1/4 atom oksigen telah dihapus dari situs kisi tertentu. Beberapa LnOs juga mengkristal dalam struktur lanthanum oksida heksagonal, yang cocok untuk epitaksi hanya pada Si(111). Juga, fase monoklinik dikenal untuk berbagai oksida lanthanide [5, 6]. Baik fluoride kalsium dan struktur bixbyite memiliki simetri kisi yang cocok untuk pertumbuhan epitaxial pada Si(100) dan Si(111). Umumnya, oksida dievaluasi berdasarkan pencocokan kisi, dengan ketidakcocokan yang didefinisikan sebagai perbedaan relatif dalam konstanta kisi (afilm dan aSi). Gambar 1 merangkum ketidakcocokan kisi untuk semua kubik lanthanide (III) oksida relatif terhadap substrat silikon atau germanium.

Diambil sendiri, ini menyesatkan, karena kisi terdiri dari atom logam yang menempati posisi kisi kubik (fcc) yang berpusat

pada wajah dengan kisi-kisi konstanta afilm, di mana lubang tetrahedral ditempati oleh atom oksigen.

Oleh karena itu, ketidakcocokan kisi akan identik untuk ketiga hubungan epitaxial, yaitu, (100)//(100), (110)//(110), dan (111)//(111). Semua kombinasi lainnya melanggar pencocokan simetri. Namun, pertumbuhan LNO didasarkan pada pengendapan molekul oksida logam. Karena adanya obligasi Ln-O yang sangat ionik dalam kombinasi dengan kekuatan ikatan yang tinggi dari obligasi Si-O yang valenitas, kita dapat berasumsi bahwa antarmuka didominasi oleh obligasi Si- O-Ln. Oleh karena itu, pencocokan atom oksigen adalah parameter penting.



**Gbr. 2. Keselarasan $\text{Ln}_2\text{O}_3(110)//\text{Si}(001)$ (secara skematis):
 1 : 1 pencocokan terjadi di sepanjang satu arah. Di arah lain,
 ada sekitar 3 : 2 hubungan yang cocok. Dua jenis domain
 berorientasi (110) dimungkinkan, dengan dua orientasi
 dalam bidang orthogonal**

Struktur fluorit kalsium kristalografi lengkap juga dapat dijelaskan oleh dua kisi logam dan oksigen yang tidak identik.

Pengaturan atom oksigen membentuk kisi kubik sederhana dengan konstanta kisi afilm / 2. Dengan demikian, kondisi pencocokan yang menarik (Gbr. 2) untuk pertumbuhan epitaxial adalah relasi $\text{LnO}_2(110)[-110]//\text{Si}(001)[010]$. Dalam hal ini, hampir 1 : 1 pencocokan harus terjadi di sepanjang satu arah. Ke arah lain, akan ada sekitar 3 : 2 hubungan yang cocok. Lapisan yang ditanam dalam orientasi ini dapat ada dengan dua orientasi orthogonal dalam bidang (ditemukan secara eksperimental untuk berbagai macam oksida logam biner pada $\text{Si}(001)$). Karena rotasi 45° dari (110) bidang relatif terhadap substrat, ketidakcocokan untuk pencocokan 1 : 1 identik dengan yang ditunjukkan dalam Gbr. 2. Untuk struktur fluorit kalsium (LnO_2), namun, relasi 3 : 2 mengarah pada ikatan oksigen tak jenuh yang akan membuat biaya antarmuka tambahan. Oleh karena itu, heterostruktur $\text{Ln}_2\text{O}_3(110)//\text{Si}(001)$ (dengan oksida logam yang memiliki struktur bixbyite) menguntungkan karena kandungan oksigen yang lebih rendah dalam struktur itu.

Untuk aplikasi dalam proses fabrikasi perangkat, semua oksida lanthanide yang menunjukkan lebih dari satu keadaan valensi (+3 dan +4) bukanlah pilihan terbaik sebagai bahan epitaxial high- κ karena koeksistensi fase dengan kandungan oksigen yang berbeda. Misalnya, cerium(IV) oksida (CeO_2) dapat melepaskan oksigen dalam kondisi pengurangan membentuk serangkaian berkurangnya oksida dengan stoichiometric cerium(III) oksida (Ce_2O_3) sebagai produk akhir, yang pada gilirannya dengan mudah mengambil oksigen dalam kondisi pengoksidasi, mengubah cerium (III) oksida kembali ke CeO_2 . Transisi reversibel ini telah dipelajari dalam sejumlah karya teoritis. Dalam [7], para penulis menunjukkan bagaimana

proses pembentukan oksigen-lowongan difasilitasi dengan cara yang paling penting dengan menangkap dua elektron secara bersamaan ke dalam perangkap tingkat f lokal pada dua atom cerium, yang oleh karena itu mengubah valensi mereka dari +4 ke +3. Selain itu, struktur mixed valence-state yang stabil dapat terjadi untuk beberapa LnOs. Misalnya, Pr_6O_{11} adalah fase yang paling stabil untuk praseodymium oksida [5, 6].

Semua oksida lanthanide yang hanya menampilkan satu keadaan valensi lebih mudah ditangani karena tidak adanya transisi antara fase dengan kandungan oksigen yang berbeda. Berdasarkan argumen itu, kami akan memfokuskan diskusi kami terutama pada oksida lanthanide (III) (terjadi sebagai Ln_2O_3).

7.3 Hasil untuk Pertumbuhan Oksida Rare Earth yang Berbeda pada Silikon

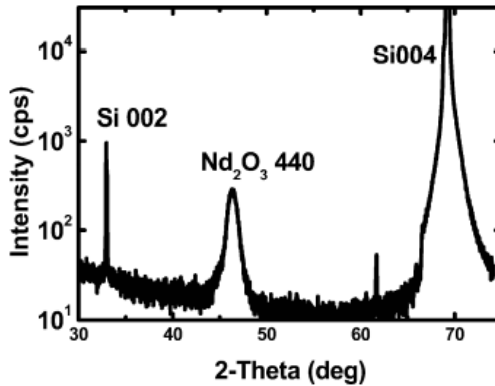
Eksperimental

Sebagai berikut, kami akan membandingkan hasil untuk pertumbuhan MBE tiga LNO, yaitu Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , dan Gd_2O_3 . Semua eksperimen dilakukan dalam sistem vakum ultra-tinggi multi-chamber (Instrumen DCA) yang mampu menangani 8 wafer. Sistem ini mencakup pertumbuhan, anil, dan ruang analisis yang terhubung oleh sistem transfer vakum ultra-tinggi (UHV). Lapisan ditanam pada substrat Si(001) dan Si(111). Substrat dibersihkan ex situ menggunakan sebagai langkah terakhir diencerkan HF etch ($\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$) diikuti dengan bilas pengenceran, dan kemudian segera dimasukkan ke dalam sistem vakum. Substrat dianilkan dalam situ untuk mengubah struktur permukaan hidrogen awal yang

dihentikan (1×1) menjadi suprastruktur (2×1), menunjukkan permukaan yang bersih dan tertata dengan baik. Tersedia secara komersial, bahan Ln_2O_3 granular menguap menggunakan evaporator sinar elektron. Suhu pertumbuhan berada di kisaran 800 K hingga 1000 K. Tingkat pertumbuhan khas adalah 0,05 nm/s hingga 0,01 nm/s. Struktur permukaan dan lapisan dievaluasi selama pertumbuhan oleh RHEED.

Setelah pertumbuhan, wafer dipindahkan ke ruang analisis XPS tanpa meninggalkan UHV. Radiasi Al $K\alpha$ non-monokromatis ($h\nu = 1486,6$ eV) digunakan untuk eksitasi fotoelektron. Semua wafer yang diukur beralasan listrik untuk menghilangkan efek pengisian daya selama pengukuran jangka panjang. Untuk meminimalkan ketidakpastian eksperimental yang terkait dengan variasi energi yang disebabkan oleh ketidakstabilan spektrometer dan untuk meningkatkan rasio sinyal terhadap kebisingan, data XPS dikumpulkan dengan berulang kali memindai silikon, lanthanide, dan tingkat oksigen. Prosedur dekonvolusi multipeak Gaussian digunakan untuk mengekstrak posisi garis dan intensitas yang tepat.

Ketebalan lapisan diukur *ex vacuo* oleh reflektivitas sinar-X (XRR) menggunakan diffractometer kristal tunggal standar dengan grafit monokromator di depan detektor. Lapisan juga ditandai dengan X-ray diffraction (XRD) ($\theta/2\theta$, ω dan Φ -scan) dan transmisi mikroskopi elektron (TEM), yaitu, gambar penampang resolusi tinggi dan tampilan rencana yang dikombinasikan dengan difraksi *area/selected area diffraction* (SAD) yang dipilih.



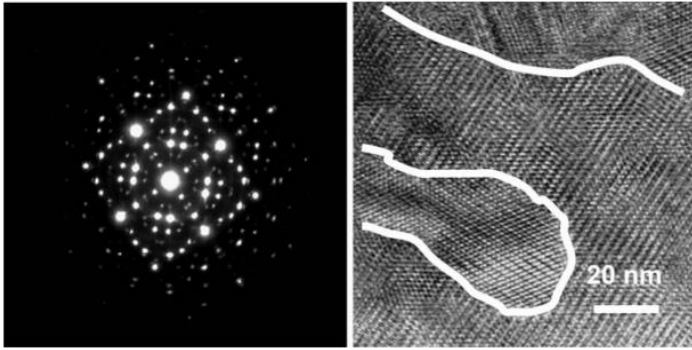
Gbr. 3. Pemindaian $\theta/2\theta$ X-ray khas dari film Nd_2O_3 13,0 nm, tumbuh pada substrat Si(001). Selain puncak Si, hanya ada satu puncak dalam pemindaian jangkauan yang luas

Pertumbuhan Epitaxial pada Si(100)

Baru-baru ini, kami melaporkan hasil menggunakan pertumbuhan MBE kristal praseodymium oksida (sebagai Pr_2O_3 dalam struktur bixbyite) pada substrat Si(001) [8, 9]. Seperti yang diprediksi, Pr_2O_3 ditemukan tumbuh sebagai domain kristal tunggal (110), dengan dua orientasi dalam pesawat orthogonal [8]. Juga untuk dua LnO lainnya, kami menemukan orientasi kristal dan pembentukan domain yang sama. Gambar 3 menunjukkan pemindaian $\theta/2\theta$ khas lapisan Nd_2O_3 tebal 13,0 nm yang ditanam pada substrat Si(001). Selain puncak Si, hanya ada satu puncak dalam pemindaian jangkauan yang luas. Intensitas puncak difraksi ini meningkat, dan lebar puncak menurun, dengan ketebalan lapisan yang meningkat, menunjukkan bahwa puncaknya berasal dari

overlayer. Jarak lapisan, ditentukan dari posisi puncak, setuju dengan baik dengan difraksi (440) Nd_2O_3 dalam struktur bixbyite. Struktur domain orthogonal kristal lapisan terlihat jelas dalam mikrogram TEM tampilan rencana Nd_2O_3 pada Si(001) (Gbr. 4). Hal ini selanjutnya dikonfirmasi oleh pola difraksi elektron pada sampel tampilan rencana Fig. 4. Semua titik dapat ditafsirkan dengan superposisi pola Si(001), dua pola $\text{Nd}_2\text{O}_3(110)$ diputar secara azimuthally oleh 90° , dan beberapa difraksi [10]. Pengamatan RHEED selama pertumbuhan menunjukkan pertumbuhan layer-by-layer yang halus hanya dengan ketebalan terbatas (≈ 10 nm) untuk ketiga bahan. Untuk lapisan yang lebih tebal, kami mengamati transisi ke pertumbuhan tiga dimensi.

Penyelidikan yang berbeda menunjukkan bahwa terjadinya dua domain orthogonal tersebut disebabkan oleh nukleasi di teras tetangga dengan baris Si dimer (2×1 rekonstruksi) tegak lurus satu sama lain [11]. Dengan demikian, orientasi domain berkorelasi dengan langkah permukaan monoatomik. Domain dengan orientasi yang berbeda hampir dapat dicegah dengan penggunaan substrat sekitar 4° salah langkah. Permukaan yang salah, mengekspos langkah permukaan lapisan atom ganda, sehingga memberi Si ~ 8 nm dengan orientasi dimer yang sama. Lapisan Gd_2O_3 domain tunggal telah direalisasikan pada sekitar substrat [12].



Gbr. 4. Difraksi elektron (kiri) dan mikrograf TEM tampilan rencana (kanan) dari lapisan Nd_2O_3 tebal 11 nm yang ditanam pada $\text{Si}(001)$.

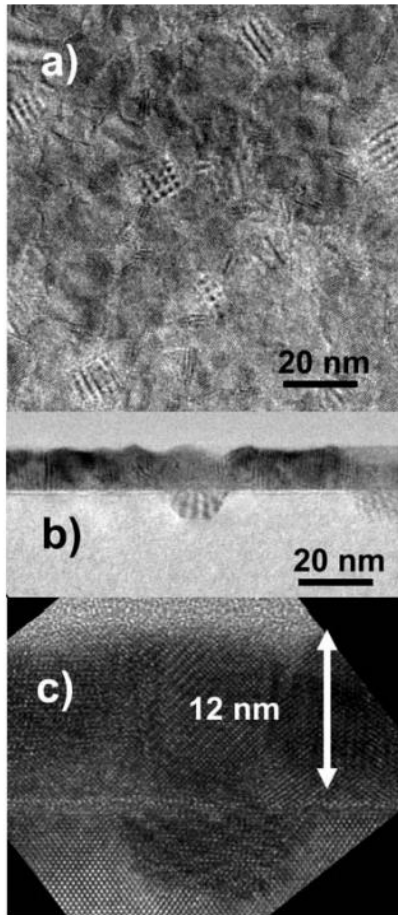
Pertumbuhan Epitaxial pada $\text{Si}(111)$

Pada $\text{Si}(111)$, kami memperoleh pertumbuhan epitaxial sempurna dari Hexagonal Pr_2O_3 [13]. Kami juga menemukan bahwa transisi fase terjadi selama anil lapisan yang ditanam di N_2 di bawah suhu pertumbuhan. Lapisan anil menampilkan struktur kubik isomorfik untuk mangan oksida, (111) berorientasi tetapi 180° diputar (orientasi "B") tentang permukaan $\text{Si}(111)$ normal ("A"). Untuk Gd_2O_3 , tidak ada struktur heksagonal yang diketahui. Nd_2O_3 dan Gd_2O_3 sudah tumbuh dalam struktur kubik. Selain itu, lapisan Ln_2O_3 yang ditanam pada $\text{Si}(111)$ dapat ditumbuhi silikon secara epitaxial. Kami menemukan orientasi khas "ABA" untuk tumpukan $\text{Si}/\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{Si}(111)$ epitaxial (Gbr. 5).

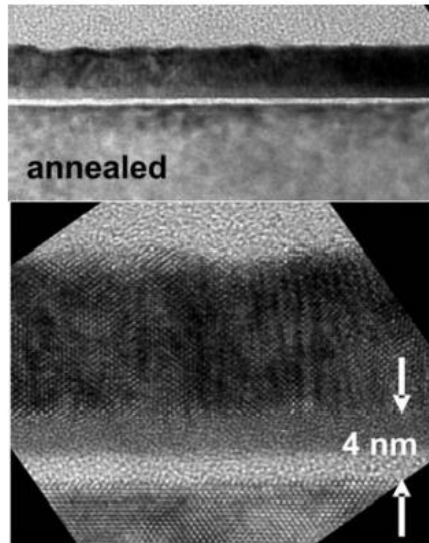
Heteroepitaxy yang berhasil ditunjukkan dari tumpukan tersebut membuka pintu ke berbagai teknologi perangkat baru dengan fungsionalitas dan fleksibilitas yang ditingkatkan, seperti perangkat terowongan baru.

Stabilitas Antarmuka

Lapisan Nd_2O_3 yang tumbuh di bawah kondisi vakum ultra-tinggi pada $\text{Si}(001)$ diselidiki dengan TEM (Gbr. 6). Dalam mikrograf penampang, kami dengan jelas menemukan inklusi kristal dengan antarmuka memperluas beberapa nanometer ke substrat Si. Selain itu, kekosongan ditemukan dalam lapisan seperti itu. Selain itu, mikrograf tampilan rencana menunjukkan pinggir khas Moire yang berasal dari inklusi ini. Berdasarkan evaluasi terperinci dari hasil TEM, kita dapat mengidentifikasi struktur kristalografi inklusi ini agar identik dengan struktur NdSi_2 tetragonal yang diketahui. Inklusi siliida seperti itu muncul bahkan pada suhu pertumbuhan serendah mungkin ($550\text{ }^\circ\text{C}$) yang diperlukan untuk pertumbuhan epitaxial yang baik. Setelah anil dalam atmosfer yang mengandung oksigen, inklusi siliida menghilang, namun, dan lapisan antarfase amorf dan daerah dalam lapisan muncul (Gbr. 7).



Gbr. 6. Investigasi TEM terhadap lapisan Nd_2O_3 setebal 12 nm yang ditanam di $\text{Si}(001)$. (a) mikrograf tampilan pesawat, memperlihatkan pinggiran Moire yang diucapkan; (b) dan (c) mikrograf crosssectional dengan pembesaran berbeda yang menunjukkan pembentukan inklusi antarfisial kristal

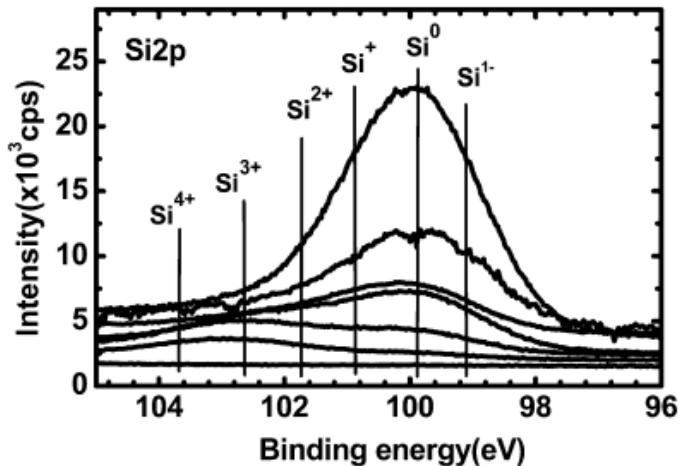


Gbr. 7. Mikrograf TEM penampang dari sampel yang sama ditunjukkan dalam Gbr. 5, tetapi setelah anil dalam nitrogen (2×10^{-2} mbar, 600 °C/10 menit). Pembentukan lapisan interfacial amorf terlihat

Kami menemukan pembentukan serupa inklusi siliida antarfacial juga untuk oksida lanthanide yang diselidiki lainnya. Pengamatan ini mirip dengan hasil terbaru untuk pertumbuhan dan eksperimen anil lapisan HfO_2 dan Al_2O_3 pada Si yang tumbuh di bawah UVH atau kondisi oksigen-miskin [14–17].

Kami menerapkan RHEED dan XPS untuk menyelidiki antarmuka $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (001) dan pembentukan lapisan selama pertumbuhan epitaxial. Proses pertumbuhan terganggu

beberapa kali untuk mentransfer wafer ke ruang analisis XPS tanpa meninggalkan lingkungan UHV. Dengan menggunakan pendekatan seperti itu, kami menyelidiki berbagai lapisan Ln_2O_3 yang ditanam di $\text{Si}(001)$ [18]. Di sini, kita akan membahas perilaku khas untuk Nd_2O_3 ; hasil utama pada prinsipnya juga untuk lapisan Ln_2O_3 lainnya. Gambar 8 merangkum hasil XPS untuk spektrum corelevel Si-2p untuk lapisan dengan ketebalan yang berbeda. Untuk lapisan dengan ketebalan di bawah 1 nm, kami menemukan bahwa Si menunjukkan terutama puncak yang sesuai dengan elemental Si (status SiO). Namun, spektra menunjukkan perluasan yang signifikan ke sisi energi rendah (khususnya terlihat pada spektrum kedua), menunjukkan munculnya keadaan ikatan Si1- karena pembentukan ikatan seperti siliida. Spektra untuk lapisan dengan ketebalan di atas 1 nm menunjukkan puncak tambahan pada energi pengikatan yang lebih tinggi, tetapi masih lebih rendah dari yang diharapkan untuk formasi SiO_2 . Kami menghubungkan puncak ini dengan ikatan seperti silikat [18].



Gbr. 8. Spektra XPS tingkat inti Si-2p untuk lapisan Nd₂O₃ dari berbagai ketebalan. Ketebalan lapisan meningkat secara stepwise dari $\approx 0,5$ nm (spektra atas) menjadi 3 nm (lapisan #6). Spektrum terendah diambil untuk lapisan tebal 6 nm. Garis lurus menunjukkan keadaan ikatan Si yang berbeda

Dari de-konvolusi spektra individu yang dikombinasikan dengan spektra O 1s dan Nd 3d_{5/2} yang sesuai, kami mengekstrak perilaku berikut selama pembentukan antarmuka: pada tahap awal pertumbuhan, silikon terutama terikat pada neodmium (ikatan seperti siliida). Selama pertumbuhan lebih lanjut, jumlah obligasi seperti silikat (Si-O-Nd) meningkat pada awalnya, terlihat juga oleh pergeseran sinyal O 1s ke energi yang lebih tinggi, sebelum puncak yang berasal dari Nd-O-Nd mengikat di Nd₂O₃ menjadi

mendominasi. Tidak ada indikasi formasi SiO_2 . Untuk lapisan kedua, kami mengamati pergeseran Nd $3d_{5/2}$ ke energi pengikatan yang lebih rendah, seperti yang diharapkan jika ikatan menjadi seperti logam. Perilaku itu bersama dengan pergeseran yang diamati dalam spektra Si dan O dapat dijelaskan hanya dengan pertukaran oksigen yang terikat ke silikon oleh neodmium atau dengan pergerakan atom oksigen dari situs antarmuka Si-O-Nd ke dalam lapisan selama tahap awal pertumbuhan. Untuk lapisan yang lebih tebal, kami mengamati penampilan energi yang lebih tinggi (lingkungan kaya oksigen) dan keadaan ikatan Si energi rendah (kurang oksigen) dalam konfigurasi ikatan seperti silikat. Dengan demikian, jumlah negara bagian di lingkungan kaya oksigen meningkat dengan ketebalan lapisan. Konfigurasi ikatan yang berbeda seperti itu dapat muncul dalam berbagai jenis silikat. Ln_2SiO_5 , misalnya, mengandung satu atom oksigen dalam konfigurasi Ln-O-Ln, sedangkan $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mengandung satu atom oksigen dalam konfigurasi Si-O-Si, menimbulkan rasio yang berbeda dalam keadaan ikatan Si dan, oleh karena itu, juga ke pergeseran energi ikatan 2p yang diukur [19, 20].

Untuk pertumbuhan epitaxial Ln_2O_3 oksida, antarmuka yang terkontrol dengan baik dan rekayasa pertumbuhan berikutnya diperlukan untuk mencapai sifat listrik yang diperlukan. Munculnya inklusi siliida tampaknya menjadi kelemahan serius untuk aplikasi κ tinggi di masa depan. Namun, pembentukan dan stabilitas fase seperti siliida tergantung pada potensi kimia oksigen [21]. Mempertimbangkan tekanan parsial oksigen yang rendah dalam kondisi UHV (seperti yang digunakan dalam pertumbuhan MBE konvensional), potensi kimia oksigen dapat menjadi negatif. Dengan demikian,

pembentukan siliida akan disukai daripada pembentukan oksida. Itu adalah salah satu poin paling penting untuk pertumbuhan lapisan dielektrik, karena pertumbuhan siliida dapat berlanjut selama kandungan oksigen tetap cukup rendah atau potensi kimia oksigen tetap sangat negatif. Ini terjadi lebih cepat di permukaan atau wilayah antarmuka di mana keseimbangan energi rusak, misalnya, karena stres.

Kesimpulannya, tekanan oksigen parsial selama pembentukan antarmuka dan selama pertumbuhan adalah parameter yang sangat penting. Sekali lagi, LnO dengan valensi tunggal menguntungkan karena tidak adanya proses pengurangan / oksidasi ulang tambahan seperti yang diamati, misalnya, untuk Pr_2O_3 . Kandungan oksigen yang terlalu rendah akan menyebabkan pembentukan inklusi siliida yang diamati. Sebaliknya, kandungan oksigen yang terlalu tinggi mungkin mengoksidasi permukaan Si, yang mengarah ke lapisan SiOx antarmuka rendah. Konsentrasi oksigen yang tersedia dapat dengan mudah dikontrol dengan menggunakan proses pertumbuhan MBE yang dimodifikasi. Kami menemukan bahwa pertumbuhan MBE di bawah tekanan parsial oksigen yang ditentukan 1×10^{-7} mbar selama pembentukan antarmuka dan / atau selama pertumbuhan berikutnya dapat mencegah segala jenis inklusi siliida dan pembentukan kekosongan. Di sisi lain, masih cukup rendah untuk menghindari pembentukan SiOx antarmuka. Ini membuat lapisan Ln_2O_3 epitaxial yang ditanam MBE kandidat yang sangat baik untuk aplikasi sebagai bahan high-k yang sangat tipis.

7.4 Outlook

Persyaratan material untuk dielektri gerbang alternatif sangat menantang untuk mencapai kinerja yang sebanding dengan SiO_2 . Pendekatan baru didasarkan pada pengembangan oksida logam epitaxial yang ditanam langsung pada permukaan silikon. Di sini, kami mempresentasikan hasil untuk oksida lanthanide yang ditanam MBE dengan komposisi Ln_2O_3 dalam struktur bixbyite kubik. Kami menunjukkan hasil eksperimental untuk pertumbuhan neodmium oksida kristal pada substrat Si. Pada permukaan berorientasi $\text{Si}(001)$, kristal Nd_2O_3 tumbuh sebagai domain berorientasi (110), dengan dua orientasi dalam pesawat orthogonal. Kami memperoleh pertumbuhan epitaxial yang sempurna dari kubik Nd_2O_3 pada substrat $\text{Si}(111)$. Lapisan-lapisan ini dapat ditumbuhkan secara epitaxial dengan silikon.

MBE dikenal karena kemampuannya yang unggul dalam teknik tingkat atom dan kontrol antarmuka, dan merupakan salah satu teknik yang sedang diselidiki untuk pertumbuhan epitaxial berbagai bahan κ tinggi. Pengembangan bahan epitaxial high- κ yang sesuai membutuhkan pemahaman terperinci tentang semua proses selama pembentukan antarmuka dan pertumbuhan berikutnya. Berdasarkan pemahaman itu, seluruh prosedur pertumbuhan harus disesuaikan. Lapisan yang ditanam oleh tampilan proses MBE yang dimodifikasi dengan tepat sifat listrik yang sangat menjanjikan [22]. Ini membuat lapisan epitaxial Ln_2O_3 kandidat yang sangat baik untuk aplikasi sebagai bahan high- κ yang sangat tipis.

Daftar Pustaka

- [1] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, E. L. Garfunkel: Ultrathin (< 4 nm) SiO₂ and Si–O–N gate dielectric layers for silicon microelectronics: understanding the processing, structure, and physical and electrical limits, *J. Appl. Phys.* 90, 2057 (2001)
- [2] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony: High-k gate dielectrics: current status and material properties consideration, *J. Appl. Phys.* 89, 5243 (2001)
- [3] K. J. Hubbard, D. G. Schlom: Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon, *J. Mater. Res.* 11, 2757 (1996)
- [4] D. P. Norton: Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials, *Mat. Sci. Eng. R* 43, 139 (2004)
- [5] G. V. Samsonov (Ed.): *The Oxide Handbook*, 2nd ed. (IFI/Plenum, New York 1982)
- [6] G. Y. Adachi, N. Imanaka: The binary rare earth oxides, *Chem. Rev.* 98, 1479 (1998)
- [7] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, B. Johansson: Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria, *Phys. Rev. Lett.* 89, 166601 (2002)
- [8] H. J. Osten, J. P. Liu, E. Bugiel, H. J. Muessig, P. Zaumseil: Growth of crystalline praseodymium oxide on silicon, *J. Cryst. Growth* 235, 229 (2002)

[9] A. Fissel, H. J. Osten, E. Bugiel: Towards understanding epitaxial growth of alternative high-k dielectrics on Si(001): application to praseodymium oxide, J. Vac. Sci. Technol. B 21, 1765 (2003)

[10] E. Bugiel, J. P. Liu, H. J. Osten: TEM investigation of epitaxial praseodymium oxide on silicon, Inst. Phys. Conf. Ser. 169, 411 (2001)

BAB 8

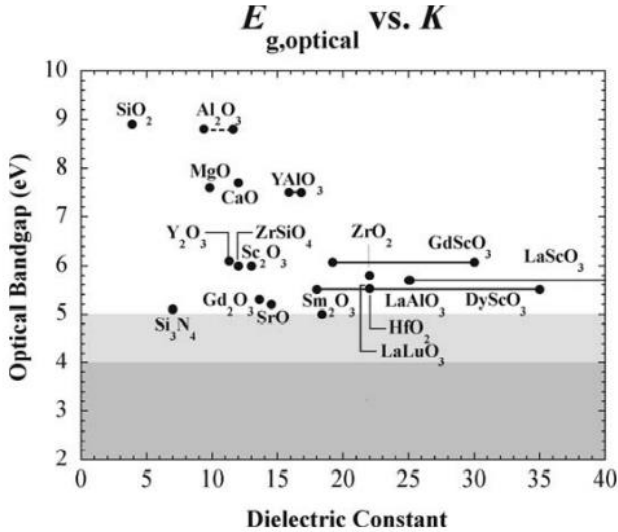
Fabrikasi dan Karakterisasi Film Tipis Rare Earth Scandate Disiapkan dengan Pulsed Laser Deposition (PLD)

8.1 Pendahuluan

Oksida berbasis rare earth adalah kandidat penting dalam diskusi untuk menggantikan SiO_2 sebagai dielektrik gerbang dalam MOSFET berskala tinggi. Keharusan penggantian dapat dilihat dalam frasa "Ketersediaan awal dielektrik tinggi-k yang layak diproduksi adalah salah satu tantangan sulit dalam integrasi proses untuk MOSFETs yang sangat berskala, dan perlu untuk memenuhi kebocoran gerbang yang ketat dan persyaratan kinerja" [1] yang diambil dari pembaruan 2004 dari Roadmap Teknologi Internasional untuk Semikonduktor. Ini mengungkapkan urgensi untuk menemukan dielektrik tinggi yang sesuai untuk teknologi CMOS untuk mengikuti Hukum Moore dalam waktu dekat.

Banyak kandidat untuk dielektrik tinggi telah diselidiki selama beberapa tahun terakhir, seperti Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 , LaAlO_3 , SrZrO_3 , atau HfO_2 [2], tetapi tidak satu pun dari mereka tampaknya memenuhi semua persyaratan (lihat Gbr. 1). Ini adalah izin yang cukup tinggi, bandgap besar dan offset band, stabilitas termodinamika yang bersentuhan dengan silikon hingga 1000°C , morfologi film yang baik, kualitas antarmuka Si/dielektrik yang tinggi, kompatibilitas dengan bahan lain yang digunakan dalam proses CMOS dan dengan proses itu sendiri, dan keandalan jangka panjang film [3]. Bahan yang paling sering diselidiki, HfO_2 , yang mungkin akan dimasukkan

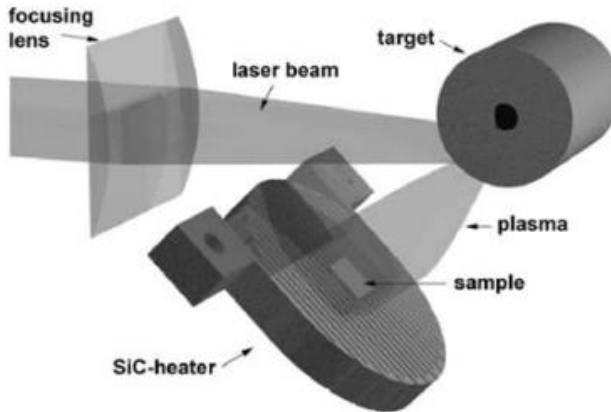
ke dalam produksi perangkat mikroelektronik, misalnya, memiliki suhu rekristalisasi rendah sekitar 700 °C, yang membatasi anggaran termal dalam proses CMOS. Beberapa kandidat high-k baru lainnya juga terlihat di Gambar 1.



Gbr. 1. Bandgap optik versus konstanta dielektrik dari beberapa dielektrik tinggi [2]. Tiga bahan scandate berbeda ditambahkan

Bahan RE₂ScO₇ (RE = Dy, Gd dan La) memiliki bandgap optik besar 5,5 hingga 6 eV dan tensor dielektrik anisotropik sesuai dengan orientasi kristal mereka. Misalnya, untuk Gd₂ScO₇ κ dalam arah a dan b dari sel unit orthorhombic adalah 19 dan di arah c 30 [4]. Selain itu, bahan scandate ini diprediksi akan stabil bersentuhan dengan silikon, seperti halnya HfO₂, hingga suhu setidaknya 700 °C [2].

Untuk menyelidiki sifat fisik dari film tipis oksida berbasis rare earth tersebut, diperlukan teknik pengendapan yang sesuai yang dapat digunakan untuk menyiapkan film tipis dari bahan-bahan ini. Teknik MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) yang biasanya digunakan dalam proses mikroelektronik membutuhkan prekursor untuk setiap elemen yang akan disimpan, yang harus menunjukkan stabilitas yang cukup selama pertumbuhan film tipis. Namun, prekursor stabil untuk bahan REScO_3 tidak diketahui hingga sekarang, jadi saat ini, MOCVD tidak dapat digunakan. Di sisi lain, sputtering adalah metode deposisi yang mapan untuk pertumbuhan film logam dan multilayer. Juga biner oksida tipis film ditanam dengan kesempurnaan tinggi dengan sputtering, tetapi untuk bahan multi-komponen optimalisasi kondisi pertumbuhan memakan waktu. Penyaringan cepat tidak mungkin dilakukan. Sebagai contoh ketiga, molecular beam epitaxy (MBE) adalah teknik terkenal yang berhasil digunakan untuk pertumbuhan film tipis oksida epitaxial, tetapi sangat kompleks dan karenanya juga memakan waktu untuk menetapkan dalam proses [5–7]. Teknik cepat dan layak untuk melakukan penyaringan material adalah teknik pengendapan laser pulsa (PLD) yang telah digunakan untuk pekerjaan ini. Booming PLD dimulai dengan pertumbuhan epitaxial film tipis superkonduktor suhu tinggi [4, 8, 9].



Gbr. 2. Gambar skematik geometri pengendapan laser pulsa khas

8.2 Pulsed Laser Deposition

Sketsa pengaturan PLD khas ditampilkan di Gbr. 2. Sinar laser berenergi tinggi difokuskan pada target untuk menyerap bahan darinya. Biasanya, sinar laser excimer pulsa dengan panjang gelombang $\lambda = 248 \text{ nm}$ digunakan. Energi satu pulsa laser dapat bervariasi dalam kisaran 400 mJ hingga 1,2 J dengan lebar pulsa 25 ns. Sinar laser difokuskan melalui lensa ke permukaan target. Tergantung pada area fokus, ini menghasilkan kepadatan energi di kisaran 1,5 hingga 5 J cm^{-2} . Daya optik sinar laser berkisar hingga 0,2 GW cm^{-2} , dihitung dari lebar pulsa dan area fokus 0,1 $\cdot 2 \text{ cm}^2$. Karena kekuatan yang sangat besar ini dan periode interaksi yang singkat, ablasi laser adalah proses non-keseimbangan. Plasma dihasilkan yang mengandung spesies yang dikeluarkan dari target. Proses

ini memungkinkan transfer stoichiometric dari bahan target ke substrat, yang merupakan salah satu keuntungan utama dari pengendapan laser pulsa dibandingkan dengan teknik lain.

Bahan curah keramik serta kristal tunggal dapat digunakan sebagai bahan target. Biasanya, substrat ditempatkan pada pemanas untuk menerapkan suhu tinggi selama pertumbuhan film tipis. Ini diperlukan untuk memungkinkan pertumbuhan epitaxial pada bahan substrat yang sesuai. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tumbuh di $\text{SrTiO}_3(100)$ adalah salah satu contoh untuk pertumbuhan epitaxial film oksida yang disimpan dari target stoichiometric kompleks [4, 8, 9]. Karena sistem pengendapan laser pulsa tidak memerlukan kondisi vakum ultra-tinggi untuk pertumbuhan film tipis oksida, pemrosesan cepat dimungkinkan. Untuk detail selengkapnya tentang teknik pengendapan laser pulsa [10].

Dalam sistem PLD kami digunakan untuk pertumbuhan film tipis REScO_3 , target silinder digunakan. Permukaan yang disinerasi dari target bukanlah pesawat. Kami menggunakan amplop target silinder dalam kombinasi dengan fokus garis untuk mendapatkan prem plasma besar yang diinduksi laser. Namun, area deposisi seragam dalam pengaturan ini terbatas pada $10 \cdot 10 \text{ mm}^2$. Target diputar di sekitar sumbunya untuk memastikan penghapusan bahan target yang homogen dari waktu ke waktu. Bahan target scandate dibuat dengan mencampur 99,99 % oksida stoichiometric murni (Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , La_2O_3 dan Sc_2O_3) bubuk dengan penggilingan bola. Bubuk yang dihasilkan ditekan dan diinter pada $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ di udara selama 12 jam. Untuk memanaskan substrat ke suhu tinggi selama pengendapan, itu ditempatkan pada pemanas SiC-meander bermesin kawat-EDM. Pemanas resistif ini

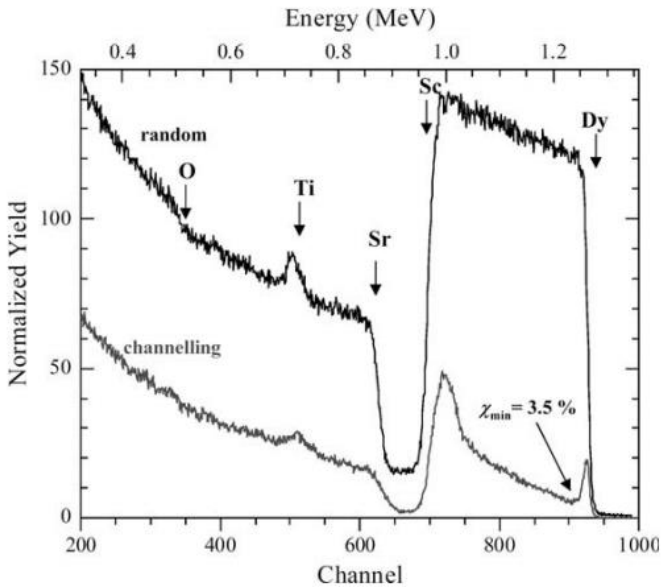
mencapai suhu hingga 1000 °C dalam 5 menit dalam lingkungan oksigen 1 mbar. Untuk pertumbuhan film tipis, ini memungkinkan waktu pemrosesan yang singkat. Biasanya, untuk pertumbuhan epitaxial film tipis RE₂ScO₇, SrTiO₃(100) digunakan sebagai bahan substrat.

8.3 Film Epitaxial

Struktur kristal bahan RE₂ScO₇ berorasi orthorhombic dengan kelompok antariksa Pbnm(62). Parameter kisi, izin, dan nilai bandgap optik dari bahan massal (kristal tunggal atau polikristalin) tercantum dalam Tabel 1 [11,12]. Dibandingkan dengan parameter kisi silikon ($a = 5,43 \text{ \AA}$), DyScO₃ cocok dengan yang terbaik untuk permukaan substrat Si(100), mungkin memungkinkan untuk menumbuhkan film epitaxial pada silikon. Untuk membandingkan sifat-sifat film tipis RE₂ScO₇ dengan kristal tunggal, film epitaxial ditanam pada substrat oksida singlecrystalline. Film-film tersebut disimpan pada suhu substrat mulai dari suhu kamar hingga 1000 °C. Tekanan oksigen khas selama deposisi adalah $0,2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Target untuk substrat jarak diukur 5 cm dan kepadatan energi biasanya 5 J cm^{-2} . Struktur kristal film tipis diselidiki menggunakan spektrometri backscattering Rutherford dalam mode acak dan channelling (RBS/C) ($1,4 \text{ MeV He}^+$), dan 3- dan 4-lingkar X-ray diffractometry (XRD). Pengukuran C-V dilakukan untuk karakterisasi listrik.

Tabel 1. Properti dari beberapa kristal tunggal REScO₃. Parameter kisi, permittivity κ dan bandgaps optik yang dikenal

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	κ	E_g (eV)
DyScO ₃	5.440	5.714	7.887	19–35	5.5
GdScO ₃	5.488	5.746	7.934	19–30	5.9
LaScO ₃	5.678	5.787	8.098	25–68	Unknown



Gbr. 3. RBS/pengukuran channelling dari film DyScO₃ epitaxial tebal 250 nm yang ditanam di SrTiO₃(100). Hasil minimum 3,5 % mengungkapkan kualitas yang baik dari film yang ditanam secara epitaxially. Pengukuran dilakukan menggunakan 1.4 MeV He⁺

Dalam Gambar 3, spektra RBS/C dari film tipis Epitaxial DyScO₃ tumbuh pada suhu substrat T = 900 °C ditampilkan. Menggunakan program RUMP2, banyak karakteristik dapat berasal dari spektrum terukur dan simulasinya. Transfer stoichiometric dari bahan target ke film tipis diverifikasi. Dalam akurasi pengukuran, rasio Dy : Sc adalah 1 : 1. Transfer stoichiometric ini berlaku juga untuk dua bahan lainnya. Ketebalan film ini adalah 250 nm dengan variasi 5% di atas area sampel. Nilai hasil minimum $\chi_{min} = 3,5 \%$ menunjukkan kualitas kristal yang baik dari film yang ditanam di SrTiO₃(100). Pengukuran pada film tipis LaScO₃ tumbuh pada T = 900 °C menghasilkan $\chi_{min} 2,5 \%$. θ XRD θ -2 θ yang dilakukan pada film LaScO₃ yang tumbuh pada suhu yang berbeda ditampilkan di Gbr. 4. Pada 500 °C, hanya 100 pantulan substrat SrTiO₃(100) yang digunakan (ditandai dengan tanda bintang) yang diamati. Mulai dari 600 °C, serangkaian refleksi kedua muncul dan dapat diidentifikasi sebagai pantulan hk0 dari struktur REScO₃ orthorhombic kembar dengan panjang sumbu b 5,84 °A. Φ -scan dari refleksi 226 memverifikasi struktur kembar, karena empat pantulan luas alih-alih dua diukur. Pengukuran yang dilakukan pada sampel miring memberikan akses ke sumbu c dengan panjang c = 8,06 °A. Film yang ditanam di T = 900 °C menunjukkan tingkat kesempurnaan yang tinggi, ditunjukkan dengan lebar kurva goyang 0,1° FWHM yang diukur pada pantulan 220.

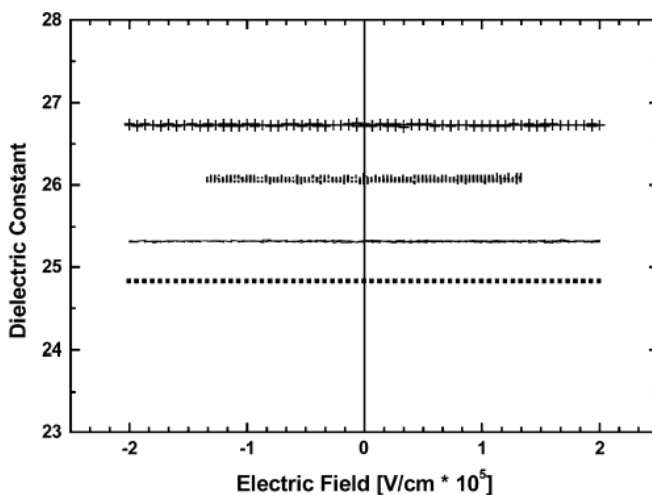
Pertumbuhan epitaxial LaScO₃ pada Si(100) juga dapat ditunjukkan. Deposisi langsung pada silikon tidak mungkin terjadi karena SiO₂ asli di permukaan substrat, tetapi menggunakan lapisan penyangga SrTiO₃ epitaxial yang ditanam dengan MBE [5], deposisi epitaxial layak. Pengukuran

RBS/C dari sebuah film tumbuh pada 800 °C ditampilkan di Gbr. Film ini memiliki $\chi_{\text{min}} = 3,5\%$ yang sebanding dengan film yang ditanam di SrTiO₃(100). Lebar kurva goyang 0,6° FWHM yang diukur pada refleksi 220 sedikit lebih besar dari nilai yang diperoleh pada substrat oksida, tetapi kualitas lapisan penyangga SrTiO₃ yang mendasarinya membatasi kualitas film tipis.

Karakterisasi listrik dilakukan menggunakan peng analisis impedansi (Hewlett Packard 4192 A). Kapasitor logam-insulator-logam (MIM) didefinisikan dengan menggunakan lapisan SrRuO₃ epitaxial pada substrat SrTiO₃(100) sebagai elektroda bawah. Elektroda SrRuO₃ epitaxial juga disiapkan oleh PLD pada suhu 600 °C pada 0,15 mbar oksigen sekitar. Film-film REScO₃ ditanam di substrat ini di bawah kondisi pertumbuhan yang sama seperti untuk pertumbuhan pada substrat SrTiO₃ (100) murni. Berbagai elektroda atas melingkar emas untuk kapasitor disimpan oleh penguapan termal logam melalui topeng bayangan. Hasil karakterisasi listrik untuk film LaScO₃ setebal 105 nm epitaxial ditampilkan di Fig. 6. Sebaran kecil dalam hasil terlihat tergantung pada ukuran elektroda melingkar. Di bidang kelistrikan berkisar dari -2 hingga 2.10⁵ V cm⁻¹. Sebuah kapasitor 0.05 mm⁻² menunjukkan kapasitas sekitar 105 pF hampir independen dari frekuensi dari 10 kHz hingga 1 MHz, sesuai dengan κ konstanta dielektrik 25 hingga 27. Kerugian yang diamati sangat rendah: $\tan \delta$ berada di kisaran 0,004 (pada 10 kHz) hingga 0,03 (pada 1 MHz). Hasil serupa dicapai untuk DyScO₃ ($\kappa = 20-21$, $\tan \delta = 0,03-0,06$) dan GdScO₃ ($\kappa = 20$, $\tan \delta = 0,004-0,03$). Nilai κ ini sesuai dengan yang diukur pada kristal tunggal REScO₃ dalam bidang (110) [11].

Pengukuran arus kebocoran dilakukan menggunakan penganalisis parameter semikonduktor (Hewlett Packard 4155B). Nilai khas film dirangkum dalam Tabel 2. Arus kebocoran untuk film DyScO₃ berada di kisaran 0,67 nA pada tegangan terapan 2,6 V, sesuai dengan kepadatan saat ini 1,4 μAcm^{-2} di bidang kelistrikan 250 kVcm^{-1} .

Merangkum hasilnya, film tipis EPISCO₃ menunjukkan sifat yang menjanjikan. Nilai konstanta dielektrik sebanding dengan data singlecrystal dalam, arah b, dan LaScO₃ memiliki nilai yang sama tetapi sedikit lebih tinggi daripada DyScO₃ dan GdScO₃.



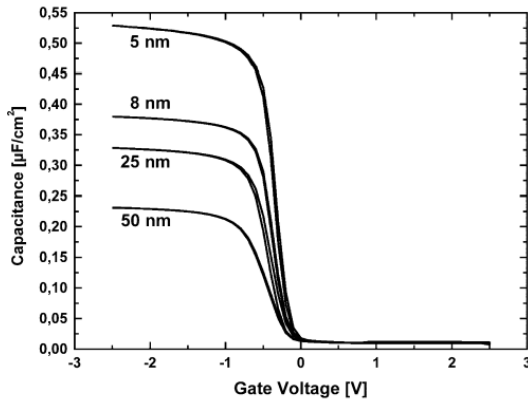
Gbr. 6. Konstanta dielektrik yang diekstrak dari pengukuran C-V dilakukan pada kapasitor area 0,1, 0,05, dan 0,025 mm^2

Table 2. Sifat epitaxial REScO₃ film tipis. Parameter kisi-kisi film tipis serta kebocoran saat ini I_{leak} dan bidang breakdown E_{bd}

	a, b (Å)	c (Å)	κ	I _{leak} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	E _{bd} (MV cm ⁻¹)
DyScO ₃	5.63	Unknown	20–21	1.4	0.25
GdScO ₃	5.70	7.88	20	0.85	1.2
LaScO ₃	5.84	8.06	25–27	6	0.6

8.4 Film Amorf

Setelah menyelidiki epitaxial REScO₃ film tipis yang memiliki sifat yang mirip dengan kristal tunggal, lapisan amorf dari bahan yang sama dianalisis. Film-film disiapkan dalam ambien oksigen $2 \cdot 10^{-3}$ mbar pada suhu substrat sekitar 500 °C baik pada Si(100) setelah IMEC basah bersih menghasilkan oksida kimia sekitar 0,8 nm ketebalan, atau pada Si(100) wafer ditutupi dengan SiO₂ asli. Pengukuran RBS pada film GdScO₃ setebal 50 nm yang ditanam pada substrat silikon dilakukan. Perbandingan dengan simulasi mengungkapkan lagi transfer stoichiometric dari bahan target ke substrat. Selain itu, tidak ada proses difusi (Si menjadi scandate atau sebaliknya) diamati, seperti yang diharapkan untuk bahan-bahan dan kondisi pertumbuhan ini [2]. Untuk menganalisis stabilitas termal dari film tipis scandate, sampel diselidiki oleh XRD suhu tinggi. Sampel dipanaskan secara berturut-turut hingga 1100 °C dan pemindaian XRD lengkap dilakukan setelah setiap 100 °C.



Gbr. 7. Pengukuran C-V pada Film DyScO₃ dengan berbagai ketebalan. Hanya histeresis kecil yang diamati

LaScO₃ mulai melakukan recrystallize pada 700 °C, yang merupakan perilaku yang mirip dengan HfO₂. DyScO₃ dan GdScO₃ tetap amorf hingga 1000 °C. Mulai dari 1100 °C, pemisahan fase diamati dan oksida elemen rare earth mulai mengkristal [13]. Nilai bandgap dan band offset (konduksi band dan valence band) ditentukan menggunakan pengukuran photoemission dan photoconductivity internal. Dalam keadaan amorf, ketiga bahan memiliki bandgap lebih tinggi dari 5,5 eV dan offset band untuk silikon $\Delta E_c = 2$ eV (band konduksi) dan $\Delta E_v = 2,5$ eV (pita valence), yang cukup untuk aplikasi sebagai gerbang alternatif oksida [14]. Sebagai kelemahan, negara-negara tambahan diamati yang mengurangi bandgap menjadi 4,5 eV. Namun, tidak jelas apakah negara-negara ini karena fase amorf atau lebih tepatnya ke sifat intrinsik DARI RESCO₃.

Penyelidikan AFM pada film tebal 20 nm menunjukkan kekasaran permukaan yang sangat rendah kurang dari 1 nm puncak ke lembah di atas area yang dipindai 2 μm oleh 2 μm . Untuk mengevaluasi sifat dielektrik dari film amorf MIS-kapasitor diproduksi mirip dengan MIM-stack. Tambahan membentuk anil gas (90 %N₂/10 %H₂) dilakukan selama 10 menit pada 550 °C. Dalam Fig. 7, kurva C-V film tipis DyScO₃ ditampilkan. Hanya histeresis kecil yang dapat dilihat, menunjukkan sejumlah kecil cacat dalam film tipis oksida. Juga, pergeseran tegangan pita datar kecil 0,2 V yang diekstraksi dari fit Hauser diukur [15]. Untuk mengekstrak nilai κ dari insulator yang dipelajari, kurva C-V kapasitor dianalisis. Gambar 8 menggambarkan EOT yang diperoleh (ketebalan oksida yang setara) vs kurva ketebalan fisik sampel DyScO₃ dan GdScO₃. Titik data eksperimental didistribusikan di sepanjang garis lurus dengan hanya sebar kecil. Dari kemiringan garis, nilai κ dapat diekstraksi. GdScO₃ dan DyScO₃ menunjukkan κ 20. LaScO₃ memiliki nilai yang sama [13]. Pengukuran pada film scandate amorf mengungkapkan bahwa scandates adalah kelas bahan yang menjanjikan untuk menggantikan SiO₂ sebagai dielektrik. Bandgap besar dan offset band serta konstanta dielektrik tinggi sebanding dengan HfO₂ ini. Stabilitas termal scandates bahkan lebih baik.

8.5 Ringkasan

Metode pengendapan laser berdenyut adalah metode yang cepat dan dapat diandalkan untuk menumbuhkan film tipis dari bahan berbasis RE oksida. Untuk kelas bahan yang menarik, rare earth scandates, pertumbuhan epitaxial pada SrTiO₃ (100) ditunjukkan. Sifat-sifat film tipis epitaxial sebanding dengan kristal tunggal. Untuk LaScO₃, tidak ada

kristal tunggal dengan ukuran besar yang tersedia untuk mengukur tensor dielektrik penuh, tetapi sifat dielektrik dari film tipis kristal yang baik menunjukkan nilai κ tinggi 25-27 dalam, arah b dari kisi kristal. Film-film amorf juga mengungkapkan sifat-sifat yang menguntungkan. DyScO_3 dan GdScO_3 tetap amorf hingga suhu anil $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dan menunjukkan bandgap dan offset band serupa dengan silikon seperti halnya HfO_2 . Konstanta dielektrik adalah sekitar 20. Singkatnya, hasil yang diperoleh dari film-film tipis ini menunjukkan properti yang menjanjikan dan mengubah scandates menjadi kemungkinan penggantian SiO_2 .

Daftar Pustaka

- [1] International technology roadmap for semiconductors: (2004)
- [2] D. G. Schlom, J. H. Haeni: A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics, MRS Bull. 27, 198 (2002)
- [3] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony: High- κ gate dielectrics: current status and materials properties considerations, J. Appl. Phys. 89, 5243 (2001)
- [4] J. Fröhlingendorf, W. Zander, B. Stritzker: Direct preparation of high-Tc superconducting films by laser ablation, Solid State Commun. 67, 965 (1988)
- [5] J. Lettieri: Critical Issues of Complex, Epitaxial Oxide Growth and Integration with Silicon by Molecular Beam Epitaxy, Ph.D. thesis, Pennsylvania State University (2002) URL www.etda.libraries.psu.edu/theses/approved/WorldWideIndex/ETD-202/
- [6] R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, E. D. Specht, D. E. Zelmon: Molecular beam epitaxy growth of epitaxial barium silicide, barium oxide, and barium titanate on silicon, Appl. Phys. Lett. 59, 782 (1991)
- [7] H. J. Osten, E. Bugiel, O. Kirfel, M. Czernohorsky, , A. Fissel: MBE growth and properties of epitaxial metal oxides for high- κ dielectrics, J. Cryst. Growth 278, 18 (2005)
- [8] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. MinLee, W. L. McLean, M. Croft: Preparation of

Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high Tc bulk material, Appl. Phys. Lett. 51, 619 (1987)

[9] B. Roas, L. Schultz, G. Endres: Epitaxial growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films by a laser evaporation process, Appl. Phys. Lett. 53, 1557 (1988)

[10] D. B. Chrisey, G. K. Hubler: Pulsed Laser Deposition of Thin Films (Wiley, New York 1984)

BAB 9

Komposisi Lapisan Film dan Antarmuka Rare Earth (Lu, Yb) Oksida yang Disimpan oleh ALD

9.1 Pendahuluan

Oksida rare earth (RE) baru-baru ini menarik minat baru sebagai kelas bahan yang berpotensi cocok sebagai dielektrik gerbang dalam teknologi logam-oksida semikonduktor komplementer canggih (CMOS), mereka menunjukkan konstanta dielektrik tinggi (κ), diprediksi stabil secara termodinamik pada silikon dan oleh karena itu umumnya dapat memenuhi persyaratan untuk menggantikan SiO_2 sebagai lapisan isolasi dalam cmos. Secara khusus, Lu_2O_3 dan Yb_2O_3 dianggap sebagai kandidat yang menjanjikan sejak: 1. untuk kedua celah pita yang relatif lebar ini diukur pada kristal tunggal [3]; 2. offset pita konduksi besar (CBO) pada antarmuka oksida / silikon diharapkan sejak rasio stoichiometri oksigen 2: 3 logam: oksigen mempromosikan tingkat netralitas muatan rendah [4]; 3. selain itu, Lu_2O_3 memiliki keadaan oksidasi yang unik (sama dengan 3), yang menghindari stoichiometries oksida logam campuran dengan struktur elektronik yang berbeda; 4. Bagi Lu, energi tinggi intrinsik dari kulit 5d dan okupansinya yang rendah (hanya satu elektron) pada prinsipnya, membatasi kepadatan perangkat antarfisial di Lu_2O_3 [5]. Hasil eksperimental terbaru pada sifat listrik Lu_2O_3 pada Si sebagian mendukung prediksi optimis [6, 7].

liron menggunakan pengendapan lapisan atom (ALD) dipelajari dengan fokus pada komposisi unsur dan kimia mereka. Baik sampel yang ditanam maupun yang dianilkan dalam atmosfer yang berbeda dipantau menggabungkan dua teknik analitis, yaitu, spektroskopi fotoelektrik sinar-X (XPS), dan spektroskopi ion energi rendah (LEIS). Sementara XPS menyelidiki lapisan bawah permukaan sekitar 5 nm dan memberikan informasi tentang komposisi elemen dan kimia dalam lapisan, LEIS, yang menggunakan ion He +, hanya sensitif terhadap lapisan permukaan paling atas dan digunakan untuk menentukan komposisi elemen permukaan. Kombinasi dari dua teknik, mengeksploitasi baik dalam vakum situ atau anil O_2 , atau ex situ anil termal cepat di N_2 , memungkinkan karakterisasi terperinci dari elemental versus evolusi struktur kimia Lu dan Yb oksida, dan Lu silikat pada Si. Jalur reaksi yang ditemukan terjadi di lingkungan anil yang berbeda memberikan dasar eksperimental yang diperlukan untuk lebih memahami termodinamika sistem Lu_2O_3/Si dan Yb_2O_3/Si . Secara khusus, pemahaman tentang pembentukan lapisan antarfisial RE oksida/Si dan evolusi pada perlakuan panas di berbagai atmosfer sangat penting, karena stabilitas lapisan antarfisial adalah salah satu kriteria yang pada akhirnya mendefinisikan penerapan bahan dielektrik dalam perangkat. Untuk secara langsung menilai pembentukan dan evolusi lapisan antarfisial RE oksida/Si dengan XPS, dan untuk menghindari efek merugikan dari etsa Ar + pada komposisi kimia antarfisial [8], lapisan ultrathin Lu dan Yb oksida ditanam menggunakan ALD pada Si(100), dan ditandai dengan XPS (komposisi elemen/kimia dalam lapisan) dan LEIS (komposisi elemen permukaan).

Baru-baru ini, Ge telah kembali muncul sebagai bahan pilihan yang mungkin untuk saluran mobilitas tinggi dalam aplikasi CMOS di masa depan. Oleh karena itu, juga formasi lapisan antarmuka $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Ge}(100)$ dicirikan dan dibandingkan dengan sistem $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}$.

Data eksperimental yang diperoleh memungkinkan untuk menyimpulkan secara preliminaris tentang penerapan senyawa berbasis RE tertentu sebagai kandidat untuk mikroelektronik.

9.2 Eksperimental

Karya ini menyelidiki Lu dan Yb oksida, dan lu silikat film tumbuh menggunakan ALD, teknik yang digunakan dalam mikroelektronik karena kehalusan, kesesuaian, dan karakteristik listrik yang baik dari film yang disimpan. Senyawa organometalik $\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]_2\text{LuCl}\}_2$ [9] dan $\text{Lu}(\text{iPrO})_3$ digunakan sebagai prekursor untuk Lu, bersama dengan H_2O dan O_3 sebagai sumber oksigen ($\text{Me} = \text{CH}_3$). Di sisi lain, $\text{Yb}(\text{Cp})_3$ dan $\text{Yb}(\text{thd})_3$ digunakan sebagai prekursor untuk Yb dikombinasikan dengan masing-masing H_2O dan O_3 yang pertama, dan dengan hanya O_3 untuk yang terakhir ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, dan $\text{thd} = \text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$). Film-film tersebut disimpan dalam reaktor ALD F-120 ASM-Microchemistry pada wafer $\text{Si}(100)$ dan $\text{Ge}(100)$. Beberapa sampel juga menjadi sasaran pengolahan termal cepat (RTP) pasca-deposisi di N_2 selama 60 d hingga $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Parameter pertumbuhan sampel yang digunakan dalam karya ini tercantum dalam Tabel 1.

Tabel 1. Parameter pertumbuhan ALD untuk sampel yang digunakan dalam pekerjaan ini

Precursor combination	Growth temperature (°C)	RE source temperature (°C)
$\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_2\text{LuCl}]_2 \text{ and H}_2\text{O}$	360	195
$\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)_2\text{LuCl}]_2 \text{ and O}_3$	360	195
$\text{Lu}(\text{iPrO})_3 \text{ and H}_2\text{O}$	330	185
$\text{Lu}(\text{iPrO})_3 \text{ and O}_3$	310	180
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Lu} + \text{H}_2\text{O}$	380	150
$\text{Yb}(\text{Cp})_3 \text{ and H}_2\text{O}$	360	100
$\text{Yb}(\text{Cp})_3 \text{ and O}_3$	360	100
$\text{Yb}(\text{thd})_3 \text{ and O}_3$	360	100

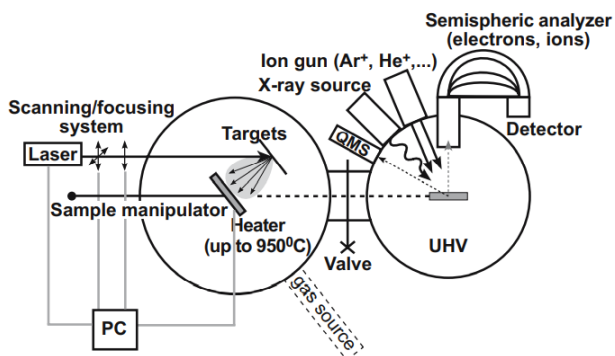
Untuk analisis XPS, spektrometer elektron XSAM-800 (Kratos) digunakan menggunakan sumber Mg K α (E = 1253,6 eV) untuk menggerakkan fotoelektron. Resolusi energi diukur menjadi $\Delta E = 0,9$ eV (Au 4f). Pasnya spektra dilakukan dengan mengatur garis sebagai kombinasi bentuk Gaussian dan Lorentzian memanfaatkan software Origin 6.0.

Dalam anil situ hingga T = 950 °C dilakukan baik dalam vakum ultra-tinggi (UHV) (P = 10⁻⁹ Torr), atau di atmosfer O₂ (P_{O₂} = 10⁻⁶ hingga 10⁻² Torr) di ruang persiapan spektrometer, menggunakan transmisi arus listrik yang dikalibrasi langsung melalui substrat Si yang dipasang pada pemegang untuk kontrol panas. Pemrosesan termal cepat di N₂ dilakukan ex situ di T = 950 °C, selama 60 s. Untuk kalibrasi situ XPS, Au pada beberapa ketebalan monolayer dalam beberapa kasus disimpan di atas lapisan RE oksida menggunakan modul pengendalian laser berdenyut (PLD) yang dipasang di ruang persiapan spektrometer (E_{BAu4f7/2} = 84,0 eV). Untuk menyelidiki kemungkinan efek dari teknik pertumbuhan tertentu (ALD)

pada transformasi kimia terutama dalam film Yb_2O_3 , lapisan oksida serupa ditanam pada Si menggunakan PLD. Dalam hal ini, lapisan Yb logam dimusykat dalam atmosfer O_2 ($P_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ Torr), dan dianalisis lebih lanjut di situ.

Sinar ion Ar^+ pada energi $E = 2,5$ insiden keV pada 55° sehubungan dengan sampel normal digunakan untuk etsa lapisan permukaan film tipis oksida.

Untuk analisis LEIS, sinar He^+ digunakan sebagai gantinya, dengan energi insiden di rentang $E_0 = 100 - 1000$ eV. Ion yang di-backscattered pada $\theta = 125^\circ$ dianalisis dengan penganalisis hemisfer yang sama dari spektrometer elektron beralih ke polaritas yang berlawanan. Karena tampaknya penting untuk mengkalibrasi posisi puncak dalam spektra LEIS secara akurat, pengukuran tambahan diambil untuk mengatur energi ion insiden dalam akurasi 1 eV. Representasi skematik dari pengaturan PLD-XPS-LEIS yang digunakan dalam pekerjaan ini diberikan dalam Gbr.



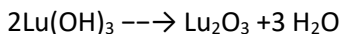
Gbr. 1. Skema penyiapan PLD-XPS-LEIS

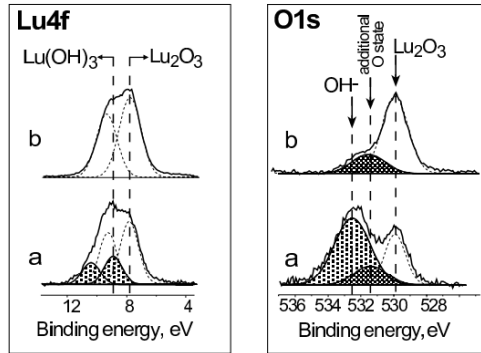
9.3 Hasil dan Diskusi

Lu₂O₃

Spektra photoemission tingkat inti Lu 4f dan O 1s diambil dari permukaan lapisan Lu₂O₃ setebal 30 nm yang ditanam yang disimpan dari Lu(iPrO)₃ dan O₃ ditampilkan dalam Gambar. 2a. Perhatikan bahwa film ini sebagian amorf (seperti yang diungkapkan oleh pengukuran difraksi sinar-X). Meskipun untuk kondisi eksperimental kami, pemisahan spin-orbit komponen di garis Lu 4f hanya diselesaikan sebagian, jelas bahwa dua ganda Lu 4f hadir dalam spektrum. Keberadaan lebih dari satu komponen dalam spektrum O 1s juga terbukti. Pas spektra dilakukan dengan sepasang garis ganda dan tunggal 3: 4 untuk Lu 4f dan O 1s, masing-masing. Posisi garis yang dikaitkan dengan Lu₂O₃ murni [6] dan Lu(OH)₃, biasanya ada di lapisan bawah permukaan RE oksida [10], diberikan dalam Tabel 2.

Menggunakan prosedur rutin membandingkan area puncak dari lapisan permukaan ultrathin (hidroksida) dan dari oksida curah, ketebalan lapisan hidroksida dihitung ≈ 3 nm. Bahkan, itu dihapus pada etsa Ar + ringan (Gbr. 2b). Namun, garis tambahan dalam spektrum O 1s pada energi pengikatan (BE) yang sedikit lebih rendah masih terlihat. Komponen hidroksida yang jauh lebih kecil diamati dalam spektrum O 1s untuk sampel Lu₂O₃ yang sama pada RTP (Gbr. 3a), menunjukkan bahwa hidroksida dikeluarkan dari lapisan permukaan selama kristalisasi ("densifikasi"). Fenomena ini terjadi mungkin sesuai dengan reaksi:





Gbr. 2. Garis XPS Lu 4f dan O 1s diambil dari permukaan lapisan Lu_2O_3 yang ditanam (a), dan pada etsa ion Ar^+ (b)

Meja 2. Posisi garis tingkat inti (BE) Lu 4f dan O 1s diambil dari permukaan film Lu_2O_3 yang tumbuh sebagian amorf dan pada etsa Ar + ion

	BE(O 1s) (eV)	BE(Lu 4f) (eV)	
		5/2	7/2
Lu_2O_3	529.8 (531.5)	7.9	9.3
$\text{Lu}(\text{OH})_3$	532.3	9.0	10.4

Lebih lanjut dalam anil situ dalam vakum ($T = 300\text{ }^\circ\text{C}$), dan di O_2 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ Torr, $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$) menghasilkan area puncak O 1s tambahan berkurang dan reemerging, masing-masing (Gbr. 3b,c) dalam dua kasus. Fakta bahwa fraksi negara O tambahan

dapat dimodifikasi oleh lingkungan selama anil pada T moderat menunjukkan bahwa struktur kimia Lu_2O_3 tidak cukup stabil, setidaknya di lapisan bawah permukaan. Beberapa kemungkinan dapat dipertimbangkan untuk menjelaskan asal-usul keadaan kimia O menimbulkan puncak tambahan dalam spektrum tingkat inti O 1s pada BE yang lebih tinggi.

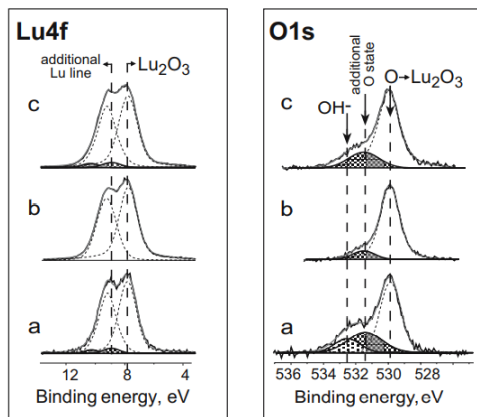
Secara khusus:

1. Kelompok OH^- , selalu hadir di lapisan bawah permukaan, tetapi yang muncul pada BE yang terasa lebih tinggi daripada yang biasanya diamati (lihat Tabel 2);
2. O terikat ke Si dalam bentuk SiO_2 , yang sering diamati pada permukaan lapisan oksida yang ditanam ALD; hipotesis ini lemah, karena keadaan O tambahan ditemukan bahkan ketika tidak ada Si yang diamati di permukaan;
3. keberadaan dua negara O yang tidak diperlukan secara kimia juga harus dikesampingkan untuk Lu_2O_3 mengkristal dalam struktur bixbyite.

Dari analisis seluruh rangkaian data eksperimental untuk lapisan Lu_2O_3 dan Yb_2O_3 amorf yang ditanam, kami menyimpulkan bahwa status O tambahan yang diamati dengan XPS dapat dikaitkan dengan oksigen superstoichiometric, yang terperangkap selama pertumbuhan ALD atau diserap setelah terpapar udara setidaknya di wilayah bawah permukaan pada kondisi keseimbangan.

Bukti tambahan untuk kesimpulan ini adalah bahwa lapisan ultrathin RE oksida pada Si sepenuhnya diubah menjadi silikat

setelah anil dalam vakum, proses yang mungkin membutuhkan oksigen tambahan (lihat di bawah).

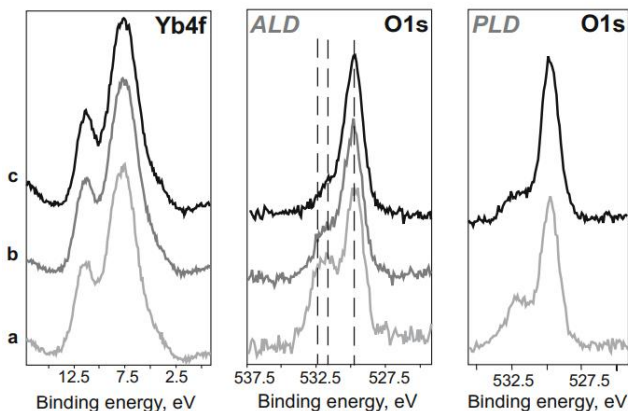


Gbr. 3. Garis XPS Lu 4f dan O 1s diambil dari permukaan lapisan Lu₂O₃ polikristalin yang ditanam (a), pada anil vakum situ (b) dan anil di O₂ (P_{O₂} = 10⁻⁶ Torr) (c)

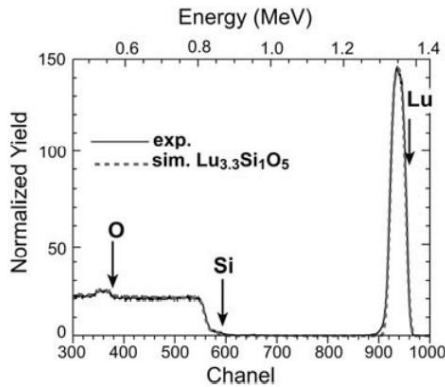
Yb₂O₃

Dalam film Yb₂O₃ yang ditanam menggunakan kombinasi prekursor Yb(Cp)₃ dan H₂O, ikatan kimia secara kualitatif sangat mirip dengan yang khas dalam film Lu₂O₃ (Gbr. 4). Untuk mengucudasi apakah keadaan O tambahan terkait dengan proses pertumbuhan ALD, lapisan Yb oksida juga ditanam untuk perbandingan dengan PLD reaktif. Film PLD disimpan pada suhu kamar dengan ablasi laser Yb di atmosfer O di P_{O₂} = 1 · 10⁻² Torr lalu dianeksasi pada T = 600 °C. Ternyata keadaan kimia oksigen dalam film Yb₂O₃ yang ditanam PLD dan

ALD, dan evolusi mereka pada perawatan panas yang berbeda, sangat mirip, terlepas dari teknik pertumbuhan. Kehadiran keadaan O tambahan, setidaknya di lapisan bawah permukaan RE oksida yang terpapar udara atmosfer, oleh karena itu harus dianggap sebagai properti bahan intrinsic.



Gbr. 4. Garis tingkat inti Yb 4f dan O 1s (ALD vs. PLD) diambil dari permukaan lapisan Yb_2O_3 yang ditanam (a), di permukaan Etsa Ar^+ (b) dan anil hingga $T = 300^\circ\text{C}$ dalam vakum (c)



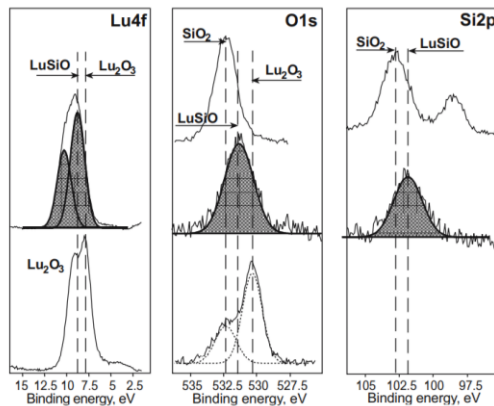
Gbr. 5. Spektrum backscattering dari film silikat Lu dengan komposisi $\text{Lu}_{3.3}\text{Si}_1\text{O}_5$

Lu Silicate Layers pada Si

Saat menggunakan $\{[\eta_5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]_2\text{LuCl}_2\}$ dan O_3 , ALD memproduksi lapisan Lu oksida dengan sejumlah besar silikon, didistribusikan secara homogen dalam hal ini. Dalam Gbr. 5a, spektrum spektrometri backscattering Rutherford (RBS) yang diukur untuk sampel $\text{Lu}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ditampilkan, di mana tiga komponen dalam lapisan yang ditanam pada rasio Lu: Si : O = 3.3 : 1 : 5 terbukti [11].

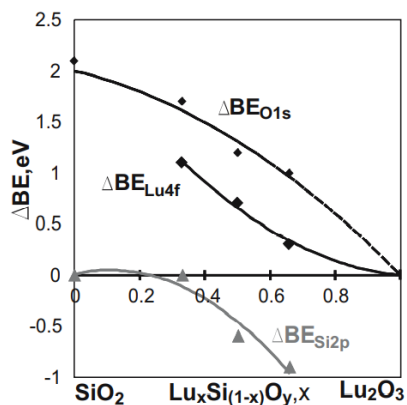
Dalam Fig. 6, tingkat inti Lu 4f, spektra Si 2p dan O 1s dari lapisan silikat dari $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Lu} + \text{H}_2\text{O}$ dibandingkan dengan SiO_2 dan Lu_2O_3 murni (semua spektra dikalibrasi dengan hati-hati dengan deposisi overlayer Au). Beberapa perbedaan terbukti dalam BE dari garis khas dalam silikat dan oksida: 1.

Lu 4f doublet di bekas senyawa ditemukan pada BE yang lebih tinggi daripada di film Lu_2O_3 , $\Delta\text{BE} \approx 1 \text{ eV}$; 2. Posisi garis O 1s dalam silikat adalah antara yang di SiO_2 dan di Lu_2O_3 , dan dapat dipasang satu, meskipun luas, garis; 3. Garis Si 2p ditemukan dalam posisi "suboksida" sehubungan dengan SiO_2 (yaitu, $\Delta\text{BE}_{\text{SiO}_2} \approx 3.1 \text{ eV}$ dari SiO untuk silikat Lu, dan $\Delta\text{BE}_{\text{SiO}_2} \approx 3,8 \text{ eV}$ dari SiO untuk SiO_2 ; perlu dicatat bahwa posisi SiO itu sendiri dapat bervariasi tergantung pada apakah itu tipe n atau p). Perbedaan-perbedaan ini, yaitu, pergeseran relatif garis XPS dari ketiga konstituen dalam silikat sehubungan dengan yang sesuai dalam oksida, garis tunggal dalam spektrum O 1s, dan garis Si 2p muncul pada BE yang lebih rendah daripada Si^{4+} , memungkinkan untuk secara tidak ambigu mengidentifikasi Lu silicates dengan XPS.



Gbr. 6. XPS Lu 4f, O1s, dan Si 2p baris diambil dari sebagian besar lapisan Silikat Lu yang ditanam ALD yang diperoleh dari $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_3\text{Lu} + \text{H}_2\text{O}$, dan dibandingkan dengan yang sesuai dari Lu_2O_3 dan SiO_2 murni

Dalam Fig. 7, BE menggeser (ΔBEs) garis Lu 4f, Si 2p, dan O 1s dalam silikat Lu yang ditanam sehubungan dengan yang ada di SiO_2 murni (ditanam oleh oksidasi termal Si) dan Lu_2O_3 diplot sebagai fungsi rasio Lu/Si yang diukur oleh XPS dalam lapisan silikat. Terbukti bahwa pergeseran BE adalah fungsi komposisi monoton, yang tidak ditentukan secara unik dalam lapisan silikat yang ditanam. Memang diketahui bahwa lapisan silikat RE selalu amorf, tampaknya karena penghalang tinggi untuk nukleasi fase kristal [12], yang dapat mencegah juga pembentukan stoichiometry fase tertentu. Menariknya, tidak seperti film RE oksida, pembentukan hidroksida tidak pernah diamati di lapisan permukaan silikat.



Gbr. 7. BE menggeser (ΔBEs) garis Lu 4f, Si 2p, dan O 1s di Lu silikat versus rasio Lu/Si

Untuk menyelidiki stabilitas termal lapisan silikat Lu amorf, anil vakum dari sampel $Lu_{0.75}Si_{1.0}O_3$ tebal dari $[(Me_3Si)_2N]_3Lu + H_2O$ dilakukan hingga $900\text{ }^\circ C$ dalam kekosongan dan dipantau

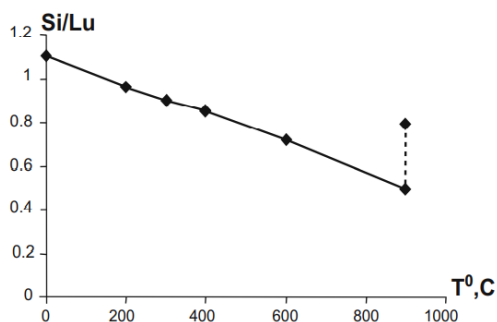
di situ dengan XPS (pemanasan terganggu pada setiap langkah anil untuk memungkinkan analisis).

makan terganggu pada setiap langkah anil untuk memungkinkan analisis). Perubahan komposisi sebagai fungsi suhu anil T dalam kekosongan yang berasal dari data XPS ditunjukkan dalam Gbr. Komposisi lapisan bawah permukaan dalam silikat Lu cukup sensitif terhadap anil vakum. Rasio Si /Lu menurun dengan T , yang menunjukkan bahwa Si desorbs dari permukaan. Data yang tersedia tidak cukup untuk menetapkan mekanisme evolusi komposisi silikat Lu yang sebenarnya, tetapi tampaknya masuk akal bahwa Si desorbs dalam bentuk SiO. Anil lebih lanjut dalam O₂ (P_{O₂} ~ 10⁻¹ Torr) sebagian mengembalikan stoichiometry awal. Fenomena ini terjadi hanya jika kita mengasumsikan Si *out diffusion* dari lapisan yang lebih dalam (pada akhirnya, dari substrat Si) ke permukaan, dan oksidasinya. Hasil ini menunjukkan bahwa Lu silikat tidak sekuat sehubungan dengan perawatan panas vakum seperti yang umumnya diharapkan dari sudut pandang termodinamis [2].

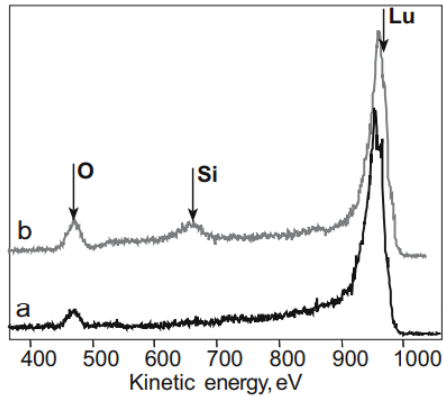
Ultrathin Lu₂O₃ dan Yb₂O₃ Layers pada Si(100)

Lapisan oksida ultrathin yang ditanam pada substrat Si kristal tunggal sangat menarik karena mereka adalah tes akhir untuk kemampuan teknik pertumbuhan untuk membuat tumpukan yang cocok untuk, misalnya, teknologi CMOS. Di sisi lain, ketika ketebalan lapisan oksida adalah $\leq \sim 5$ nm, lapisan antarmuka dengan substrat dapat langsung diselidiki dan ditandai dengan XPS, untuk film yang ditanam dan dianeksasi. Lapisan Lu₂O₃, tebal 3 nm dari pengukuran RBS, ditanam dari $\{[\eta_5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]_2\text{LuCl}\}_2$ dan H₂O pada Si(100). Analisis LEIS

dilakukan dengan pemanasan ringan ($T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$) dalam ruang hampa untuk menentukan komposisi elemen permukaan. Spektrum yang diambil di $E_0^{\text{He}^+} = 1\text{ keV}$ untuk sampel yang ditanam ditunjukkan dalam Gbr. Fakta bahwa satu-satunya puncak yang diamati adalah yang sesuai dengan Lu dan O, sementara yang sesuai dengan Si tidak terlihat, memungkinkan untuk menyimpulkan bahwa lapisan Lu_2O_3 berkesinambungan [13]. Setelah RTP di N_2 hingga $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, Si muncul dalam spektrum LEIS, baik karena butiran kristal Lu_2O_3 yang kasar di permukaan dan membuka permukaan substrat Si, atau karena pembentukan silikat Lu.



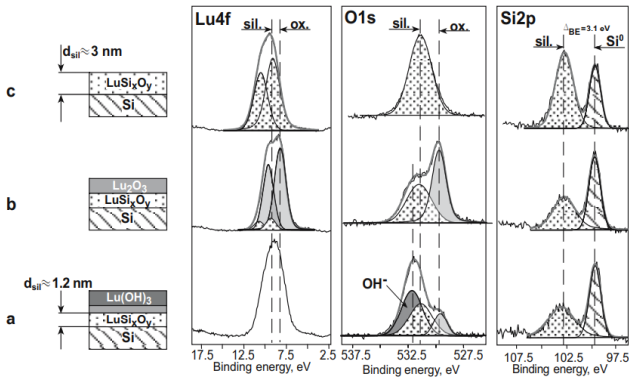
Gbr. 8. Perubahan komposisi dalam silikat Lu (awalnya $\text{Lu}_{0.75}\text{Si}_2\text{O}_3$) setelah anil vakum



Gbr. 9. Spektrum LEIS ($E_0^{\text{He}^+} = 1 \text{ keV}$) diambil dari permukaan: (a) sebagaimana tumbuh ultrathin Lu_2O_3 pada $\text{Si}(100)$

XPS digunakan untuk menilai lapisan antarmuka $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ untuk sampel yang ditumbuhkan, dan untuk memantau evolusinya selama perawatan panas di O_2 dan vakum. Inti level Lu 4f, Si 2p, dan O 1s spectra diambil pada tahap yang berbeda disajikan dalam Gbr. Garis O 1s untuk lapisan Lu_2O_3 *ultrathin* yang ditanam pada $\text{Si}(100)$ hanya dapat dipasang dengan tiga garis, yaitu Lu hidroksida, Lu_2O_3 murni, dan Lu silikat (Si 2p, Gbr. 10a). Garis Si 2p adalah kombinasi dari puncak yang berasal dari substrat Si, dan satu lagi yang terletak di wilayah "suboksida" ($\Delta\text{BE} = 3,1 \text{ eV}$ dari puncak SiO , dibandingkan dengan $\Delta\text{BE} = 3,8 \text{ eV}$ untuk SiO_2), menunjukkan adanya silikat di lapisan. (Garis Lu 4f untuk sampel yang ditanam tidak dipasang karena, pada resolusi yang digunakan, sulit untuk mendapatkan kecocokan unik dengan beberapa ganda). Oleh karena itu masuk akal untuk menyimpulkan bahwa:

1. lapisan $\text{Lu}(\text{OH})_3$ tebal sekitar 2 – 3 nm hadir di permukaan;
2. lapisan silikat terbentuk di lapisan antarfase $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ selama pengendapan atau setelah terpapar atmosfer. Ketebalannya, dihitung dari daerah puncak SiO versus Si^{0+} relatif, $\sim 1,2$ nm.

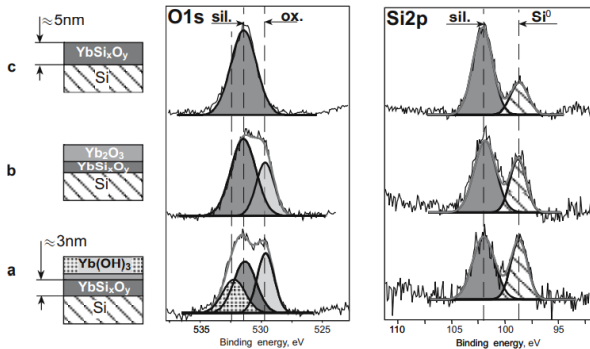


Gbr. 10. Lu 4f, O1s dan Si 2p core level lines diambil dari permukaan ALD-grown 3 nm tebal Lu_2O_3 pada $\text{Si}(100)$ (MDM284): (a) as-g

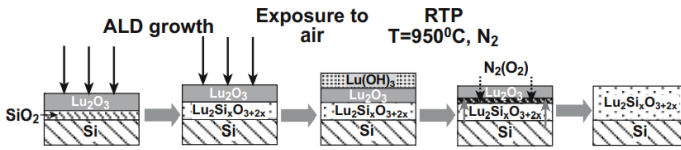
Setelah anil vakum di $T = 300$ °C, lapisan $\text{Lu}(\text{OH})_3$ menghilang, sesuai dengan pengamatan sebelumnya pada film Lu_2O_3 yang lebih tebal, dan spektra terdiri dari dua komponen, satu sesuai dengan Lu_2O_3 dan yang lainnya ke $\text{Lu}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ (Gbr. 10b). Setelah RTP di $T = 950$ °C, garis Lu 4f, Si 2p dan O 1s XPS secara konsisten menunjuk ke arah silikat sebagai satu-satunya komponen dalam spektra (Gbr. 10c). Komposisi silikat, diperkirakan dengan membandingkan area puncak Si 2p dan Lu 4f relatif dengan yang ada di SiO_2 dan Lu_2O_3 murni, dan

dengan mempertimbangkan faktor sensitivitas untuk elemen, adalah $\text{Lu}_2\text{Si}_x\text{O}_{3+2x}$, $1,2 < x < 1,5$.

Untuk sistem $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ yang didepositkan dari $\text{Yb}(\text{thd})_3$ dan O_3 , gambar keseluruhan secara kualitatif sangat mirip dengan yang ditentukan untuk sistem $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ (Gbr. 11). Satu-satunya perbedaan adalah bahwa lapisan silikat Yb yang terbentuk pada antarmuka $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{Si}$ lebih tebal ($d_{\text{YbSiO}} \approx 3$ nm) daripada yang sesuai di antarmuka $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}$ ($d_{\text{LuSiO}} \approx 1,2$ nm). Perbedaan ini terutama disebabkan oleh penggunaan O_3 sebagai sumber oksigen dalam kasus film Yb_2O_3 , seperti yang ditunjukkan untuk sistem oksida yang disimpan ALD lainnya [14].



Gbr. 11. Yb 4f, O1s dan Si 2p core level lines diambil dari permukaan ALD tumbuh 3 nm tebal Yb_2O_3 pada $\text{Si}(100)$ dari $\text{Yb}(\text{thd})_3$ dan O_3 : (a) sebagai tumbuh, (b) pada anil vakum hingga 300°C ; (c) pada RTP dalam N_2 T = 950°C



Gbr. 12. Pembentukan antarmuka dan evolusi untuk lapisan Lu_2O_3 ultrathin ALD yang ditanam di $\text{Si}(100)$

Oleh karena itu, menurut pengamatan eksperimental kami, $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{Si}(100)$ ($\text{RE} = \text{Lu}, \text{Yb}$) pembentukan lapisan antarmuka dan evolusi setelah anil di lingkungan yang berbeda dapat diringkas sebagai berikut (untuk kejelasan, kami mempertimbangkan sistem $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Si}$, Gbr. 12):

1. beberapa monolayer tebal silikat lapisan interfacial mungkin terbentuk selama tahap awal pertumbuhan Lu_2O_3 pada oksida kimia (SiO_2) dihentikan Permukaan Si ;
2. setelah terpapar udara, lapisan Lu_2O_3 ultrathin yang ditanam sebagian besar diubah menjadi lapisan $\text{Lu}(\text{OH})_3$ karena Lu_2O_3 amorf dikenal sangat hidroskopis;
3. Lapisan $\text{Lu}(\text{OH})_3$ dapat diubah kembali ke oksida dengan menyedot debu hingga 300°C ;
4. anil pada suhu yang lebih tinggi mengubah seluruh lapisan Lu_2O_3 menjadi lapisan silikat Lu (jika oksigen ada dalam lingkungan anil).

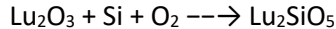
Transformasi yang diamati secara eksperimental didukung oleh pertimbangan termodinamika. Secara khusus, kekuatan pendorong untuk pembentukan silikat ada jika Lu_2O_3

bersentuhan dengan $\text{SiO}_2(\text{Lu}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Lu}_2\text{SiO}_5)$ [12]. Bahkan, menggunakan data termodinamika massal Marsella et al. [15], dan dengan asumsi nilai ΔH untuk Lu silikat sama dengan yang untuk Y dan La silikat, satu diperoleh:

$$\Delta H_{\text{Lu}_2\text{O}_3} (-20.18 \text{ eV}) + \Delta H_{\text{SiO}_2} (-8.2 \text{ eV}) > \Delta H_{\text{Lu}_2\text{SiO}_5} (-35 \text{ eV}),$$

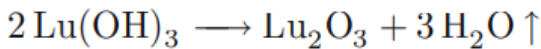
yang juga konsisten dengan jalur reaksi yang diberikan oleh Stemmer [12].

Formasi silikat pada lapisan antarfacial antara film RE oksida dan Si secara eksperimental ditampilkan [6]. Juga ditunjukkan [12] bahwa fenomena ini kemungkinan karena kelebihan oksigen yang dimasukkan ke dalam lapisan oksida selama pertumbuhan, atau oksigen di atmosfer anil. Memang, reaksinya:

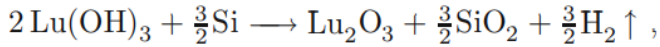


di mana O_2 berasal dari lingkungan dan melewati lapisan oksida untuk bereaksi dengan Si yang mendasarinya, juga menguntungkan dari sudut pandang termodinal [$\Delta H_{\text{Lu}_2\text{O}_3} (-20.2 \text{ eV}) > \Delta H_{\text{Lu}_2\text{SiO}_5} (-35 \text{ eV})$] [15]. Pengamatan kami terhadap keadaan O tambahan, dikaitkan dengan oksigen "superstoichiometric" dalam lapisan oksida yang ditanam pada kondisi keseimbangan, mendukung model ini.

Akhirnya, karena spesies hidroksida ditemukan menjadi yang mendominasi untuk lapisan "oksida" ultrathin, reaksi berikut disarankan untuk terjadi:



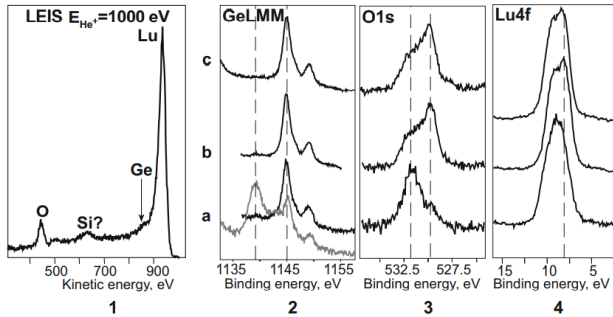
Jalur alternatifnya adalah [12]:



dan produk akhirnya akan diubah menjadi silikat.

Ultrathin Lu₂O₃ pada Ge(100)

Spektra LEIS yang diambil dengan ion He⁺ di E₀ = 1 keV untuk film Ultrathin Lu₂O₃ pada Ge(100) dari {[η₅-C₅H₄(SiMe₃)]₂LuCl₂} dan H₂O ditampilkan dalam Gambar 13, bagian 1. Reflektivitas sinar-X (XRR) dan RBS mengungkapkan ketebalan ~ 3 nm. Tidak ada sinyal Ge yang terdeteksi dalam spektra LEIS, menunjukkan bahwa lapisan Lu₂O₃ berkesinambungan [13]. Beberapa Si, mungkin dirilis dari prekursor Lu, ditemukan di permukaan film. Garis Lu 4f, O1s XPS, dan GeL₃M₄₅M₄₅ Auger untuk film tipis Lu oksida yang ditanam dan dianil ditampilkan di Gambar. 13, bagian 2–4. Garis GeL₃M₄₅M₄₅ Auger adalah yang terkuat dalam spektrum emisi dan sensitif terhadap keadaan kimia Ge. Garis Ge L₃M₄₅M₄₅ untuk GeO alami juga ditunjukkan untuk perbandingan.



Gbr. 13. Data LEIS/XPS yang diambil untuk film tipis Ultrathin Lu_2O_3 pada $\text{Ge}(100)$ $\{[\eta_5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{SiMe}_3)]_2\text{LuCl}\}_2$ dan H_2O : (1) spektrum LEIS pada permukaan sampel yang ditanam; (2)-(4) Ge $\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$, O1s, Lu 4f baris untuk a) sebagai sampel yang ditanam; b) setelah menyedot debu hingga 500°C ; c) setelah anil di O_2 , $T = 500^\circ\text{C}$ (Ge LMM garis abu-abu adalah spektrum untuk permukaan Ge teroksidasi)

Spektra XPS mengungkapkan bahwa: 1. Adapun film-film di Si, ultrathin "oksida" yang tumbuh sebagian besar adalah hidroksida; 2. tidak ada Ge teroksidasi yang ditemukan di antarmuka setelah pertumbuhan (bandingkan garis Ge $\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ dari film dan untuk Ge teroksidasi); 3. Antarmuka $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ tidak berubah setelah mencaplok hingga 500°C baik dalam vakum maupun di O_2 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-6}$ Torr).

Fakta bahwa tidak ada Ge oksida yang terbentuk di antarmuka tidak mengherankan, karena GeO tidak stabil. Lebih penting lagi, tidak seperti dalam kasus pertumbuhan pada Si, lapisan Lu_2O_3 murni ultrathin berkelanjutan dapat dibentuk pada Ge setelah kristalisasi ("densifikasi") selama anil sedang, tanpa

tanda-tanda reaksi antarfisial. Pembentukan antarmuka yang tajam dan stabil membuat sistem $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ menjanjikan pertimbangan lebih lanjut dalam aplikasi CMOS di masa depan.

9.4 Ringkasan

Oksida biner logam tanah langka adalah kelas bahan yang dipertimbangkan untuk dielektrik gerbang alternatif untuk CMOS berbasis Si. Meskipun sifat listrik dan antarmuka mereka dengan semikonduktor diprediksi cocok, tipis Lu_2O_3 dan Yb_2O_3 film sampai saat ini agak kurang diselidiki perwakilan dari oksida rare earth. Oleh karena itu, film Lu_2O_3 dan Yb_2O_3 yang ditanam di ALD, dan Lu diteliti dengan kombinasi XPS/LEIS, yang ternyata menjadi alat yang berguna untuk mencirikan film RE oksida dan antarmukanya dengan Si dan Ge. Ditemukan bahwa, untuk semua RE oksida, baik Lu_2O_3 dan Yb_2O_3 sangat hidroskopis, tetapi kemampuan untuk menyerap air tergantung pada kristalinitas permukaan film. Keadaan O tambahan diamati di lapisan bawah permukaan, jumlahnya tergantung pada perawatan sampel, yang membawa kita untuk menyimpulkan itu terikat secara longgar dan dapat dikaitkan dengan O superstoikiometrik dalam oksida. Berbagai silikat Lu amorf dapat ditanam menggunakan ALD. Dalam hal ini, stoichiometry tergantung pada parameter pertumbuhan serta pada perawatan panas pasca-deposisi. Stoichiometri di wilayah bawah permukaan tergantung pada suhu dan lingkungan anil, dan, khususnya, anil vakum dapat mempengaruhi komposisi Si. Lapisan Ultrathin Lu_2O_3 dan Yb_2O_3 yang ditanam di Si termasuk \sim hidroksida 3 nm di permukaan, dan 1,2 nm (3 nm) silikat pada antarmuka dengan Si. Anil tumpukan ultrathin ini menghilangkan hidroksida,

tetapi mengubah oksida menjadi lapisan silikat homogen selama anil di O_2 . Pengamatan terakhir memungkinkan kita untuk menyimpulkan bahwa, dalam perjanjian dengan prediksi teoritis dan dengan perilaku yang diamati secara eksperimental dari RE oksida lainnya, ketika tidak ada cara untuk menghambat penetrasi oksigen ke dalam film, lapisan Lu_2O_3 dan Yb_2O_3 tidak stabil secara termodinamis dalam kontak dengan Si. Namun, silikat yang sesuai terbentuk setelah anil oksida di atmosfer O_2 dan/atau N_2 stabil. Oleh karena itu, Lu atau Yb silikat bisa menjadi pilihan untuk aplikasi mikroelektronik. Akhirnya, menariknya tidak ada lapisan antarfacial yang terungkap pada antarmuka dalam sistem $Lu_2O_3/Ge(100)$.

Daftar Pustaka

- [1] G. D. Wilk, R. M. Wallace, J. M. Anthony: High- κ gate dielectrics: Current status and materials properties, *J. Appl. Phys.* 89, 5243 (2001)
- [2] D. G. Schlom, J. H. Haeni: A thermodynamic approach to selecting alternative gate dielectrics, *MRS Bull.* 27, 198 (2002)
- [3] A. V. Prokofiev, A. I. Shelyakh, B. T. Melekh: Periodicity in the band gap variation of Ln_2X_3 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) in the lanthanide series, *J. All. Comp.* 242, 41 (1996)
- [4] J. Robertson: Band offsets of wide-band-gap oxides and implications for future electronic devices, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 1785 (2000)
- [5] G. Lucovsky, Y. Zhang, G. B. Rayner, G. Appel, H. Ade, J. L. Whitten: Electronic structure of high-k transition metal oxides and their silicate and aluminate alloys, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 1739 (2002)
- [6] G. Scarel, E. Bonera, C. Wiemer, G. Tallarida, S. Spiga, M. Fanciulli, I. L. Fedushkin, H. Schumann, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich: Atomic layer deposition of Lu_2O_3 , *Appl. Phys. Lett.* 85, 630 (2004)
- [7] S. Ohmi, M. Takeda, H. Ishiwara, H. Iwai: Electrical characteristics for Lu_2O_3 thin films fabricated by e-beam deposition method, *J. Electrochem. Soc.* 151, G279 (2004)

- [8] Y. Lebedinskii, A. Zenkevich: Silicide formation at HfO₂/Si and ZrO₂/Si interfaces induced by Ar⁺ ion bombardment, *J. Vac. Sci. Technol. A* 22, 2261 (2004)
- [9] H. Schumann, I. L. Fedushkin, M. Hummert, G. Scarel, E. Bonera, M. Fanciulli: Crystal and molecular structure of [(η -5-C₅H₄SiMe₃)₂LuCl]₂ – suitable precursor for Lu₂O₃ films, *Z. Naturforsch.* 59b, 1035 (2004)
- [10] J. P. Espinos, A. R. Gonzalez-Elipe, J. A. Odriozola: XPS study of lutetium oxide samples with different hydration / carbonation degrees as a function of the preparation method, *Appl. Surf. Sci.* 29, 40 (1987)
- [11] S. Elliott, G. Scarel, C. Wiemer, M. Fanciulli, Y. Lebedinskii, A. Zenkevich, I. L. Fedushkin: Precursor combinations for ALD of rare earth oxides and silicates – A quantum chemical and x-ray study, *Electrochem. Soc. Proc.* 2005- 09, 605 (2005)
- [12] S. Stemmer: Thermodynamic considerations in the stability of binary oxides for alternative gate dielectrics in complementary metal-oxide-semiconductors, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 791 (2004)
- [13] R. L. Puurunen, W. Vandervorst: Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model, *J. Appl. Phys.* 96, 7686 (2004)
- [14] S. Spiga, C. Wiemer, G. Tallarida, G. Scarel, S. Ferrari, G. Seguini, M. Fanciulli: Effects of the oxygen precursors on the electrical and structural properties of HfO₂ films grown by atomic layer deposition on Ge, *Appl. Phys. Lett.* 87, 112904 (2005)

Tentang Penulis

Fitria Hidayanti menyelesaikan pendidikan Kimia dari Institut Teknologi Bandung (2002), Magister Material Science dari Universitas Indonesia (2006). Saat ini sedang menyelesaikan Studi Doktorat sejak tahun 2018 di Teknik Metalurgi dan Material, Universitas Indonesia. Sejak tahun 2009, menekuni bidang Teknik Fisika di Universitas Nasional, Jakarta.

ISBN 978-623-7376-61-3



9

786237

376613